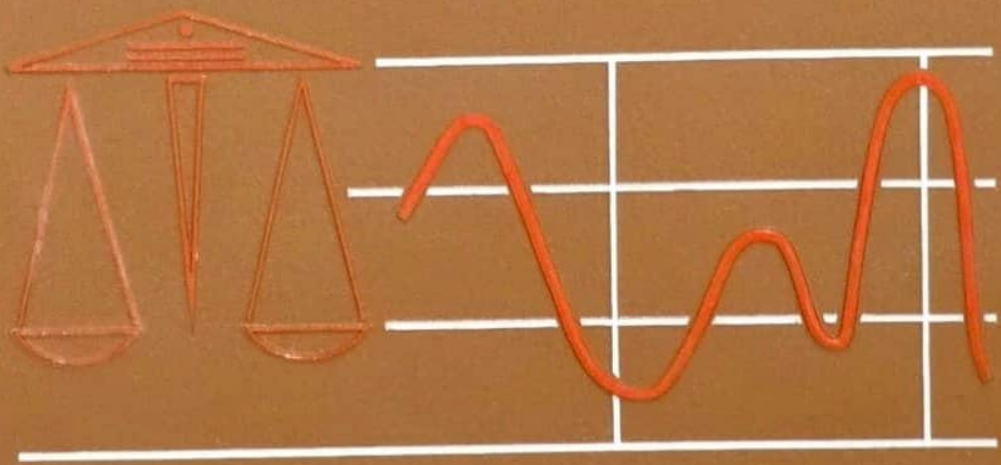
ANALYTIKUM



Analytikum

Methoden der analytischen Chemie
und ihre theoretischen Grundlagen

Von einem Autorenkollektiv
Mit 210 Bildern und 117 Tabellen

8., unveränderte Auflage

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig

Als Lehrbuch für die Ausbildung an Universitäten und Hochschulen der DDR anerkannt.
Berlin, Dezember 1986 Minister für Hoch- und Fachschulwesen

Analytikum: Methoden d. analyt. Chemie u. ihre theoret. Grundlagen / von e. Autorenkoll. [Federführ. Autoren: K. Doerffel; R. Geyer]. – 8., unveränd. Aufl. – Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffind., 1990. – 616 S.: mit 210 Bild. u. 117 Tab.
NE: Doerffel, Klaus [Mitarb.]

Federführende Autoren: K. Doerffel, R. Geyer

Autorenkollektiv:
B. Adler – D. Beyer – J. Birkhahn – H. D. Bormann (†) – R. Bormann – J. Brunn – K. Dathe – K. E. Döring – W. Gliem – H. Göhler – K. G. Häusler – J. Henze – W. Herrmann – W. Heink – W. Höbold – K. Holland-Letz – D. Kirsch – R. Kober – H. Koch – M. May (†) – K. Nebel – U. Rotermund – J. Peker – J. Seidlitz – S. Stevenz – W. Syring – C. Walther – R. Wegwart – M. Zielinsky

Überarbeitung der einzelnen Abschnitte:
K. Doerffel (1.) – R. Geyer, W. Herrmann, J. Seidlitz (2.) – H. D. Bormann (†), K. G. Häusler, J. Henze, K. Nebel (3.) – B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, K. Holland-Letz, D. Kirsch, M. May, C. Walther (4.) – M. May (†), C. Walther (5.) – H. Koch (6.) – R. Bormann, K. E. Döring, H. Göhler, J. Peker (7.) – B. Adler, K. Dathe, K. Doerffel (8.) – W. Heink, R. Kober (9.) – K. Doerffel (10.) – S. Stevenz (Sachwörterverzeichnis)

ISBN 3-342-00191-7

8., unveränderte Auflage
© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971
Unveränderte Auflage: © VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
VLN 152-915/30/90
Printed in the German Democratic Republic
Satz: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig,
Betrieb der ausgezeichneten Qualitätsarbeit, III/18/97
Druck: VEB Druckerei „Thomas Müntzer" Bad Langensalza
Graphische Gestaltung: Horst Erich Wolter
Einband: Nach einem Entwurf von Wolfgang Syring
Lektor: Dipl.-Chem. Marion Hörhold
Redaktionsschluß: 30. 4. 1986
LSV 1234
Bestell-Nr.: 542008 4
04800

Vorwort

Die analytische Chemie ist eine methodenorientierte Wissenschaft; sie liefert dem Wissenschaftler Auskunft über neuartige Verbindungen, dem Techniker gibt sie Hinweise über die richtige Führung seines Prozesses, und dem Ökonomen liefert sie Unterlagen zur Qualitätsbewertung. In den vergangenen 60 Jahren hat die analytische Chemie eine stürmische Entwicklung durchlaufen, die noch immer anhält. Zu den seit langem benutzten chemischen Methoden traten physikalisch-chemische und physikalische Verfahren. Jedes dieser neuen Verfahren liefert eine ihm arteigene neue Information, ohne daß es die älteren Methoden vollgültig zu ersetzen vermochte. Die Entwicklung der analytischen Chemie hat zu einer Vielfalt von Methoden und Varianten geführt, deren Einsatzmöglichkeit nur aus der Kenntnis physikalisch-chemischer Grundlagen und meßtechnischer allgemeiner Gesetzmäßigkeiten erfaßt werden kann. Zum Verständnis des Gebietes der analytischen Chemie sind deshalb heute mehr denn je theoretische Grundkenntnisse nötig.

Aus diesen Forderungen heraus haben wir versucht, unser Fachgebiet zu sehen und darzustellen. Wir haben bewußt Wert auf die theoretischen Grundlagen gelegt, da diese die Ausgangsbasis für alle wissenschaftliche analytisch-chemische Arbeit darstellen. Bei der Stoffauswahl mußte notwendigerweise eine Beschränkung erfolgen; durch zahlreiche Literaturhinweise hoffen wir, Anregung zu eigener Arbeit gegeben zu haben. Die 4. Auflage war in allen Abschnitten überarbeitet und z. T. völlig neu gefaßt worden. Das betraf insbesondere die Darstellung der Trennmethoden, die analytischen Problemstellungen und die Auswertung von Analysenergebnissen sowie die Einsatzmöglichkeiten der Elektronik. Neu aufgenommen wurden Abschnitte zur ^{13}C-NMR-Spektroskopie, zu Beugungsmethoden (insbesondere Röntgenbeugung), zu speziellen Techniken der Voltammetrie und zum Rechnereinsatz in der Analytik. Insgesamt haben wir bei der Überarbeitung versucht, – besonders bei den ausgesprochen physikalischen Methoden – den Bezug zu stofflichen Eigenschaften hervorzuheben. Wir wollten damit zeigen, daß die Analytik trotz des Einfließens physikalischer Methoden und trotz steigender Mathematisierung und Technisierung noch immer eine Fachdisziplin der Chemie darstellt, freilich mit immer steigendem Grade an Eigenständigkeit und Eigengesetzlichkeit.

Die 4., 5. und auch die 6. Auflage haben im In- und Ausland eine gute Aufnahme gefunden und waren schnell vergriffen. Die 7. Auflage wurde nochmals kritisch durchgesehen, so daß die 8. Auflage unverändert herausgegeben werden kann, um die große Nachfrage zu decken.

An dieser Stelle möchten wir allen Fachkollegen und Studenten danken, die uns durch viele konstruktive Hinweise unterstützten. Zu danken haben wir auch dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, der auf unsere Vorschläge und Wünsche mit großer Bereitwilligkeit eingegangen ist und uns mit Ratschlägen zur Buchgestaltung jederzeit unterstützt hat. Um den Inhalt unseres Buches weiter zu verbessern, nehmen wir Hinweise mit Dank entgegen.

Das Autorenkollektiv

Inhaltsverzeichnis

1.	Grundlagen analytischer Verfahrensweisen	15
1.1.	Zum Wesen des Gebietes »Analytik«	15
1.2.	Beurteilung von Analysenverfahren und Analysenwerten	17
1.2.1.	Theoretische Grundlagen	17
1.3.	Analysenverfahren – informationsliefernde Systeme	20
1.3.1.	Auswertung der Signallage	21
1.3.2.	Auswertung der Signalintensität	22
2.	Methoden auf der Grundlage chemischer Reaktionen	32
2.1.	Theoretische Grundlagen	32
2.1.1.	Vollständigkeit der Umsetzung	32
2.1.2.	Reaktionsgeschwindigkeit	35
2.1.3.	Reaktionstypen	38
2.1.3.1.	Protolyse	39
2.1.3.2.	Redoxreaktionen	41
2.2.	Nachweismethoden (Qualitative Analyse)	43
2.3.	Gravimetrische Analyse	50
2.3.1.	Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung	50
2.3.2.	Der Niederschlag	53
2.3.3.	Phasentrennung	54
2.3.4.	Arbeitstechnik	54
2.3.5.	Die analytische Aussage	56
2.4.	Volumetrische Analyse von Lösungen	58
2.4.1.	Titrationskurven	59
2.4.2.	Indikatorsysteme	65
2.4.2.1.	Visuelle Indikation	65
2.4.2.2.	Physikalisch-chemische Indikation	70
2.4.3.	Maßanalytische Geräte	71
2.4.4.	Durchführung der Maßanalysen	73
2.4.5.	Maßanalytische Verfahren	74
2.4.5.1.	Ionenkombinationsverfahren	75
2.4.5.2.	Redox-Titrationen	79
2.5.	Volumetrische Gasanalyse	82

2.6. Enthalpiemetrische Methoden ... 85
2.7. Katalytische Methoden ... 89

3. Elektroanalytische Methoden ... 97

3.1. Theoretische Grundlagen ... 97
3.1.1. Klassifizierung und Nomenklatur ... 97
3.1.2. Galvanispannung und elektrochemische Doppelschicht 97
3.1.3. Die elektrochemische Reaktion ... 99
3.1.3.1. Das elektrochemische Gleichgewicht 99
3.1.3.2. Überspannung und Polarisation ... 100
3.1.3.3. Reversibilität und Irreversibilität einer elektrochemischen Reaktion 103
3.1.4. Ersatzschaltbild einer Meßzelle ... 105
3.1.5. Strom-Spannungskurven ... 108
3.1.6. Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen 114
3.1.7. Dielektrisches Verhalten ... 115
3.2. Voltammetrische Methoden ... 119
3.2.1. Potentiometrische Messungen ... 121
3.2.1.1. Grundlagen ... 121
3.2.1.2. Meßtechnik ... 125
3.2.1.3. Anwendungen potentiometrischer Messungen ... 127
3.2.2. Polarographie ... 131
3.2.2.1. Grundlagen ... 131
3.2.2.2. Meßtechnik ... 139
3.2.2.3. Anwendung polarographischer Messungen ... 141
3.2.3. Voltammetrie an Festelektroden mit linear ansteigender Spannung (Peak-Voltammetrie) ... 143
3.2.3.1. Grundlagen ... 143
3.2.3.2. Meßtechnik ... 145
3.2.3.3. Analytische Anwendungen ... 145
3.2.4. Voltammetrie mit Dreieckspannung (cyclische Voltammetrie) ... 147
3.2.4.1. Grundlagen ... 147
3.2.4.2. Anwendungen ... 148
3.2.5. Inverse Voltammetrie ... 148
3.2.5.1. Grundlagen ... 148
3.2.5.2. Arbeitselektroden und Meßtechnik ... 149
3.2.5.3. Analytische Anwendungen ... 149
3.2.6. Chronopotentiometrie (Voltammetrie bei konstantem Strom) ... 151
3.2.6.1. Grundlagen ... 151
3.2.6.2. Meßtechnik ... 152
3.2.6.3. Anwendung der Chronopotentiometrie ... 152
3.2.7. Voltammetrische Titrationen ... 153
3.2.7.1. Potentiostatische Polarisationstitrationen (Amperometrische Titrationen) ... 153

3.2.7.2.	Galvanostatische Polarisationstitrationen	160
3.3.	Elektrogravimetrische und coulometrische Methoden	165
3.3.1.	Elektrogravimetrie	165
3.3.1.1.	Grundlagen	165
3.3.1.2.	Elektrolytische Trennung	167
3.3.1.3.	Elektrogravimetrische Bestimmung bei kontrolliertem Potential	167
3.3.1.4.	Innere Elektrolyse	168
3.3.2.	Coulometrische Methoden	168
3.3.2.1.	Grundlagen	168
3.3.2.2.	Coulometrie bei konstantem Potential	169
3.3.2.3.	Coulometrische Titration (Coulometrie bei konstantem Strom)	171
3.4.	Polarographische Wechselstrommethoden	173
3.4.1.	Grundlagen	173
3.4.2.	Wechselstrompolarographie	175
3.4.3.	Square-wave-Polarographie	179
3.4.4.	Oscillographische Polarographie	179
3.5.	Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen	183
3.5.1.	Leitfähigkeitsmessungen	183
3.5.1.1.	Grundlagen und Meßtechnik	183
3.5.1.2.	Anwendung konduktometrischer Messungen	185
3.5.2.	Dekametrie	186
3.5.2.1.	Grundlagen und Meßtechnik	186
3.5.2.2.	Anwendung dielektrischer Messungen	188
3.6.	Betrachtungen zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit elektroanalytischer Methoden	189
4.	Angewandte Spektroskopie	198
4.1.	Theoretische Grundlagen	198
4.1.1.	Das elektromagnetische Spektrum	198
4.1.2.	Wechselwirkungsmechanismen	200
4.1.3.	Spektren und spektroskopische Methoden	203
4.2.	Atomspektroskopie	207
4.2.1.	Optische Atomspektroskopie	207
4.2.1.1.	Das optische Atomspektrum	207
4.2.1.2.	Anregungsquellen	213
4.2.1.3.	Strahlungszerlegung und -empfang	216
4.2.1.4.	Probenvorbereitung	220
4.2.1.5.	Analytische Anwendungen	222
4.2.2.	Röntgenspektroskopie	228
4.2.2.1.	Das charakteristische Röntgenspektrum	228
4.2.2.2.	Experimentelle Grundlagen	234
4.2.2.3.	Probenpräparation	238
4.2.2.4.	Analytische Anwendungen	238

4.3.	Optische Molekülspektroskopie	245
4.3.1.	Schwingungsspektren	245
4.3.1.1.	Spektren kleiner Moleküle	245
4.3.1.2.	Spektren großer Moleküle	253
4.3.2.	Elektronenspektren	259
4.3.3.	Experimentelle Grundlagen	266
4.3.3.1.	Gerät und Zubehör	266
4.3.3.2.	Probenpräparation	270
4.3.4.	Analytische Anwendungen	272
4.3.4.1.	Strukturanalyse	273
4.3.4.2.	Quantitative Analyse	278
4.4.	Magnetische Resonanzspektroskopie	285
4.4.1.	Physikalische Grundlagen und experimentelle Methoden	285
4.4.2.	Hochauflösende kernmagnetische Resonanzspektroskopie	292
4.4.2.1.	Molekülbau und Spektrum	292
4.4.2.2.	Spin-Gitter-Relaxationsmessungen	302
4.4.2.3.	Probenpräparation	303
4.4.2.4.	Anwendungen	304
4.4.3.	Elektronenresonanzspektroskopie	308
4.4.3.1.	Spektrum und Molekülbau	308
4.4.3.2.	Probenpräparation	312
4.4.3.3.	Anwendungen	313
4.5.	Massenspektroskopie	315
4.5.1.	Physikalische und chemische Grundlagen	316
4.5.2.	Experimentelle Grundlagen	327
4.5.3.	Meßtechnik	330
4.5.4.	Analytische Anwendung	332
5.	Beugungsmethoden	349
5.1.	Allgemeines zu Beugungsmethoden	349
5.2.	Röntgenbeugung	350
5.2.1.	Kristallographische Grundlagen	350
5.2.2.	Grundlagen der Röntgenbeugung	353
5.2.3.	Experimentelle Grundlagen	361
5.2.4.	Anwendungen	362
5.2.4.1.	Pulvermethoden	362
5.2.4.2.	Einkristallmethoden	368
5.3.	Elektronenbeugung	375
5.4.	Neutronenbeugung	376
5.5.	Low – Energie – Elektron – Diffraction (Leed-Technik)	377
6.	Radiometrische Analysenmethoden	379
6.1.	Grundlagen	379

6.1.1. Zerfallsgesetz ... 380
6.1.2. Arten des Kernzerfalls ... 382
6.1.3. Wechselwirkung von Kernstrahlung mit Materie 383
6.1.3.1. α-Strahlung ... 383
6.1.3.2. β-Strahlung ... 384
6.1.3.3. γ-Strahlung ... 384
6.1.4. Zum Nachweis radioaktiver Strahlung ... 386
6.2. Quantitative Methoden der chemischen Analyse unter Verwendung radioaktiver Leitisotope ... 389
6.2.1. Aktivierungsanalyse ... 389
6.2.2. Isotopenverdünnungsanalyse ... 393
6.2.3. Indikatormethoden in der analytischen Chemie ... 395
6.2.4. Radiometrische Titration ... 397
6.3. Analytische Anwendung der Kernstrahlung (Radiometrie) 400
6.3.1. Verfahren mit Teilchenstrahlung ... 400
6.3.1.1. Durchstrahlungsverfahren mit β-Teilchen ... 400
6.3.1.2. Rückstreuverfahren mit β-Teilchen ... 401
6.3.1.3. Neutronenverfahren ... 402
6.3.2. Verfahren mit Quantenstrahlungen ... 403
6.3.2.1. Durchstrahlungsverfahren mit energiereicher Quantenstrahlung ... 403
6.3.2.2. Durchstrahlungsverfahren mit Röntgenstrahlung ... 404
6.3.3. Verfahren mit Anregung von Sekundärstrahlung ... 404
6.3.4. Verfahren zur Analyse von Gasen und Dämpfen ... 405

7. Trennmethoden 409
7.1. Allgemeines ... 409
7.2. Extraktion ... 410
7.2.1. Allgemeine Grundlagen 410
7.2.2. Einfache Verteilung ... 412
7.2.3. Multiplikative Verteilung ... 413
7.2.4. Geräte und Arbeitstechnik, Anwendung ... 415
7.3. Chromatographie ... 417
7.3.1. Allgemeine Grundlagen ... 417
7.3.1.1. Systematik der chromatographischen Methoden 419
7.3.1.2. Theoretische Grundlagen der Chromatographie ... 422
7.3.1.3. Das chromatographische Milieu 425
7.3.2. Säulenchromatographie ... 431
7.3.2.1. Einfache Säulenchromatographie ... 432
7.3.2.2. Hochdruckflüssigchromatographie ... 435
7.3.3. Papierchromatographie ... 439
7.3.3.1. Experimentelles ... 440
7.3.3.2. Anwendungsmöglichkeiten ... 445
7.3.4. Dünnschichtchromatographie 445

7.3.4.1. Experimentelles ... 445
7.3.4.2. Anwendung der Dünnschichtchromatographie 448
7.3.5. Gelchromatographie ... 448
7.3.5.1. Experimentelle Grundlagen ... 449
7.3.5.2. Anwendungen ... 451
7.3.6. Gaschromatographie ... 452
7.3.6.1. Apparatives ... 452
7.3.6.2. Quantitative Auswertung ... 457
7.3.6.3. Rententionsparameter ... 458
7.3.6.4. Die stationäre Phase 459
7.3.6.5. Qualitative Analyse ... 462
7.3.6.6. Arbeitstechniken 463
7.4. Ionenaustausch ... 466
7.4.1. Struktur und Wirkungsweise von Ionenaustauschern 466
7.4.2. Austauschertypen ... 466
7.4.3. Eigenschaften 469
7.4.4. Arbeitstechnik ... 472
7.4.5. Anwendung von Ionenaustauschern ... 474
7.5. Trennungen auf der Grundlage irreversibler Nichtgleichgewichtsprozesse ... 476
7.5.1. Allgemeine Grundlagen ... 476
7.5.2. Dialyse ... 477
7.5.3. Sedimentation 478
7.5.4. Elektrophorese ... 479

8. Mathematische Methoden in der Analytik ... 486
8.1. Rechenhilfsmittel ... 486
8.2. Signalbehandlung ... 488
8.2.1. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ... 488
8.2.2. Verbesserung des Auflösungsvermögens ... 491
8.2.3. Meßwertkorrektur ... 492
8.2.4. Meßwertverdichtung ... 495
8.3. Die Behandlung von Meßergebnissen ... 496
8.3.1. Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen 496
8.3.2. Statistische Prüfverfahren ... 500
8.3.3. Zusammenhänge zwischen Meßdaten ... 508
8.3.4. Gezielte Verbesserungen von Analysenverfahren 512
8.4. Rechnergestützte Spektrenauswertung 517
8.4.1. Referenzsuchverfahren ... 518
8.4.2. Referenzfreie Verfahren 520

9. Aspekte der Automatisierung ... 524
9.1. Einführung in die elektrische und elektronische Meßtechnik 524

9.1.1.	Spannungs- und Stromversorgung	524
9.1.2.	Messung elektrischer Größen	534
9.1.3.	Verstärkung und Umformung elektrischer Signale	541
9.2.	Einführung in die Prozeßanalytik	546
9.2.1.	Technisierung und Automatisierung analytischer Verfahren	546
9.2.2.	Funktion und Aufbau prozeßanalytischer Geräte	551
9.2.3.	Tendenzen der Technisierung und Automatisierung	565
10.	Das analytische Problem	568
10.1.	Problemanalyse und systematischer Lösungsweg	568
10.1.1.	Die analytisch-chemische Aufgabenstellung	568
10.1.2.	Analysenplanung	569
10.1.3.	Das analytische-chemische Experiment und seine Bewertung	570
10.2.	Die Probe	571
10.2.1.	Probenahme	572
10.2.2.	Mechanische Probenvorbereitung	573
10.2.3.	Lösen und Aufschließen	575
10.3.	Elementanalyse	577
10.3.1.	Haupt- und Nebenbestandteile	577
10.3.2.	Spurenanalyse	585
10.3.3.	Verteilungsanalyse	580
10.4.	Strukturanalyse durch Kombination spektroskopischer Methoden	591
10.5.	Dynamische Analyse	598
	Sachwörterverzeichnis	605

Zur benutzten Symbolik

Die im folgenden benutzte Symbolik lehnt sich an IUPAC-Empfehlungen und TGL-Vorschläge an. Bei dem großen Umfang des dargestellten Gebietes ließ es sich nicht erreichen, daß einem Symbol nur eine Bedeutung zugeordnet wird. Deshalb gilt die einem Symbol zukommende Bedeutung nur innerhalb des betreffenden Abschnittes.
Gleichungen, Tabellen, Bilder und Literatur sind – entsprechend dem fachlichen Inhalt – abschnittsweise numeriert. Es wird in folgender Art verwiesen:

Hinweis auf Abschnitt: Abschn. 5.2.
Hinweis auf Literatur: [5.2.1]
Hinweis auf Bild: Bild 5.2.1
Hinweis auf Tabelle: Tab. 5.2.1
Hinweis auf Gleichung: Gl. (5.2.1)
Hinweis auf Seite: s. S. 222

Im Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der DDR sind folgende Nomenklaturrichtlinien veröffentlicht:

Regeln für die Angabe von Analysenergebnissen [Beiheft 42 (1981)]
Symbole für Gleichgewichte in Lösungen [Beiheft 43 (1981)]
Nomenklatur für die Arbeitsbereiche in der Analytik [Beiheft 44 (1981)]
Klassifizierung und Nomenklatur elektroanalytischer Methoden [Beiheft 47 (1981)]
Nomenklatur für die Chromatographie [Beiheft 48 (1981)]
Richtlinien für Veröffentlichungen über Methoden der Molekül-Absorptions-Spektralphotometrie in Lösungen im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 mm [Beiheft 49 (1981)]
Nomenklatur für die Massenspektrometrie [Beiheft 53 (1982)]
Definition und Bezeichnungsweise der Molekülkraftkonstanten [Beiheft 55 (1982)]
Richtlinien für die Wiedergabe von NMR-Daten bei Publikation in chemischen Zeitschriften [Beiheft 56 (1983)]
Nomenklatur und Spektrendarstellung in der Elektronenspektroskopie durch Anregung mit Photonen [Beiheft 62 (1983)]
Richtlinien für die Wiedergabe von Kenngrößen komplexiometrischer Indikatoren (1983)
Regeln für die Festlegung von Vorzeichen und die Darstellung elektrochemischer Daten (1983)
Die Faraday-Konstante als analytischer Standard (1983)
Empfehlungen für den Gebrauch der Begriffe »Äquivalent« und »normal« (1984)
Nomenklatur und Vereinbarungen für die Veröffentlichung mößbauerspektroskopischer Daten (1986)

1. Grundlagen analytischer Verfahrensweisen

1.1. Zum Wesen des Gebietes »Analytik«

Die analytische Chemie befaßt sich mit der Gewinnung von Informationen über die Zusammensetzung spezieller Bereiche der Materie und mit der hierzu angewandten Methodik. Besonders in den letzten Jahrzehnten hat für dieses Wissenschaftsgebiet eine stürmische Entwicklung begonnen, die auch heute noch unvermindert anhält. Die Vielfalt der Aufgabenstellungen und die Vielzahl der benutzten Methoden legen die Frage nahe, welche Wesenszüge für die Einheitlichkeit dieses Wissensgebietes bestimmend sind.

DER BEGRIFF »ANALYTIK«. Das Wesen der analytischen Chemie läßt sich aus dem allgemeinen philosophischen Begriff der Analyse verstehen. Bei dieser Denkweise wird – gedanklich oder auch experimentell – eine Ganzheit in ihre Teile zerlegt. Erscheinungen der objektiven Realität werden in ihre Elemente (im philosophischen Sinne) und in Relationen zwischen diesen Elementen zergliedert. Durch die an die Analyse anknüpfende gedankliche Synthese versucht man, das primär vorhandene Ganze zu rekonstruieren und sein Wesen zu erkennen. Diese philosophische Denkweise gilt einheitlich für alle analysierenden Wissenschaften. Sie gilt auch für alle noch so verschiedenartig anmutenden Aufgabenstellungen auf dem Gebiet der analytischen Chemie. Die Erscheinungen der objektiven Realität stellen für den Analytiker die zu untersuchenden Systeme dar. Sie umfassen Atome, Ionen, Moleküle einschließlich der Makromoleküle als Elemente. Ausdruck der vorhandenen Relationen ist die Struktur des Systems. Ein chemisches System wird durch Art und Menge seiner Elemente sowie durch seine Struktur während eines Zeitpunktes vollständig beschrieben.

Alle diese chemischen Systeme zeichnen sich durch große Mannigfaltigkeit aus. Sie können einheitliche Substanzen (z. B. ein organisches Präparat) oder Materialien aus mehreren Bestandteilen (z. B. eine Legierung) darstellen. Die Palette der möglichen Stoffe reicht von einfachen anorganischen Verbindungen bis hin zu komplizierten Naturstoffen. In einem Material aus mehreren Bestandteilen können diese in sehr unterschiedlichen Mengen ($< 10^{-8}$ % bis 100 %) enthalten sein. Aufgabe der analytischen Chemie ist es, den Aufbau eines gegebenen Systems unter Einsatz optimaler Strategien ganz oder teilweise zu erkennen [1.11, 1.12].

WESENSZÜGE DER ANALYTISCHEN CHEMIE. Durch alle noch so verschiedenartigen Aufgabenstellungen zieht sich die Frage nach Art und mengenmäßiger Zusammensetzung – Qualität und Quantität – des zu untersuchenden Systems.
Aufgabe des Analytikers ist es, das ihm übergebene Material (das chemische System) nach Qualität und Quantität in unterschiedlichem, mehr oder weniger großem Ausmaß zu charakterisieren. Je nach der speziellen Aufgabenstellung trägt die gesuchte Information verschiedenen Charakter. Unter der Qualität eines Stoffes kann in einem Falle seine chemische Elementarzusammensetzung verstanden werden, während im anderen die Verknüpfung einzelner Bausteine entscheidend sein kann. Man spricht als Aufgabenstellung im ersten Fall von qualitativer Elementaranalyse, im zweiten von qualitativer Strukturanalyse. Wird die mengenmäßige Angabe einzelner Bestandteile gefordert, so ist das eine Aufgabe der quantitativen Analyse. Diese Bestandteile können einzelne Elemente, Elementgruppierungen (funktionelle Gruppen) oder auch Gemischbestandteile sein.
Generell gewinnt die analytische Chemie ihre Informationen aus einer dem Analysenmaterial entnommenen Probe. Ihre Masse ist meist sehr klein gegenüber der vorliegenden Materialmenge. Die aus der Probe erhaltenen Informationen werden auf das gesamte Material übertragen. Das Gewinnen einer Probe, die das Analysenmaterial voll repräsentiert, ist deshalb bei allen analytischen Untersuchungen ein Problem von großer Bedeutung.
Zur Analyse der Probe steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Aufgabe des Analytikers ist es, für die spezielle Aufgabenstellung die bestmögliche Untersuchungsmethode auszuwählen [1.1]. Informationen zur Art des Materials erhält man meist aus stoffspezifischen konzentrationsunabhängigen Größen. Merkmale dieser Art können z. B. das unterschiedliche Reaktionsverhalten einzelner Stoffe oder die Lichtabsorption funktioneller Gruppen bei verschiedenen Wellenlängen sein. Unmittelbar mit der mengenmäßigen Zusammensetzung des Materials ist die Intensität der einzelnen Merkmale (z. B. Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge) verbunden.
Bei der Analyse von Gemischen müssen die einzelnen Bestandteile ermittelt werden. Spezifische Analysenverfahren erfassen im Gemisch – unabhängig von allen anderen – nur eine einzige Komponente. Selektive Analysenverfahren dagegen gestatten die wahlweise Analyse mehrerer Komponenten nebeneinander [1.2]. Die zur Analyse ausgewählte Methode muß unter Bedingungen der Fehlerminimierung eingesetzt werden. Das erhaltene Analysenergebnis ist stets durch einen Zufallsfehler belastet. Dieser muß – um Fehlaussagen zu vermeiden – beim Rückschluß vom Analysenwert auf die Probe und das Material berücksichtigt werden.
Die passende Auswahl des Analysenverfahrens – auf Grund von Stoffeigenschaften – und sein Einsatz unter optimalen Meßbedingungen (Leistungsvermögen und Grenzen) sind die wissenschaftliche Vorarbeit zur Lösung eines analytischen Problems. Wie jede andere Wissenschaft ist auch die analytische Chemie an das Experiment gebunden. Erst die sorgfältig durchgeführte Analyse löst das gestellte Problem. Charakteristisch durch alle noch so verschiedenartigen analytischen Aufgaben-

stellungen zeigt sich deshalb – heute mehr denn je – die Einheit von theoretischen Grundlagen und handwerklichem Können des Analytikers.

1.2. Beurteilung von Analysenverfahren und Analysenwerten

1.2.1. Theoretische Grundlagen

FEHLERARTEN. Alle Analysenergebnisse entstehen aus fehlerbehafteten Messungen, sie tragen deshalb ebenfalls einen Fehler. Bei der Beurteilung von Analysenergebnissen sind stets zwei Gesichtspunkte zu beachten:

1. Innerhalb welcher Grenzen ist das Ergebnis reproduzierbar, d. h., wie groß ist der aufgetretene Zufallsfehler?
2. Stimmen die Ergebnisse mit den tatsächlichen Gehalten (»wahren Werten«) überein, d. h., haben sich bei der Analyse keine systematischen Fehler bemerkbar gemacht?

Zufallsfehler sind bei allen Messungen unvermeidlich, sie machen ein Analysenergebnis unsicher. Systematische Fehler (z. B. falsche Titerstellung) beeinflussen alle Meßwerte stets im gleichen Sinne. Dabei liegt der wahre Wert außerhalb des durch den Zufallsfehler gegebenen Bereiches. Systematische Fehler machen ein Ergebnis falsch. Aufgabe des Analytikers ist es, eine quantitative Aussage über den Zufallsfehler zu geben und systematische Fehler soweit als möglich auf experimentellem Wege zu eliminieren. Die Berücksichtigung systematischer Fehler durch empirische Korrekturfaktoren stellt in jedem Falle eine – freilich manchmal nicht vermeidbare – Notlösung dar.

MITTELWERT UND STANDARDABWEICHUNG. Die sehr häufige Wiederholung einer Analyse ($n \to \infty$) führt zu einem Ensemble von Werten x_i unterschiedlicher Größe. Die Darstellung der Meßwertgröße x in Abhängigkeit von ihrer Häufigkeit führt in vielen Fällen zur GAUSS-Verteilung (Bild 1.2.1). Das Kurvenmaximum an der Stelle $x = \mu$ ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Meßwerte

$$\mu = \sum x_i / n \tag{1.2.1}$$

Bei Abwesenheit systematischer Fehler ist μ dem wahren Gehalt der Probe μ_0 gleich. Die Breite der GAUSS-Kurve kann durch den Abstand der beiden Wendepunkte $W_1 W_2$ beschrieben werden. Die Größe

$$\frac{1}{2} W_1 W_2 = \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n - 1}} \tag{1.2.2}$$

bezeichnet man als die Standardabweichung. Sie ist ein Maß für die Größe des Zufallsfehlers einer Analysenmethode. Häufig benutzt man auch den Variations-

koeffizienten

$$V_x = \sigma_x / x \tag{1.2.3}$$

als eine relative Fehlerangabe.
Liegt ein Ensemble von Mittelwerten $\bar{x}_j$ aus jeweils n_A Parallelbestimmungen vor, so gilt

$$\begin{aligned} \mu_M &= \mu \\ \sigma_M &= \sigma / \sqrt{n_A} \end{aligned} \tag{1.2.4}$$

Der Mittelwert bleibt unverändert, die Standardabweichung vermindert sich um den Faktor $1/\sqrt{n_A}$.

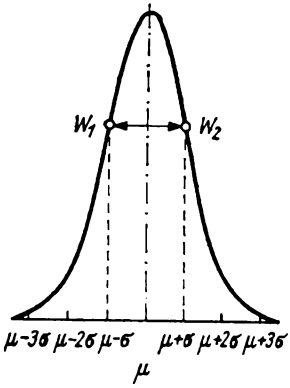


Bild 1.2.1. Geometrische Bedeutung von Mittelwert und Standardabweichung bei der GAUSS-Funktion

Bei der funktionsmäßigen Verknüpfung zweier (oder mehrerer) Meßwerte pflanzen sich ihre Fehler fort. Hierfür gelten bei den vier Grundrechenarten folgende Beziehungen:

Funktion	Fehlerfortpflanzung
$z = x + y$ $z = x - y$	$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2$
$z = x \quad y$ $z = x : y$	$\left(\frac{\sigma_z}{z}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2$

(1.2.5)

Die Teilfehler addieren sich also stets quadratisch. Bei Summen und Differenzen sind die Quadrate der Absolutfehler, bei Produkten oder Quotienten die Quadrate der Relativfehler zu addieren.

Eine Sonderstellung nehmen Analysenverfahren ein, bei denen man den gesuchten Gehalt durch Auszählen charakteristischer, diskreter Ereignisse findet (z. B. Radiometrie, Röntgenspektrometrie).

Die aus Zählvorgängen abgeleiteten Ergebnisse folgen meist einer POISSON-Verteilung. Bei ihr besteht zwischen Mittelwert μ mehrerer gezählter Ereignisse x und Standardabweichung σ die Beziehung

$$\sigma = \sqrt{\mu} \tag{1.2.6}$$

Für große Werte von x ($x > 100$) läßt sich die POISSON-Verteilung gut durch eine GAUSS-Verteilung annähern.
Zur Behandlung von Rauschvorgängen vgl. [1.11].

VERTRAUENSINTERVALL. Integration der GAUSS-Funktion liefert das GAUSSsche Fehlerintegral. Die sich bei Integration in den Grenzen $-\infty < x < +\infty$ ergebende Fläche wird gleich Eins gesetzt (Bild 1.2.2). Den Bruchteil P dieser Fläche erhält man, wenn man nur im Bereich $-u\sigma_x$ bis $+u\sigma_x$ integriert. Innerhalb dieser Grenzen liegen dann $100\,P\,\%$ der unendlich vielen Werte.

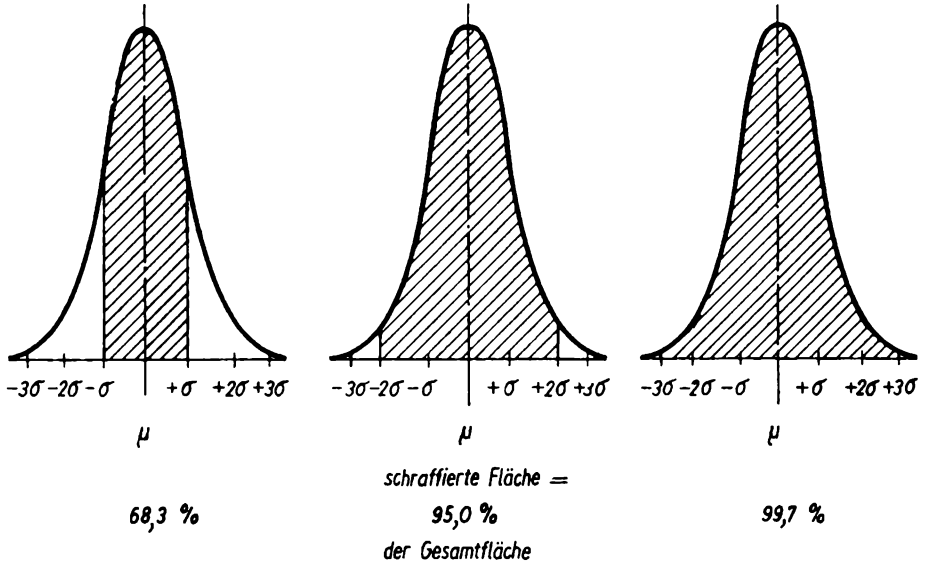


Bild 1.2.2. Integration der GAUSS-Funktion im Bereich $\mu \pm u(P)\,\sigma$

Für den einzelnen Wert stellt P gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit dafür dar, innerhalb welcher Grenzen er infolge des Zufallsfehlers vom wahren Wert μ_0 abweicht. Für einen Mittelwert $\bar{x}$ aus n_A Parallelbestimmungen gilt

$$\mu_0 - \frac{u(P)\,\sigma_x}{\sqrt{n_A}} < \bar{x} < \mu_0 + \frac{u(P)\,\sigma_x}{\sqrt{n_A}} \tag{1.2.7}$$

Der gefundene Analysenwert weicht mit der Wahrscheinlichkeit P um weniger als $\pm u(P)\,\sigma_x/\sqrt{n_A}$ vom wahren Gehalt der Probe ab. Die Größe $u(P)\,\sigma_x/\sqrt{n_A}$ wird als Vertrauensintervall bezeichnet. Man kann es als den mit der Wahrscheinlichkeit P

gültigen, zum Mittelwert $\bar{x}$ gehörigen Fehler ansehen. Die Wahrscheinlichkeit P, daß diese Fehlerangabe zutrifft, kann erhöht werden, indem man die Integrationsgrenzen $\pm u(P)\,\sigma_x$ weiter spannt (Tab. 1.2.1). Im Bereich $\pm 3\sigma_x$ erfaßt man mit $P = 0{,}997$ »fast alle« Werte. Ergebnisse, die außerhalb dieses Bereiches liegen, sieht man – z. B. als Folge eines systematischen Fehlers – meist als nicht mehr zum Ensemble mit μ und σ gehörig an.

Tabelle 1.2.1. Werte für P, $\bar{P}$ und $u(P, \bar{P})$

P	$\bar{P}$	$u(P,\bar{P})$	P	$\bar{P}$	$u(P,\bar{P})$
0,683	0,842	1,00	0,98	0,99	2,33
0,90	0,95	1,64	0,99	0,995	2,58
0,95	0,975	1,96	0,997	0,9985	3,00

Bei der Beurteilung der Qualität eines Produktes interessiert häufig nur die obere oder die untere Begrenzung des Vertrauensintervalls (z. B. darf der Gehalt an Verunreinigungen eine vorgegebene Grenze nicht überschreiten). Bei dieser einseitigen Fragestellung wird die GAUSS-Kurve im Bereich $-\infty \ldots +u(P)\,\sigma$ (bzw. $-u(P)\,\sigma \ldots +\infty$) integriert; zwischen den für ein- und zweiseitigen Fragestellungen gehörigen Wahrscheinlichkeiten $\bar{P}$ bzw. P gilt die Beziehung

$$\bar{P} = 0{,}5 + P/2 \tag{1.2.8}$$

Eine Zusammenstellung gängiger, zueinander gehöriger Werte zeigt die Tabelle 1.2.1.

1.3. Analysenverfahren – informationsliefernde Systeme

DIE INFORMATIONSKETTE. Analysenverfahren lassen sich schematisch in Form einer Informationskette darstellen (Bild 1.3.1) [1.1, 1.3]. Informationsquelle ist die Probe im Primärzustand. Nach Codierung (Lösen, geeignete Präparationen ...) und eventueller Vorumformung (z. B. Zuhilfenahme von Trennverfahren) entsteht ein analytisch verwertbares Signal (»Sendesignal«). Nach Durchlaufen des Übertragungs-

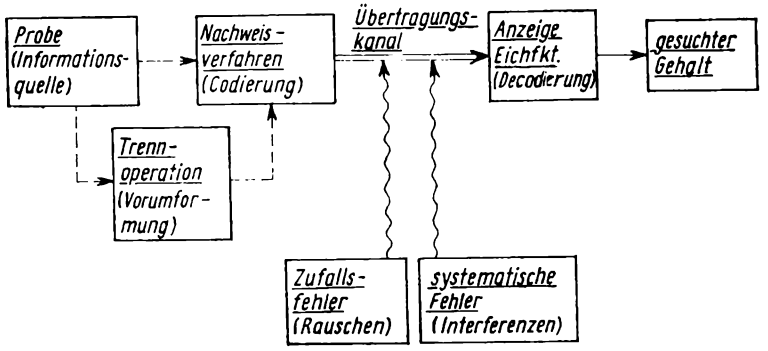


Bild 1.3.1. Informationskette

kanals wird es empfängerseitig in eine meßbare Größe umgewandelt. Dieses »Empfangssignal« im Bereich $z_{min} \ldots z_{max}$ kann oft durch eine LORENTZ- oder eine GAUSS-Funktion (Bild 1.3.2) beschrieben werden.

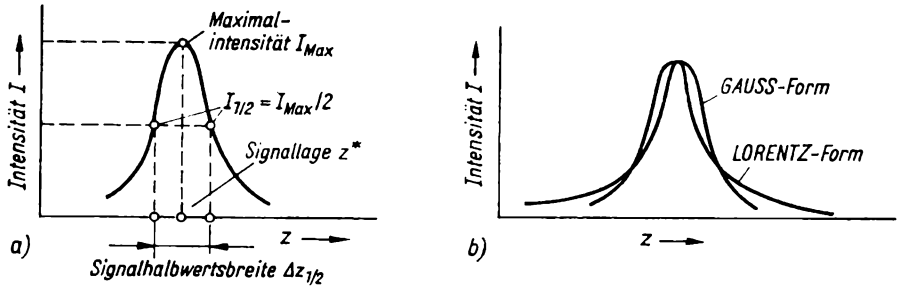


Bild 1.3.2. Das analytische Signal
a) Die Meßparameter eines Signals
b) Vergleich von GAUSS- und LORENTZ-Funktion

Die Signallage z (am Signalmaximum gemessen) wird meist durch Stoffeigenschaften bestimmt. Ein an der Stelle z_A auftretendes Signal ist deshalb ein qualitativer Nachweis für Anwesenheit des Stoffes A. Die Signalintensität y, gemessen als Signalfläche oder Signalhöhe (integrale bzw. maximale Intensität), steht mit der mengenmäßigen Zusammensetzung der Probe im Zusammenhang, sie dient deshalb als Meßgröße zur quantitativen Analyse. Die Breite der einzelnen Signale charakterisiert man durch ihre Halbwertsbreite $\Delta z_{1/2}$. Signale mit LORENTZ-Profil besitzen eine kleinere Halbwertsbreite als Signale mit GAUSS-Profil (gleiche Fläche und Höhe vorausgesetzt).
Bei Durchlaufen des Übertragungskanals ist das Signal zufälligen und systematischen Störungen (Rauschen bzw. Interferenzen) unterworfen. Dadurch werden empfangsseitig die Signale hinsichtlich ihrer Lage und Intensität verfälscht, außerdem wird die Halbwertsbreite vergrößert. Die Erkennung eines Signals wird durch den Zufallsfehler der Intensitätsmessung σ_y bedingt, es gilt als nachgewiesen ($\bar{P} = 0{,}998$), falls

$$y_{min} > 3\sigma_y \tag{1.3.1}$$

y_{min} kleinste nachweisbare Signalintensität

Zwei benachbarte Signale sieht man dann als aufgelöst an (d. h., es ist jedes für sich erkennbar), wenn die Intensitätsdifferenz zwischen dem Signalmaximum und dem anschließenden Tal (y_M bzw. y_T) den Zufallsfehler mit Sicherheit ($\bar{P} = 0{,}998$) überschreitet, d. h.

$$y_M - y_T > 3\sigma_y\sqrt{2} \tag{1.3.2}$$

1.3.1. Auswertung der Signallage

LAGEEICHUNG. Bei der instrumentellen Analyse registriert man häufig die Abhängigkeit $y = f(z)$ und beobachtet, ob bei erwarteten Stoffgrößen z ein Signal auftritt.

Durch Unzulänglichkeiten des Gerätes kann die Lage des Signals z fehlerhaft aufgezeichnet werden. Zur eindeutigen Festlegung der Signallage bezieht man die Messung auf die bekannte Lage eines Standardsignals z_{st} (Beispiele hierfür sind u. a. die Eichung der Wellenzahlskala in der optischen Spektroskopie, die Benutzung eines Frequenzstandards in der NMR-Spektroskopie, die Potentialeichung in der Polarographie). Bei genügend kleinem Abstand zwischen Analysen- und Bezugssignal darf linear interpoliert werden. Es ist

$$z^* = z_{st}^* \frac{z}{z_{st}} \tag{1.3.3}$$

z^*, z_{st}^* theoretische Lage der Signale
z, z_{st} gemessene Lage der Signale

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz [Gl. (1.2.5)] liefert

$$\left(\frac{\sigma_{z^*}}{z^*}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_z}{z}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{z_{st}}}{z_{st}}\right)^2$$

Wegen $z \approx z_{st}$ und $\sigma_z \approx \sigma_{z_{st}}$ erhält man

$$\left(\frac{\sigma_{z^*}}{z^*}\right) \approx \frac{\sigma_z}{z}\sqrt{2} \tag{1.3.4}$$

Durch das Arbeiten mit einer Bezugsgröße werden systematische Fehler eliminiert, dafür erhöht sich der Zufallsfehler.

1.3.2. Auswertung der Signalintensität

Zur quantitativen Analyse wertet man die Intensität y eines Signals aus. Diese wurde im Übertragungskanal durch zufällige und systematische Fehler verfälscht. Bei registrierenden Methoden ergibt sich y oft entweder als Höhe oder Fläche eines Rechtecksignals $y(t)$ (in Zeitabhängigkeit registrierter Zeigerausschlag) oder auch als Höhe (Maximumintensität) oder Fläche (Integralintensität) eines Signals mit LORENTZ- oder GAUSS-Form ($y = f(z)$), z. B. die Absorptionsbanden im IR-Spektrum oder die Peaks im Gaschromatogramm.

MESSFEHLER UND MESSBEREICH. Den gesuchten konzentrationsabhängigen Meßwert y erhält man meist aus Differenzmessungen (z. B. beim Wägen als Differenz zwischen Brutto- und Taramasse, bei einem Zeigerausschlag als Differenz zwischen End- und Ruhelage, bei registrierten Signalen als Höhe des Signalmaximums usw.). Es ist somit

$$y = Y - Y_0 \tag{1.3.5}$$

Y, Y_0 Einzelmessung zur Bestimmung von y

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz [Gl. (1.2.5)] liefert

$$\sigma_y^2 = \sigma_Y^2 + \sigma_{Y_0}^2 \approx 2\sigma_Y^2$$
$$\sigma_y = \sigma_Y\sqrt{2} \tag{1.3.6}$$

und

$$V_y = \frac{\sigma_y}{y} = \frac{\sigma_Y\sqrt{2}}{Y - Y_0}$$

Optimale Bedingungen liegen dann vor, wenn Absolut- und Relativfehler gleichzeitig ein Minimum annehmen. Das ist erreichbar durch möglichst kleine Meßwertstreuung ($\sigma_Y \rightarrow$ Min.) und durch einen möglichst großen Meßwert ($(Y - Y_0) \rightarrow$ Max.). In jedem Falle ist eine Differenz zweier ähnlicher Zahlen ($Y \approx Y_0$) meßtechnisch ungünstig. Läßt sich eine solche ungünstige Meßtechnik nicht vermeiden, so müssen beide Messungen mit höchstmöglicher Präzision ($\sigma_Y \rightarrow$ Min.) erfolgen.

Intensitätsmessungen kann man auf einen geeigneten inneren Intensitätsstandard beziehen, den man allen Proben in stets gleicher Menge zusetzt. Zur Analyse mißt man die Intensitäten von Analysensignal y und Standardsignal y_{st} und bildet den Quotienten

$$q = \frac{y}{y_{st}} \tag{1.3.7}$$

Im Idealfall bestimmt man y und y_{st} gleichzeitig. Beide Größen werden dann durch den Zufallsfehler gleichsinnig verändert, d. h., y und y_{st} sind positiv korreliert. Ausdruck hierfür ist der Korrelationskoeffizient $-1 \leqq r \leqq +1$. Bei straffer gleichsinniger Verbundenheit zwischen y und y_{st} strebt r dem Wert $+1$ zu. Als Zufallsfehler erhält man unter Erweiterung von Gleichung (1.2.5)

$$\left(\frac{\sigma_q}{q}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{y_{st}}}{y_{st}}\right)^2 - 2r\frac{\sigma_y\sigma_{y_{st}}}{y\,y_{st}} \tag{1.3.8}$$

Unter der Annahme, daß $\sigma_y = \sigma_{y_{st}}$ und $y \approx y_{st}$, wird

$$\frac{\sigma_q}{q} \approx \frac{\sigma_y}{y}\sqrt{2(1 - r)} \tag{1.3.9}$$

Durch straffe Korrelation von y und y_{st} kann der Meßfehler bedeutend verringert werden [1.4], [1.11].

Der Meßbereich für y ($y_{min} < y < y_{max}$) wird durch das benutzte Gerät (Bürette, Meßinstrument ...) gegeben. In vielen Fällen ist der Zufallsfehler σ_y über den gesamten Meßbereich konstant (z. B. Tropfenfehler einer Bürette). Mit üblichem meßtechnischem Aufwand ist die obere Grenze des Meßbereiches durch $\sigma_y/y_{max} \approx 0{,}003$ ($\triangleq 0{,}3\,\%$ rel.) gegeben. Für den kleinsten nachweisbaren Meßwert [Gl. (1.3.1)] $y_{min} = 3\sigma_y$ erhält man als Relativfehler $\sigma_y/y_{min} = \sigma_y/3\sigma_y = 0{,}33$ ($\triangleq 33\,\%$). Daraus ergibt sich bei $\sigma_y = $ const. der Meßbereich zu

$$y_{min} \approx 10^{-2} y_{max} \tag{1.3.10a}$$

Der Meßbereich für y soll maximal etwa 2 Zehnerpotenzen umfassen.
Bei einigen Analysenverfahren (z. B. Spektrographie u. ä.) ist der Relativfehler $V_y = \sigma_y/y$ im Bereich $y_{min} \ldots y_{max}$ konstant. Üblicherweise wird y auf einer linear geteilten Skala ermittelt. Die untere Grenze des Bereiches y_{min} wird dann z. B. durch den Meßfehler beim Ablesen der Skala festgelegt.
Durch Parallelbestimmungen läßt sich y_{min} weiter verringern. Wegen $\sigma_M = \sigma/\sqrt{n_A}$ [Gl. (1.2.4)] wird bei einem Mittelwert $\bar{y}_n$ aus n_A Analysen

$$\frac{\bar{y}_u}{y_u} = \frac{3\sigma_y}{\sqrt{n_A}} \frac{1}{3\sigma_y} = \frac{1}{\sqrt{n_A}} \qquad (1.3.10b)$$

Man erreicht eine Verbesserung um den Faktor $1/\sqrt{n_A}$. Diese Möglichkeiten können insbesondere durch den Einsatz elektronischer Rechentechnik in Verbindung mit automatischen Analysengeräten ausgeschöpft werden ($n_A = 10^2 \ldots 10^3$).

Die Abhängigkeit des Zufallsfehlers vom Meßwert gibt Hinweise über den optimalen Einsatz von Analysenverfahren. Sie besitzen dort ihr günstigstes Einsatzgebiet, wo Absolut- *und* Relativstandardabweichung klein werden. Verfahren mit σ_y = const. wird man deshalb zur Bestimmung hoher, Verfahren mit V_y = const. zur Bestimmung niedriger Gehalte bevorzugen (Bild 1.3.3).

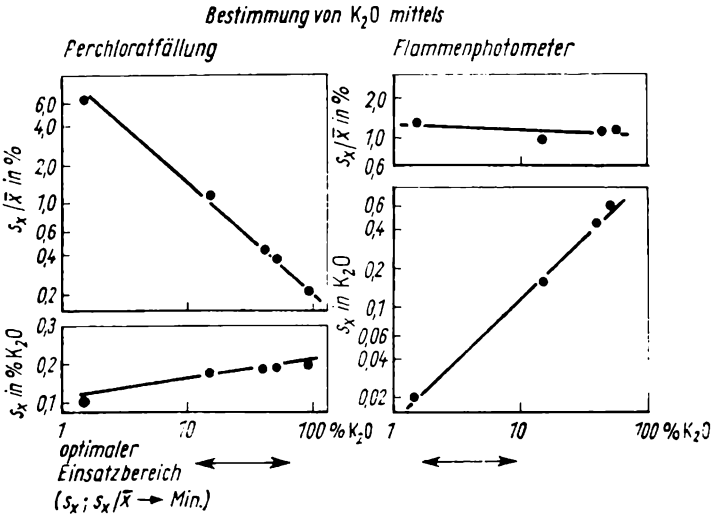


Bild 1.3.3. Optimaler Einsatzbereich von Analysenverfahren

DAS ISOLIERTE ANALYSENSIGNAL [1.5]. Zur quantitativen Analyse strebt man an, daß die am Analysensignal z gemessene Intensität durch das Nachbarsignal z' nicht beeinflußt wird, d. h., man kann die Signalintensität direkt ausmessen. Ein derartiges isoliertes Analysensignal liegt dann vor, wenn der vom Nachbarsignal z' stammende Intensitätsbeitrag an der Stelle von z von der gleichen Größe ist wie der Zufallsfehler, wenn also (Bild 1.3.4)

$$y_{z'}(z) < 3\sigma_y \quad (\bar{P} = 0{,}998) \qquad (1.3.11)$$

Analysensignale lassen sich häufig durch eine LORENTZ-Funktion beschreiben. Für das Störsignal gilt dann

$$y_{z'} = \frac{y_m}{1 + \left(\frac{2z}{\Delta z_{1/2}}\right)^2} \tag{1.3.12}$$

y_m Maximumintensität

Mit Gleichung (1.3.11) ergibt sich hieraus der für die direkte Analyse erforderliche Mindestabstand der beiden Signale Δz. Bei gleichen Maximumintensitäten und gleichen Halbwertsbreiten erhält man für $V_y = 0{,}05$ bei Auswerten der Maximumintensität

$$\Delta z \geqq \frac{\Delta z_{1/2}}{2} \sqrt{\frac{1 - 3V_y}{3V_y}} \approx 2{,}5\,\Delta z_{1/2} \tag{1.3.13}$$

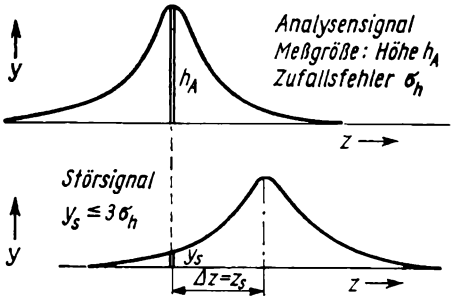


Bild 1.3.4. Das isolierte Analysensignal

EXPERIMENTELLE EICHUNG. Die am Ausgang des Übertragungskanals auftretenden Empfangssignale sind insbesondere durch systematische, oft nur schwer eliminierbare Geräteeinflüsse verfälscht. Zwischen diesen Meßgrößen y und dem gesuchten Gehalt x besteht ein eindeutiger funktioneller Zusammenhang. Die speziellen Werte dieser Funktion müssen im Vorversuch an Proben bekannten Gehaltes festgelegt werden. Diese Eichung wird rechnerisch (Eichfaktor) oder graphisch (Eichkurve) ausgewertet. Bei Verfahren der instrumentellen Analyse ist mit wenigen Ausnahmen die Eichung unmittelbar zeitlich an die Analyse gebunden. Die Eichfunktion ist oft durch $y = bx + a$ darstellbar. Dabei gibt die Größe b (Regressionskoeffizient) die Konzentrationsabhängigkeit der Meßgröße y an. Man bezeichnet b als die Empfindlichkeit des Verfahrens. Bei Benutzung der Eichfunktion machen sich die Zufallsfehler von Eichung und Analyse bemerkbar. Unter Berücksichtigung dieser beiden Fehlerursachen liefert die Regressionsrechnung als Gesamtstandardabweichung des Analysenverfahrens (falls σ_y = const.)

$$\sigma_x = \frac{\sigma_y}{b} \sqrt{\frac{1}{m_E} + \frac{1}{n_A} + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 \left(\frac{\bar{y}_A - y_M}{\sigma_y}\right)^2} \tag{1.3.14}$$

m_E Zahl der Eichproben
n_A Zahl der Parallelbestimmungen zur Analyse

σ_b Standardabweichung der Empfindlichkeit b
$\bar{y}_A$ gemessener Analysenwert
y_M Mitte des Meßbereiches ($y_M = y_{max}/2$)

Insgesamt vergrößert sich auch hier der Zufallsfehler bei der Eliminierung der systematischen Fehler.
Außerdem wird σ_x wegen $(\bar{y}_A - y_M)$ gehaltsabhängig (Bild 1.3.5) und zwar um so stärker, je größer σ_b/b wird. Optimale Meßbedingungen herrschen bei minimalem σ_y und maximalem b. Der Meßwert $\bar{y}_A$ soll möglichst in der Mitte des Meßbereiches liegen. Durch genügend hohen Eichaufwand ($m_E \approx 10$ Eichmessungen) wird $1/m_E \ll 1/n_A$ und damit vernachlässigbar.

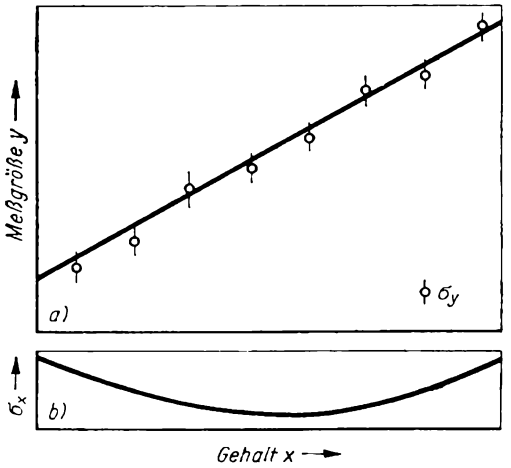


Bild 1.3.5. Experimentelle Eichung
a) Eichfunktion $y = a + bx$ mit $\sigma_y = \text{const}$
b) Absolutstandardabweichung $\sigma_x(x)$

Voraussetzung für das Arbeiten mit einer derart fixierten Eichfunktion ist, daß bei allen untersuchten Proben die Empfindlichkeit b konstant bleibt. Dies ist bei manchen Analysenverfahren (z. B. Röntgenspektroskopie, optische Atomspektroskopie, Polarographie) nicht immer erfüllt. Dann muß das Verfahren für jede einzelne Probe gesondert geeicht werden. Durch Aliquotieren teilt man die gelöste Probe in zwei gleiche Teile. Dem einen wird das zu bestimmende Element in bekannter Menge $x_z \geqq x$ zugesetzt. Unter der Voraussetzung der Proportionalität zwischen Meßwert und Gehalt ($y = bx$) ergibt sich

Teilprobe 1: $y_1 = bx$
Teilprobe 2: $y_2 = b(x + x_z)$

Der gesuchte Gehalt ist dann

$$x = \frac{x_z}{y_2 - y_1} y_1 \tag{1.3.15}$$

Bei dieser Art der Zusatzeichung wirken sich auf den Analysenwert x besonders die Fehler von y_1 und y_2 aus. (Die Dosierung von x_z darf als fehlerfrei angesehen werden.)

Außerdem ist – wegen der unmittelbar nacheinander erfolgenden Messungen von y_1 und y_2 – deren Korrelation zu beachten [Gl. (1.3.8)]. Setzt man zur Vereinfachung $x_z = \eta x$ ($\eta \geqq 1$), so erhält man [1.6]

$$\sigma_x = \frac{\sigma_y}{b}\left(\frac{\eta + 1}{\eta}\right)\sqrt{2(1 - r)} \tag{1.3.16}$$

r Korrelationskoeffizient ($-1 \leqq r \leqq +1$)

Der Zufallsfehler σ_x hängt auch hier von der Meßwertstandardabweichung σ_y sowie von der Größe der Empfindlichkeit b ab. Durch einen möglichst großen Eichzusatz kann σ_x verkleinert werden, allerdings ist die Größe von x_z durch den Gültigkeitsbereich von $y = bx$ beschränkt.
Für einen Analysenwert in der Mitte des Konzentrationsbereiches wird $x_z = x$ und damit $\eta = 1$. Somit ergibt sich

$$\sigma_x = \frac{2\sigma_y}{b}\sqrt{2(1 - r)} \tag{1.3.17}$$

Dagegen gilt bei einer fixierten Eichfunktion nach Gleichung (1.3.14) in der Mitte des Meßbereiches

$$\sigma_x = \frac{\sigma_y}{b}\sqrt{\frac{1}{m_E} + \frac{1}{n_A}}$$

Dabei war $m_E = 10$ und $n_A = 2$ vorgeschlagen worden. Um bei dem Eichzusatzverfahren den gleichen Zufallsfehler wie bei Verwenden der Eichfunktion zu erreichen, muß

$$\frac{1}{m_E} + \frac{1}{n_A} = 8(1 - r)$$

werden. Die daraus geforderte sehr straffe Korrelation ($r = 0{,}925$) zwischen y_1 (Probe) und y_2 (Probe + Eichzusatz) ist meist schwer zu erreichen. Deshalb benutzt man häufig eine Reihe unterschiedlich großer Eichzusätze und extrapoliert die Ausgleichsgerade bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse ($y = 0$). Die Differenz

$$\Delta x = x(y = 0) - x(y_1)$$

entspricht dem gesuchten Gehalt. Allerdings erhält man bei einer solchen Extrapolation ungünstige Fehlergrenzen für den gesuchten Gehalt [1.11].

ÜBERLAPPENDE SIGNALE. Im Gemisch liegen zwei Komponenten A und B vor mit Signalen bei z bzw. z' (Bild 1.3.6). Es wurde bisher stets angenommen, daß die am Signal z ausgewertete Intensität y_z vom Nachbarsignal bei z' nicht beeinflußt wird (d. h., bei z ist $y_{z'} < 3\sigma_y$, siehe Gleichung (1.3.11)). Bei sehr dicht benachbarten Signalen ist diese Voraussetzung oft nicht mehr erfüllt und der Intensitätsbetrag des Nachbarsignals muß rechnerisch berücksichtigt werden (»indirekte Analyse«). Es wird angenommen, daß sich die gemessenen Intensitäten additiv aus den Teilintensi-

täten zusammensetzen. Dann erhält man, falls zwischen Meßwert y und Gehalt x Proportionalität ($y = bx$) besteht, folgendes Gleichungssystem

$$\begin{aligned} &\text{Messung bei } z\text{:} \quad y = y_A + y_B = b_A x_A + b_B x_B \\ &\text{Messung bei } z'\text{:} \quad y' = y'_A + y'_B = b'_A x_A + b'_B x_B \end{aligned} \tag{1.3.18}$$

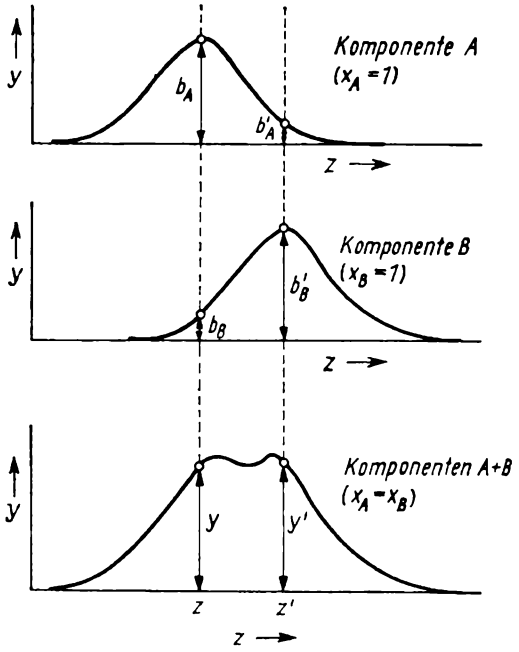


Bild 1.3.6. Meßgrößen zur indirekten Analyse

Die Regressionskoeffizienten b_i können im Vorversuch ermittelt werden. Dann ist dieses Gleichungssystem eindeutig nach x_A und x_B auflösbar

$$x_A = \frac{y\,b'_B - y'b_B}{b_A b'_B - b_B b'_A} \qquad x_B = \frac{y'b_A - y\,b'_A}{b_A b'_B - b_B b'_A} \tag{1.3.19}$$

Dieses Prinzip der indirekten Analyse trifft man bei chemischen Verfahren (Na und K nebeneinander) wie auch im Bereich der instrumentellen Analyse (photometrische Mehrkomponentenanalyse) an. Prinzipiell ist es auch möglich, mehr als zwei Komponenten indirekt nebeneinander zu bestimmen. Dabei wächst allerdings der Rechenaufwand erheblich.

Zur Diskussion der Fehlerfortpflanzung wird als einfachster Fall angenommen, daß

$$\begin{aligned} y &= y' \\ b_A &= b'_B \\ b'_A &= b_B = \xi b_A \quad (\xi < 1) \\ V_y &= \sigma_y / y_{max} \end{aligned}$$

ξ kann als Maß der Überlappung beider Signale angesehen werden. Für x_A erhält man als Relativfehler

$$\frac{\sigma_{x_A}}{x_A} = \frac{\sigma_y}{y} \frac{\sqrt{b_A^2 + b_A'^2}}{b_A - b_B} = \frac{\sigma_y}{y} \frac{\sqrt{1 + \xi^2}}{1 - \xi} \tag{1.3.20}$$

Der Fehler steigt mit zunehmendem Überlappungsgrad ξ (Bild 1.3.7). Er ist stets größer als bei der direkten Analyse. Günstig für die Messung bei z ist es, wenn b_A möglichst groß und b_B möglichst klein sind, analoges gilt für z'. Ein möglichst geringer Relativfehler σ_y/y wird erreicht durch $y \to$ Max., d. h., im Zweikomponentengemisch sind beide Komponenten zu etwa gleichen Anteilen enthalten. Im Drei- und Mehrkomponentengemisch vergrößert sich σ_x/x mit steigender Zahl der Komponenten.

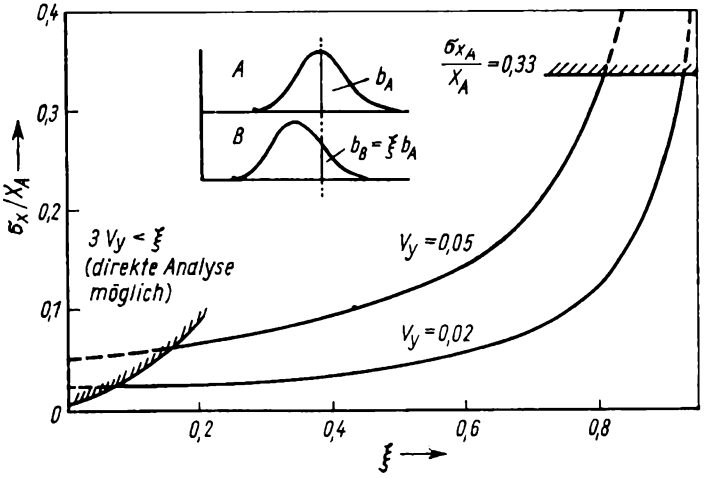


Bild 1.3.7. Relativfehler der Gehaltsbestimmung σ_x/x in Abhängigkeit vom Verhältnis der Regressionskoeffizienten ξ

Diese ungünstige Fehlerfortpflanzung ist typisch für alle indirekten Methoden. Man soll sie deshalb nur dann anwenden, wenn keine anderen Möglichkeiten (auch unter Anwendung von Trennverfahren!) bestehen. Die Zahl der Komponenten soll minimal sein. Den Zufallsfehler bei der indirekten Analyse kann man vermindern, indem man für n Komponenten mehr als n Messungen durchführt und die erhaltenen Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgleicht.

INFORMATIONSGEHALT. Der zu einem beliebigen Analysenverfahren gehörige Informationsgehalt I (in bit) läßt sich durch informationstheoretische Betrachtungen quantifizieren [1.11, 1.7]. Zweckmäßig bezieht man auf die Analysenzeit t_A und erhält damit die Informationsleistung L; für die Auswertung von Analogsignalen wird

die Informationsleistung (in vereinfachter Darstellung) gegeben durch

$$L = \frac{I}{t_A} = \frac{N}{t_A} \, {}^2\log \frac{(x_{max} - x_{min}) \sqrt{n_A}}{\sigma_x \sqrt{2\pi e}} \qquad (P = 0{,}962) \qquad (1.3.21)$$

N Zahl der auflösbaren Signale
t_A Analysendauer
x_{max}, x_{min} obere bzw. untere Begrenzung des Gehaltsbereiches
n_A Zahl der Parallelbestimmungen
σ_x Standardabweichung

Die Zahl der auflösbaren Signale N folgt bei genügend kleinem Zufallsfehler ($\sigma_y \ll y$) aus

$$N = \frac{z_{max} - z_{min}}{2\Delta z_{1/2}} \qquad (1.3.22)$$

z_{max}, z_{min} obere bzw. untere Begrenzung des Stoffkonstantenbereiches

Man kann diese Größe als relatives qualitatives Auflösungsvermögen bezeichnen. Das Verhältnis

$$\frac{(x_{max} - x_{min}) \sqrt{n_A}}{\sigma_x \sqrt{2\pi e}} \qquad (1.3.23)$$

gibt die mit der Wahrscheinlichkeit P im Bereich $x_{max} - x_{min}$ unterscheidbare Zahl von Konzentrationen (oder Gehalten) an; in Analogie wird diese Größe als relatives quantitatives Auflösungsvermögen bezeichnet. Relatives qualitatives und relatives quantitatives Auflösungsvermögen bedingen den Informationsgehalt eines Analysenverfahrens.

Im Falle von qualitativen Aussagen (»Ja-Nein-Entscheidungen«) ist der Informationsgehalt gegeben durch

$$I = {}^2\log \frac{P_0}{P_1} \qquad (1.3.24)$$

P_0, P_1 mögliche Anzahl der Fälle *vor* bzw. *nach* der Analyse

Der Informationsgewinn steigt mit der Spezifität eines qualitativen Tests.

Optimale analytische Bedingungen liegen vor, wenn der Informationsgewinn mit minimalem zeitlichem oder experimentellem Aufwand erfolgte. Der auf die Analysenzeit und den erforderlichen Aufwand (z. B. Gerätekosten, Personalkosten usw.) bezogene Informationsgehalt stellt somit eine wichtige Kenngröße für das Auffinden optimaler Strategien dar. In diesem Zusammenhang muß auf die große Bedeutung von »Zusatzinformationen« zur untersuchten Probe hingewiesen werden. Selbst scheinbar triviale Hinweise, wie z. B. die möglichen Elemente oder die benutzten Ausgangssubstanzen für ein Präparat, bringen bei vernachlässigbarem Aufwand oft einen enormen Informationsgewinn.

Qualitatives und quantitatives Auflösungsvermögen werden beeinflußt durch die Wahl der experimentellen Bedingungen. Bei Registrieren von $y = f(z)$ im Bereich $z_{min} \dots z_{max}$ sollen folgende Größen einen Minimalwert annehmen:

a) der Zeitbedarf t_A zum Durchlaufen von $z_{min} \dots z_{max}$,
b) der Abstand Δz_{min} zweier auflösbarer Signale (maximales qualitatives Auflösungsvermögen),
c) der Zufallsfehler der Intensitätsmessung σ_y (maximales quantitatives Auflösungsvermögen).

Nach einem von LUFT [1.8] empirisch gefundenen und von ECKARD [1.9] abgeleiteten Zusammenhang gilt für diese drei Größen

$$t_A \, (\Delta z_{min})^4 \, \sigma_y^2 = K \tag{1.3.25}$$

Der Zahlenwert der Konstanten K wird durch den vorliegenden speziellen Fall bestimmt. Die Minimalforderungen sind höchstens für zwei Größen realisierbar. Die dritte Größe ist dann durch Wahl der beiden anderen festgelegt. Für jeden Einzelfall muß man deshalb den bestmöglichen Kompromiß ermitteln. Zu Zwecken der qualitativen Analyse wird man z. B. Wert auf ein hohes qualitatives Auflösungsvermögen legen, d. h., $\Delta z_{min} \rightarrow$ Min. Für die quantitative Analyse muß bei gutem qualitativem Auflösungsvermögen $\sigma_y \rightarrow$ Min. werden; beide Forderungen lassen sich nur auf Kosten der Analysenzeit realisieren. In allen Fällen ist die Registrierzeit t_A so zu wählen, daß jedes Signal voll ausgeschrieben wird. Bei zu rascher Registrierung sind die Maxima der Signale verschoben, und die Signale fallen infolge der Schreibenträgheit zu flach aus.

LITERATURVERZEICHNIS

[1.1] DOERFFEL, K.: Chem. Techn. **25** (1973) 94
[1.2] KAISER, H.: Z. analyt. Chem. **260** (1972) 252
[1.3] DOERFFEL, K., u. W. HILDEBRAND: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **11** (1969) 30
[1.4] HOLDT, G.: Emissionsspektroskopie, Tagungsband Görlitz 1964: Akademie-Verlag (Berlin), S. 63
[1.5] DOERFFEL, K.: Chem. analit. **17** (1972) 615
[1.6] EHRLICH, G., u. R. GERBATSCH: Z. analyt. Chem. **109** (1965) 35
[1.7] ECKSCHLAGER, K.: Z. analyt. Chem. **277** (1975) 1
[1.8] LUFT, K. F.: Angew. Chem. B **12** (1947) 2
[1.9] ECKARD, W.: Z. Physik **159** (1960) 405
[1.10] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966
[1.11] DOERFFEL, K., u. K. ECKSCHLAGER: Optimale Strategien in der Analytik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981
[1.12] DANZER, K.; THAN, E. u. D. MOLCH: Analytik. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1976

2. Methoden auf der Grundlage chemischer Reaktionen

2.1. Theoretische Grundlagen

Sowohl durch die spezifischen Eigenschaften eines Stoffes als auch durch *Vorgangseigenschaften* [2.1.1] lassen sich chemische Systeme analytisch charakterisieren. Von den Verfahren, die auf chemischen Umwandlungen einschließlich Zustandsänderungen beruhen, hat die *klassische* Analytik ausgiebig Gebrauch gemacht. Soll eine chemische Reaktion analytisch genutzt werden, müssen als hauptsächliche Voraussetzungen erfüllt sein: die Vollständigkeit der Umsetzung und ein möglichst rascher Reaktionsablauf [2.1.2].

2.1.1. Vollständigkeit der Umsetzung

Keine chemische Reaktion verläuft vollständig. Selbst für heterogene Umsetzungen ist ein Endzustand anzunehmen, in dem alle Stoffe (nicht alle Phasen!) noch in endlichen Mengen vorhanden sind. Der thermodynamische Ausdruck für die Gleichgewichtslage einer isobaren Reaktion[1]) ist ΔG, die GIBBSsche Freie Enthalpie. Diese repräsentiert die Summe der chemischen Potentiale $\mu_i = \partial G/\partial n_i$ der beteiligten Stoffe i (in ν_i Molen vorliegend):

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i \tag{2.1.1}$$

$\Delta G^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus$ gibt den *Grundbetrag der Freien Enthalpie* (= Normalnutzarbeit) an. Unter Berücksichtigung der Aktivitätsabhängigkeit der chemischen Potentiale gilt für den Gleichgewichtszustand

$$\Delta G^\ominus = -RT\nu_i \ln a_i = -RT \ln K_a \tag{2.1.2}$$

Daraus leitet sich der als unmittelbares Maß für den Gleichgewichtszustand benutzte Gleichgewichtsexponent ab:

$$pK_a = -\lg K_a = \frac{M}{RT}\Delta G^\ominus \quad (M = \lg e) \tag{2.1.3}$$

Für die allgemeine Reaktion

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \tag{2.1.4}$$

[1]) Umsetzungen bei konstantem Volumen spielen im Bereich der analytischen Chemie nur eine untergeordnete Rolle. Für Gleichgewichtsbetrachtungen unter dieser Bedingung wird man von der freien Reaktionsenergie ΔF ausgehen.

ist die Gleichgewichtslage dem Massenwirkungsgesetz entsprechend umschrieben durch

$$pK_a = -\lg \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \tag{2.1.5}$$

Der *thermodynamische* Gleichgewichtsexponent pK_a bzw. die Gleichgewichtskonstante K_a charakterisiert für gegebene Temperatur, unabhängig von Konzentration und Ladung der Teilchen, den Zustand, an dem effektiv keine stoffliche Veränderung des Systems mehr stattfindet.

Da die Aktivitäten a relative Größen sind, muß ein Standardzustand festgelegt sein. Seine Wahl ist willkürlich und geschieht lediglich nach Gründen der Zweckmäßigkeit. Reine feste oder flüssige Phasen haben in erster Näherung eine konstante Aktivität; man erteilt ihnen die Aktivität 1. Bei festen Stoffen bedingt der Dispersionsgrad einen gewissen Einfluß. Liegt neben dem reinen Zustand ein gelöster Anteil vor, so wird ebenfalls auf den Standardzustand 1 bezogen. Desgleichen kann für das Lösungsmittel verdünnter Lösungen die Aktivität 1 eingesetzt werden. Bei gelösten Stoffen normiert man die Aktivität auf die molare Konzentration c:

$$\lim_{\Sigma c \to 0} \frac{a}{c} = 1 \tag{2.1.6}$$

Geht die Totalkonzentration C aller gelösten Stoffe gegen Null, so erreicht der Aktivitätskoeffizient $f = a/c$ den Grenzwert 1; es kann $a = c$ gesetzt werden. Molekular gelöste Stoffe stehen mit anderen im System vorhandenen Teilchen, unabhängig ob geladen oder ungeladen, nur in schwacher Wechselwirkung; sofern ihre Konzentrationen nicht sehr hoch sind, pflegt man daher mit $f = 1$ zu rechnen. Auch die Aktivität eines Gases (*Fugazität*) nähert sich dem Partialdruck p, wenn der Gesamtdruck des Gasgemisches gegen Null konvergiert; sehr oft kann $a = p$ gesetzt werden.

Die Aktivitätskoeffizienten von Anionen (f_-) und Kationen (f_+) lassen sich nicht getrennt erfassen. Man benutzt *mittlere* Aktivitätskoeffizienten ($f_\pm$). Für einen Elektrolyten A_mB_n ist

$$f_\pm = \sqrt[m+n]{f_+^m f_-^n} \tag{2.1.7}$$

Der Ionenaktivitätskoeffizient ist eine Funktion aller in der Lösung befindlichen Elektrolyte, deren Gesamtwirkung durch die Ionenstärke

$$I = \tfrac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \tag{2.1.8}$$

z_i Ladung des Ions i

Ausdruck findet. Nach DEBYE-HÜCKEL gilt für $I < 0{,}01$ mit Wasser von 20 °C als Lösungsmittel

$$\lg f_i = -0{,}5 z_i^2 \sqrt{I} \tag{2.1.9}$$

Bei höheren Ionenstärken treten Abweichungen individueller Art auf. Für $I = 0{,}1$ läßt sich der Aktivitätskoeffizient gemäß

$$\lg f_i = -0{,}5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \tag{2.1.10}$$

noch befriedigend abschätzen.
Durch Einführung von $a = fc$ in Gleichung (2.1.5) ergibt sich für die Beschreibung des Gleichgewichtszustandes

$$\mathrm{p}K_a = -\lg \frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} - \lg \frac{f_C^{\nu_C} f_D^{\nu_D}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} \tag{2.1.11}$$

Der *stöchiometrische* Gleichgewichtsexponent

$$\mathrm{p}K_c = -\lg \frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \tag{2.1.12}$$

kann schon bei relativ niedrigen Ionenstärken deutlich von $\mathrm{p}K_a$ abweichen. Man sollte sich daher stets vergewissern, inwieweit der Wert eines errechneten Gleichgewichtsexponenten bei Ersatz der Aktivitäten durch Molaritäten gemindert wird. Aus Gleichung (2.1.10) und (2.1.11) erhält man, für $\nu_A = \nu_B = \nu_C = \nu_D = 1$:

$$\mathrm{p}K_c = \mathrm{p}K_a + 0{,}5(z_A^2 + z_B^2 - z_C^2 - z_D^2) \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \tag{2.1.13}$$

Es wird von der Quadratsumme der Ionenladungen auf den beiden Seiten der Reaktionsgleichung abhängen, in welcher Richtung $\mathrm{p}K_c$ von der Ionenstärke beeinflußt wird, immer unter Voraussetzung der Gültigkeit von Gleichung (2.1.10).
Für die Beurteilung der Gleichgewichtslage bei einer Folge verschiedener Teilreaktionen, sogenannten Reaktionskombinationen, lassen sich mit Vorteil die pK-Werte verwenden. Die Reaktionsrichtung wird berücksichtigt durch das Vorzeichen; es ist der Gleichgewichtsexponent einer Reaktion gleich dem negativen Gleichgewichtsexponenten der Gegenreaktion. Der *Brutto*-Gleichgewichtsexponent für die Reaktionskombination ergibt sich aus der Summe der Gleichgewichtsexponenten der Teilvorgänge, deren $\mathrm{p}K_i$-Werte so oft einzusetzen sind, wie sie am Gesamtprozeß (n_i-mal) beteiligt sind:

$$\mathrm{p}K_{(\mathrm{Brutto})} = \sum n_i \mathrm{p}K_i \tag{2.1.14}$$

Die Gleichgewichtsbedingung gestattet auch eine Aussage über die Richtung, in der eine Reaktion abläuft. Man kann einen vorgegebenen Ausgangszustand im Sinne des Massenwirkungsgesetzes durch einen Quotienten Q_c ausdrücken. Die Bedingungen $Q_c \gtrless K_c$ würden bedeuten, daß die Möglichkeit für den Ablauf einer Reaktion gegeben ist, und zwar werden sich die Ausgangskonzentrationen jeweils so ändern,

daß der Gleichgewichtszustand ($Q_c = K_c$) angestrebt wird. Eine solche Beurteilung des reaktiven Verhaltens hat Bedeutung für Aussagen qualitativer Natur, vorausgesetzt natürlich, daß die betreffenden Reaktionen reversibel und hinreichend schnell ablaufen.
Die Gleichgewichtslage ist temperaturabhängig. Für eine isobare Reaktion gilt (VAN'T HOFF)

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{2.1.15}$$

Der Gleichgewichtsexponent wird je nach Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta H^\ominus$ zu- oder abnehmen (Prinzip von LE CHATELIER). Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie kann die integrierte Gleichung

$$pK_1 - pK_2 = -\frac{\Delta H}{4{,}573}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.1.16}$$

für kleine Temperaturintervalle zur näherungsweisen Berechnung der Gleichgewichtsexponenten herangezogen werden; es ist die Reaktionsenthalpie ΔH für den Temperaturbereich T_1 bis T_2 einzusetzen. Soll der Gleichgewichtsexponent für größere Temperaturunterschiede ermittelt werden, so ist die Temperaturabhängigkeit von ΔH zu berücksichtigen. Ausgehend von der aus dem 1. und 2. Hauptsatz folgenden Grundgleichung für die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1.17}$$

und unter Verwendung der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \tag{2.1.18}$$

bieten sich verschiedene Rechenverfahren an [2.1.2 bis 2.1.5]. Entscheidend ist, daß die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsexponenten sowohl durch den Enthalpie- als auch durch den Entropieeinfluß bestimmt wird.

2.1.2. Reaktionsgeschwindigkeit

Die berechnete Gleichgewichtslage gibt zu erkennen, ob eine chemische Umsetzung grundsätzlich ablaufen kann, sagt jedoch nichts aus über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Sind verschiedene Vorgänge thermodynamisch möglich, läßt sich auch nicht entscheiden, welcher von diesen stattfinden wird. Eine Verknüpfung zwischen chemischer Thermodynamik und Kinetik ist zwar über die Gleichgewichtskonstante gegeben, die als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion ($\vec{k}$) und Gegenreaktion ($\underleftarrow{k}$) aufgefaßt werden kann. Das Verhältnis $\vec{k}/\underleftarrow{k} = K_c$ erlaubt aber nicht die Bestimmung der Einzelgeschwindigkeit. Sehr viele

Reaktionen laufen stufenweise ab, dann sind die langsamsten Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Die kinetische Gleichgewichtsbeschreibung kann daher nur so lauten, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion für jeden Teilvorgang der Bruttoumsetzung gleich sind.
Ebenso wie für die Gleichgewichtsbeschreibung ist auch für den Ablauf einer Reaktion prinzipiell die Aktivität, nicht die Molarität maßgebend. Das kommt meistens nicht zum Ausdruck, weil Systeme molekularer Partikel behandelt werden, für die $a \approx c$ zutrifft (s. S. 33). Bei radioaktiven Umwandlungsprozessen wird auf die Anzahl der vorhandenen Atome bzw. auf die Stoffmenge bezogen.
Unter Vernachlässigung der Aktivitätseinflüsse kann die Reaktionsgeschwindigkeit $v = \mathrm{d}c/\mathrm{d}t$ für praktisch nur in einer Richtung ablaufende Vorgänge durch die Veränderung der Konzentration jedes Reaktionsteilnehmers ausgedrückt werden:

$$v = -\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_j}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} \tag{2.1.19}$$

i Reaktionspartner ($\rightarrow$)
j Gegenreaktionspartner ($\leftarrow$)
ν stöchiometrischer Faktor

Bei den unvollständig verlaufenden Umsetzungen (mit pK-Werten etwa zwischen $+3$ und -3) muß jeweils die Rückreaktion in Betracht gezogen werden. Die Reaktionsordnung drückt den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität bzw. Molarität der reagierenden Stoffe aus. Für Gleichung (2.1.4) beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit, sofern es sich um einen einzigen Elementarprozeß handelt, bei homogenen und isothermen Verhältnissen

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = k c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} - k' c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D} \tag{2.1.20}$$

Liegen die Reaktanten in gleichen Ausgangskonzentrationen vor, so ergibt sich für den Reaktionsablauf von links nach rechts

$$\frac{-\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = k c_A^{\nu}$$

Die Summe der Exponenten $\nu = \nu_A + \nu_B$ stellt die Reaktionsordnung dar.
Am häufigsten sind Reaktionen erster und zweiter Ordnung, solche dritter Ordnung sind schon sehr selten. Bei Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner.
Die meisten Reaktionen verlaufen stufenweise. Durch die empirische Gesetzmäßigkeit der Reaktionsordnung wird über den Reaktionsweg selbst nichts ausgesagt. Die *Reaktionsmolekularität* dagegen beschreibt den tatsächlichen molekularen Ablauf einer Einzel- oder *Elementar*reaktion, sie gibt die Anzahl der Partikel für einen erfolgreichen Zusammenstoß an. Für die Bruttoumsetzung ist die langsamste Zwischenreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Sind die Geschwindigkeiten der *Folge-*

reaktionen nur wenig verschieden voneinander, so bestimmen diese insgesamt die Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttoumsetzung. Dies führt zu Reaktionsordnungen mit gebrochenem Exponenten. Kettenreaktionen sind eine bes ndere Form der Folgereaktion. Bei jedem Reaktionsschritt entsteht ein sehr energiereiches Zwischenprodukt, das zur Wiederholung der Reaktionsfolge führt. Für analytische Belange haben Kettenreaktionen wenig Bedeutung.

Die Geschwindigkeitsgleichungen komplizieren sich, wenn ein Reaktionspartner verschiedene thermodynamisch mögliche Umsetzungen eingeht, die gleichzeitig und unabhängig voneinander im System ablaufen. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bleibt unbeeinflußt durch den Ablauf der übrigen *Simultanreaktionen*. Wohl aber wirkt sich die von einer anderen Umsetzung herrührende Konzentrationsänderung des Reaktanten auf die Geschwindigkeit der Parallelreaktion aus.

Viele organisch-chemische Reaktionen werden von simultanen Umsetzungen begleitet. Infolge dieser Uneinheitlichkeit im Reaktionsgeschehen lassen sich solche Vorgänge nicht zur quantitativen analytischen Erfassung einer Komponente nutzen. Das erklärt, daß für Molekülverbindungen die *chemischen* Analysenverfahren nicht die gleiche Bedeutung erlangt haben wie für Ionensysteme.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Regel mit der Temperatur an; nach ARRHENIUS gilt

$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} = -\frac{E_A}{RT^2} \tag{2.1.21}$$

bzw.

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$

Nicht jeder Zusammenstoß der Reaktionspartner ist erfolgreich und führt zu einer Umsetzung. Benötigt wird dazu ein Mehrbetrag an Energie über den durchschnittlichen Energiegehalt, die Aktivierungsenergie E_A. Je kleiner diese ist, desto mehr Partikel werden reaktionsfähig sein. Für die Aktivierungsenergie Null nimmt die Geschwindigkeitskonstante ihren höchsten Wert an. Man bezeichnet A als Häufigkeitsfaktor, lg A als Häufigkeitsexponent.

Ionenreaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Partikeln verlaufen praktisch momentan. Dies weist auf sehr niedrige Aktivierungsbeträge hin. Bei gleichartigem Ladungszustand der Ionen hingegen treten meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Charakteristisch für Ionenreaktionen ist auch, daß sich der Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht. Der sehr schnelle Ablauf vieler Ionenreaktionen und der erreichbare *definierte* Endzustand sind wesentliche Gründe dafür, daß die *chemische* Analyse sich vorwiegend im anorganischen Bereich durchgesetzt hat.

Außer durch die Temperatur wird die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung durch Katalysatoren beeinflußt. Ein Katalysator gibt keine Energie an das reagierende System ab. Dabei bleibt die Gleichgewichtslage unverändert; es werden Reaktion und Gegenreaktion in gleichem Maße beschleunigt. Im Endeffekt liegt

der Katalysator unverändert vor; seine vorübergehende Beteiligung an der Umsetzung führt zu einem neuen Reaktionsweg. Die Reaktionsbeschleunigung wird in den meisten Fällen durch eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie bewirkt. Das unter Beteiligung des Katalysators entstehende intermediäre Zwischenprodukt, dessen Auftreten eine geringere Aktivierungsenergie erfordert als die Produkte in Abwesenheit des Katalysators, braucht keine Verbindung im üblichen Sinne zu sein.
Analytisch bedeutungsvoll sind katalytische Vorgänge, weil sie sich leicht selektiv, oftmals sogar spezifisch gestalten lassen. Das betrifft speziell katalysierte homogene Reaktionen in flüssiger Phase. So vermögen einfache Ionen mehrwertiger Metalle Elektronenübertragungsvorgänge zu beschleunigen. Auch Protolyte üben vielfach eine katalytische Wirkung aus. Dagegen hat die heterogene Katalyse, bei der der Katalysator als eigene Phase vorliegt, für die chemische Analytik nur untergeordnete Bedeutung.
Wird eine Reaktionsbeschleunigung durch einen Stoff bewirkt, der bei der betreffenden Umsetzung verbraucht wird, spricht man von chemischer Induktion. Im Gegensatz zur Katalyse können auf diese Weise auch solche Reaktionen beschleunigt werden, die Energie verbrauchen. Diese muß von der induzierenden Reaktion aufgebracht werden. Die Rolle des Katalysators übernimmt der *Induktor*. Als Induktionsfaktor bezeichnet man das Verhältnis aus den in der induzierten und den in der induzierenden Reaktion umgesetzten Äquivalenten. Ein besonders häufiger Fall von Induktion ist die Beschleunigung der Oxydation eines reduzierenden Stoffs durch den Luftsauerstoff mittels eines anderen spontan ablaufenden Oxydationsprozesses.

2.1.3. Reaktionstypen

Die Aufgliederung in Reaktionstypen erfolgt nicht einheitlich. In der organischen Chemie ist vornehmlich die Spaltung oder Bildung der kovalenten Bindung Ansatzpunkt für eine Klassifizierung des Reaktionsgeschehens. Man unterscheidet zwischen radikalischen und ionischen Reaktionen. Das korrespondierende nucleophile-elektrophile Verhalten leitet über zur adäquaten Beschreibung einer Reaktion als Elektronenaustauschprozeß. Gleichzeitig ergibt sich ein Zusammenhang mit der Säure-Base-Theorie nach LEWIS.
Eine solche Einheitlichkeit in der Deutung des Reaktionsgeschehens fehlte bislang im Bereich der anorganischen Reaktionen. Die breiteste Verallgemeinerungsfähigkeit bietet die Säure-Base-Theorie nach USSANOWITSCH [2.1.6]. Sie verknüpft den Elektronenaustausch mit der Abspaltung bzw. Anlagerung von Ionen, so daß ein innerer Zusammenhang zwischen Protolyse, Fällungs- und Lösungsvorgängen, Komplexbildung und Redoxydation zum Vorschein kommt. Diese vereinheitlichende Betrachtungsweise leitet sich letztlich vom koordinativen Verhalten der in Reaktion tretenden Partikel her; über das Ionenpotential bietet sich eine Beurteilung der

Säure- bzw. *Basenstärke* an. Derartige allgemeine Vorstellungen zum Reaktionsprinzip tragen jedoch weitgehend qualitativen Charakter. Eine analytische Bedeutung erwächst nur aus der Möglichkeit der quantitativen Beschreibung. Aus diesem Grund machen sich noch einige Ergänzungen zur Gleichgewichtsbetrachtung sowie zum Reaktionsablauf notwendig, und zwar für protonen- und elektronenaustauschende Prozesse.

2.1.3.1. Protolyse

Der reversible Protonenübergang charakterisiert nach BRÖNSTEDT und LOWRY die sauren und basischen Eigenschaften eines Säure-Base-Systems:

$$\text{Säure (S)} \rightleftharpoons \text{Base (B)} + \text{Proton (p)} \tag{2.1.22}$$

Da die Protonenkonzentration in keiner Lösung meßbare Werte annimmt, kann die Protonenaktivität nicht in der für Ionen üblichen Weise normiert werden (s. S. 33). Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Säurereaktion

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + p \tag{2.1.23}$$

in verdünnt wäßrigem Medium bringt die direkte Proportionalität zwischen Protonen- und Hydroniumionenaktivität

$$K_a = \frac{a_p}{a_{H_3O^+}} \tag{2.1.24}$$

zum Ausdruck. Daraus läßt sich die Normierung von a_p am zweckmäßigsten durch die Bedingung $K_a = 1$ definieren [2.1.7]. So wird z. B. ein Säureexponent (pK_S), der dem Übergang eines Protons zum Wasser entspricht, zahlenmäßig gleich dem Exponenten (pK_S') für die Abgabe eines Protons:

$$\begin{array}{ll} CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + p & pK_S' \\ p + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ & pK_B = 0 \\ \hline CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ & pK_S = pK_S' \end{array}$$

Der Säure- und Basenexponent für Partner eines korrespondierenden Säure-Base-Paares sind in wäßrigem Medium über den Ionenexponenten des Wassers

$$pK_W = pK_B + pK_S \tag{2.1.25}$$

miteinander verknüpft. Der Gleichgewichtsexponent pK_W ist ein Maß für die Autoprotolyse des Wassers:

$$pK_W = pH + pOH \tag{2.1.26}$$

Das Konzentrationsverhältnis von korrespondierender Base und Säure ist für wäßrige Lösungen durch den pH-Wert festgelegt; auf Grund der Gleichung (2.1.25) kann

man sowohl von der Basen- als auch von der Säurekonstante ausgehen:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \lg\frac{c_B}{c_S} + \lg\frac{f_B}{f_S} \tag{2.1.27}$$

bzw.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_W - \mathrm{p}K_B + \lg\frac{c_B}{c_S} + \lg\frac{f_B}{f_S} \tag{2.1.28}$$

Die Einführung des Protolysengrades in Form des *Säurebruchs* $x_S = c_S/(c_S + c_B)$ bzw. des Basenbruchs $x_B = c_B/(c_S + c_B)$ ergibt die Beziehung (für $f = 1$)

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \lg\frac{x_B}{1 - x_B} \tag{2.1.29a}$$

bzw.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \lg\frac{1 - x_S}{x_S} \tag{2.1.29b}$$

Die Darstellung des pH als Funktion von x_S oder x_B führt zu Schaubildern, die einen übersichtlichen Vergleich aller wäßrigen Protolytsysteme gestatten [2.1.11].
Auf Systeme mit sehr starken Säuren oder Basen übt das Wasser eine nivellierende Wirkung aus. Infolge vollständiger Umsetzung entstehen in äquivalenter Menge die schwächeren Protolyte H_3O^+ bzw. OH^-. Das erklärt das gleichartige saure bzw. basische Verhalten von Lösungen sehr starker Säuren oder Basen in Wasser.
Indifferente Lösungsmittel haben *aprotischen* Charakter: Ein zum Protonenaustausch an sich befähigter Stoff kann in einem aprotischen Lösungsmittel keine Ionen bilden. Wohl aber werden Nichtelektrolyte gelöst. Die *indifferenten* Lösungsmittel haben daher bevorzugt Bedeutung für Molekülverbindungen. Dagegen zeichnen sich die *wasserähnlichen* Lösungsmittel durch *autoprotolytische* oder *amphiprotide* Eigenschaften aus. In ihnen können sich Säure-Base-Reaktionen abspielen, gegebenenfalls auch mit Stoffen, die zum Protonenaustausch mit Wasser nicht befähigt sind. Die Protolysenkonstanten in wasserähnlichen Lösungsmitteln ordnen sich für die üblichen Säuren und Basen in gleicher Folge an wie die Konstanten für protolytische Umsetzungen in Wasser. Je nach der Autoprotolysenkonstante der Lösungsmittel können sie sich jedoch graduell erheblich voneinander unterscheiden.
Besondere Bedeutung für volumetrische Bestimmungsverfahren hat wasserfreie Essigsäure erlangt. In ihr liegt das autoprotolytische Gleichgewicht

$$2\,CH_3COOH \rightleftharpoons [CH_3COO]^- + [CH_3COOH_2]^+ \tag{2.1.30}$$

vor, mit einer Autoprotolysenkonstante, wie sie größenordnungsmäßig das Wasser aufweist. Infolge der Acidität der Essigsäure führen auch die in Wasser schwach protolysierenden organischen Basen noch zu einer starken Basenreaktion.
Die Wirkungsweise *saurer* und *basischer* Aufschlußverfahren ist *ionotroper* Natur: Es werden, im Gegensatz zur Protolyse (= Prototropie), Ionen zwischen zwei korrespondierenden Ionen-Donator-/Ionen-Akzeptor-Paaren ausgetauscht (= Iono-

tropie). Den *Disulfataufschluß* (s. Abschn. 10.2.3.) von Al_2O_3 erklärt man z. B. folgendermaßen:

$$\begin{array}{r} 3\,S_2O_7^{2-} + 3\,O^{2-} \rightleftharpoons 6\,SO_4^{2-} \\ Al_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-} \\ \hline 3\,S_2O_7^{2-} + Al_2O_3 \rightleftharpoons 6\,SO_4^{2-} + 2\,Al^{3+} \end{array}$$

Die Beibehaltung der Begriffe *sauer* und *basisch* ist im Sinne der allgemeinen Säure-Base-Theorie nach USSANOWITSCH [2.1.6] gerechtfertigt. Zur eindeutigen Unterscheidung gegenüber der protolytischen Umsetzung umgeht BJERRUM [2.1.8] den Ausdruck *Säure* und schlägt dafür die Bezeichnung *Antibase* vor; allerdings wird von ihm, in Anlehnung an die LEWISsche Säure-Base-Theorie, das ausgetauschte Ion – im obigen oxidotropen Beispiel also das Sauerstoffion – als Base angesehen.
Ein Vergleich der einzelnen korrespondierenden Ionen-Donator-/Ionen-Akzeptor-Paare nach ihrer *Stärke* durch Zuordnung entsprechender Gleichgewichtsexponenten ist vorläufig nicht möglich, da im Gegensatz zu den protolytischen Systemen eine geeignete Aktivitätsnormierung der ausgetauschten Ionen noch aussteht. Die Gleichgewichtskonstanten beziehen sich immer auf die Bruttoumsetzung zwischen zwei solcher korrespondierenden Ionenübergangs-Systeme.

2.1.3.2. Redoxreaktionen

Die Gleichgewichtslage der allgemeinen Redoxreaktionen

$$\nu'\,Ox' + \nu\,Red \rightleftharpoons \nu'\,Red' + \nu\,Ox \tag{2.1.31}$$

kann durch den Gleichgewichtsexponenten

$$pK = -\lg\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)^{\nu} - \lg\left(\frac{a_{Red'}}{a_{Ox'}}\right)^{\nu'} \tag{2.1.32}$$

ausgedrückt werden. Meistens zieht man jedoch das leicht meßbare elektrische Potential der beiden korrespondierenden Redoxpaare

$$Red \rightleftharpoons Ox + ze$$

$$z'e + Ox' \rightleftharpoons Red'$$

zur Charakterisierung der Gleichgewichtslage heran. Der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und den Aktivitäten von Elektronen-Donator und Elektronen-Akzeptor wird durch die NERNSTsche Gleichung ausgedrückt:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \tag{2.1.33a}$$

bzw.

$$E' = E^{\ominus'} + \frac{RT}{z'F}\ln\frac{a_{Ox'}}{a_{Red'}} \tag{2.1.33b}$$

Für die Normierung der Aktivitäten und deren Ersatz durch Molaritäten gilt hier das gleiche wie für die Gleichgewichtsbeschreibung durch das Massenwirkungsgesetz (s. S. 33). Bei Reversibilität der Teilvorgänge stellt sich nach erfolgter Umsetzung ein gemeinsames Gleichgewichtspotential ein; für den Gleichgewichtszustand gilt

$$\left[E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right] - \left[E^{\ominus} + \frac{RT}{z'F} \ln \frac{a_{Ox'}}{a_{Red'}}\right] = 0 \qquad (2.1.33c)$$

und unter Hinzuziehung von Gleichung (2.1.32)

$$pK = \frac{\nu' z' MF}{RT}(E^{\ominus} - E^{\ominus\prime}) = \frac{\nu z MF}{RT}(E^{\ominus} - E^{\ominus\prime}) \quad (M = \lg e) \qquad (2.1.34)$$

Auch den Halbreaktionen lassen sich Redoxexponenten zuordnen [2.1.9]:

$$pK_{Ox} = \frac{zMF}{RT} E^{\ominus} \qquad (2.1.35a)$$

$$pK_{Red'} = -\frac{z'MF}{RT} E^{\ominus\prime} \qquad (2.1.35b)$$

so daß für die Gesamtreaktion ebenfalls gilt

$$pK = \nu pK_{Ox} + \nu' pK_{Red'} \qquad (2.1.36)$$

Durch Einführung der Redoxexponenten vereinfacht sich die Gleichgewichtsberechnung für Reaktionskombinationen mit Protolyse-, Fällungs- oder Komplexierungsvorgängen wesentlich. Der Bruttogleichgewichtsexponent wird durch Addition der Exponenten aller Teilreaktionen erhalten.
Findet neben dem Elektronen- gleichzeitig ein Protonenaustausch statt:

$$Red = Ox + ze + m H^{+}$$

so drückt man das elektrische Potential vorteilhaft aus durch die Beziehung

$$F = E^{\ominus} + \frac{1}{z}\frac{RT}{MF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} - \frac{m}{z}\frac{RT}{MF} pH \qquad (2.1.37)$$

Jedem Potential E läßt sich aber auch ein fiktiver Gleichgewichtsdruck an Wasserstoff zuordnen, unter Beziehung auf das korrespondierende $H_2/2\,H_3O^+$-Redoxsystem:

$$-\lg p_{H_2} = \frac{E}{0{,}0295} + 2\,pH \quad (25\,^{\circ}C)$$
$$-\lg p_{H_2} \equiv rH \qquad (2.1.38)$$

Diese rH-Werte stellen für Redoxydationen mit gleicher Anzahl ausgetauschter Elektronen wie Protonen eine pH-unabhängige Größe zur Gleichgewichtsbeschrei-

bung dar [2.1.9]. Das trifft für viele organische Reaktionen des Typs

$$\mathrm{Red} \rightleftharpoons m\mathrm{H} + \mathrm{Ox}$$

bzw.

$$\mathrm{Red} \rightleftharpoons m(\mathrm{e} + \mathrm{p}) + \mathrm{Ox}$$

zu. In diesem Fall ergibt sich nämlich für den fiktiven Wasserstoffdruck

$$r\mathrm{H} = \frac{E^{\ominus}}{0{,}0293} + \frac{2}{m} \lg \frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}} \; (25\,^{\circ}\mathrm{C})$$

Soll der Umsetzungsgrad einer Redoxydation potentialmäßig verfolgt werden, so führt man den Reduktionsgrad (x_{Red}) bzw. den Oxydationsgrad (x_{Ox}) in die NERNSTsche Gleichung ein:

$$x_{\mathrm{Red}} = \frac{c_{\mathrm{Red}}}{c_{\mathrm{Red}} + c_{\mathrm{Ox}}}; \quad x_{\mathrm{Ox}} = \frac{c_{\mathrm{Ox}}}{c_{\mathrm{Red}} + c_{\mathrm{Ox}}} \tag{2.1.39}$$

Es wird

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{z\mathrm{F}} \ln \frac{x_{\mathrm{Ox}}}{1 - x_{\mathrm{Ox}}} \tag{2.1.40a}$$

bzw.

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{z\mathrm{F}} \ln \frac{1 - x_{\mathrm{Red}}}{x_{\mathrm{Red}}} \tag{2.1.40b}$$

Das Schaubild der Funktion ist in beiden Fällen eine bilogarithmische Kurve. Die graphische Wiedergabe gestattet einen anschaulichen Vergleich der Gleichgewichtsverhältnisse in Anwesenheit verschiedener Redoxpaare.

Im Gegensatz zu den sehr schnell verlaufenden Protolysen unterliegt der Elektronenaustausch oft sehr starken Hemmungen. Die reversiblen Potentiale im Sinne der NERNSTschen Gleichung lassen in solchen Fällen keinen Schluß zu auf die zu erwartende Reaktion. Durch Addition eines zusätzlichen Potentialbetrages, in Analogie zur Überspannung (η) bei elektrolytischen Prozessen, läßt sich jedoch das tatsächliche Redoxverhalten durch die Gleichung

$$E_{\mathrm{eff}} = E^{\ominus} + \frac{RT}{z\mathrm{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}} + \eta \tag{2.1.41}$$

charakterisieren [2.1.10].

Die Überspannung wird durch die Temperatur beeinflußt. Temperaturerhöhung vermindert die Reaktionshemmungen oder hebt sie ganz auf. Man beobachtet solche Effekte kinetischer Natur vor allem bei Redoxydationen, an denen Gase (O_2; H_2) beteiligt sind. Auch die Passivierungserscheinungen in Metall/Säure-Systemen gehen auf die gleiche Ursache zurück.

2.2. Nachweismethoden (Qualitative Analyse)

Im Idealfall spricht eine Nachweisreaktion auf eine einzige Partikelart an, sie ist spezifisch für diese. Meist muß man sich jedoch mit mehr oder weniger selektiven Reaktionen begnügen, das sind solche, die eine kleinere Zahl verwandter Partikel

erfassen. Durch Auswahl geeigneter Bedingungen (pH-Wert, Maskieren von störenden Teilchen) kann die Selektivität mancher Reaktionen gesteigert werden, günstigenfalls bis zur Spezifität.
Ferner soll eine Nachweisreaktion es gestatten, eine möglichst geringe Menge einer Partikelart nachzuweisen. Sie soll also möglichst hohes Nachweisvermögen besitzen. Zahlenmäßig eindeutig läßt sich dies nur durch mathematisch-statistische Methoden festlegen (Abschn. 1.3. und 10.3.2.).
Für praktische Zwecke wird sie empirisch mittels Verdünnungsreihen bestimmt und zahlenmäßig angegeben als Grenzkonzentration D in g/ml, das ist die kleinste noch sicher nachweisbare Konzentration des gesuchten Stoffes, oder besser als deren negativer Logarithmus pD, der Empfindlichkeitsexponent. Daraus läßt sich, wenn das Arbeitsvolumen bekannt ist, die kleinste noch sicher erfaßbare Masse in μg, die Erfassungsgrenze (nicht im statistischen Sinne) berechnen. Bei der Bestimmung dieser Größen mittels Verdünnungsreihen stößt man auf eine Konzentration, bei der die Reaktion einmal positiv, einmal negativ ausfällt, die Unsicherheitsgrenze [10.3.12].
Bei allen qualitativen Nachweisen muß man sich immer vor Augen halten, daß der negative Ausfall eines Nachweises keineswegs die Abwesenheit des gesuchten Stoffes beweist, sondern nur, daß seine Konzentration unterhalb der Grenzkonzentration dieser Reaktion, und zwar unter Berücksichtigung aller störenden Einflüsse (besonders von Fremdionen), liegt. Bei genügend hohem Nachweisvermögen stößt man (zumindest theoretisch) auf die sogenannte Allgegenwartskonzentration eines Elementes. Sie liegt bei den einzelnen Elementen natürlich verschieden hoch [2.2.1].
Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der NERNSTschen Gleichung (s. S. 41) lassen sich für vorgegebene Reaktionsbedingungen zwar Aussagen über die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen ableiten, das Nachweisvermögen für einen Stoff ist jedoch auf diesem Wege nicht berechenbar. Verfahrensbedingte Einflüsse sowie begrenztes und schwankendes Nachweisvermögen bei visueller Beobachtung wirken sich stark aus. Hinzu kommt, daß gerade bei niedrigen Konzentrationen Reaktionshemmungen den Reaktionsablauf beeinflussen.
Für Fällungen muß man mit einer Unsicherheitsgrenze schon ab 10^{-3} molaren Lösungen rechnen. Es gibt für die Teilchengröße des Reaktionsproduktes einen bestimmten Schwellenwert, unterhalb dessen die Teilchen mit dem Auge nicht wahrnehmbar sind. Dieser Schwellenwert liegt bei farblosen oder weißen Teilchen entsprechend hoch. Man kann ihn herabsetzen, indem man die farbschwachen Niederschläge mit einem kräftigen Farbstoff adsorptiv anfärbt. Die dadurch eintretende Erhöhung des Nachweisvermögens ist jedoch nur auf die bessere Wahrnehmbarkeit, keinesfalls aber auf eine Verringerung des Ionenproduktes zurückzuführen. Auch durch induziertes Fällen oder induziertes Lösen läßt sich das Nachweisvermögen verbessern (s. S. 38).
Als wertvolle Ergänzung hat sich die Kristalloskopie [2.2.2] bewährt. Die Form von Kristallfällungen ist überall dort zur Kennzeichnung einzelner Stoffe mit dem Mikroskop geeignet, wo sich bei chemischen Reaktionen Kristalle bilden. Dabei erweist sich die genaue Kenntnis der Kristallsysteme als nicht unbedingt erforderlich.

Meist kann man sich mit dem allgemeinen Habitus der Kristalle, die bei einer ganz bestimmten Durchführung der Reaktionen entstehen, begnügen und daraus Schlußfolgerungen qualitativer Art ziehen.

Farbänderungen sind besser zu erkennen als Fällungen. Diesen gegenüber liegt die Nachweisgrenze um ein bis zwei Größenordnungen tiefer. Als Anreicherungsverfahren wird vielfach das *Ausschütteln* in den Farbnachweis einbezogen. Derart empfindliche Nachweise sind auch die Katalysereaktionen, bei denen man die katalysierte Reaktion als Nachweis für den Katalysator benutzt. So beschleunigt das Cu^{2+}-Ion die Reduktion von Eisen(III) durch Thiosulfat wesentlich. Bei Verwendung von Rhodanid als Indikator kann man aus der Entfärbungszeit auf die Anwesenheit von Kupfer schließen.

ARBEITSWEISEN. Die *chemischen* Nachweismethoden haben gegenüber den später behandelten physikalisch-chemischen und physikalischen Methoden den Vorteil, daß sie sich ohne kostspielige Apparaturen und ohne langwierige Auswertung schnell in jedem Laboratorium ausführen lassen. Zu empfehlen ist die Halbmikro- oder Mikrotechnik, auch wenn genügend Probematerial vorliegt. Diese Arbeitsweisen beanspruchen viel weniger Zeit als die bisher üblichen Makromethoden; außerdem wird an oft teuren Reagenzien sowie an Raum und Energie gespart. Sehr viele der in der Makroanalyse gebräuchlichen Nachweise sind ohne weiteres für die Halbmikro- und Mikroanalyse geeignet. Eine Reihe von Mikroreaktionen dagegen, insbesondere Tüpfelreaktionen, sind nur als solche ausführbar.

Je nach der Menge der Probe, die zur Verfügung steht, arbeitet man in Reagenzgläsern verschiedenen Inhalts (Makro-, Halbmikro-, Mikroreagenzgläser), mit Mikrotiegeln und -schälchen, Uhrgläschen und in Glaskapillaren. Im letzten Fall muß man Probe und Reagenz in der Kapillare mit der Zentrifuge mischen und das Reaktionsergebnis unter dem Mikroskop beurteilen. Für eine solche Analyse genügen wenige µl Probenlösung (Ultramikroanalyse). Das Arbeiten in einem Tropfen der Untersuchungslösung ermöglichen die Verfahren der qualitativen Mikroanalyse, die man als Tropfenanalyse bezeichnen kann.

Zur Entwicklung und zum Nachweis kleiner Gasmengen wurden verschiedene Apparate entwickelt [2.2.3]. Die Bildung kleinster Gasmengen läßt sich leicht unter dem Mikroskop erkennen. Man bringt dazu geringste Mengen der festen Substanz auf den Objektträger, deckt sie mit einem Deckgläschen ab und läßt das Reagens von der Seite unter das Deckgläschen fließen. Um die Gasart festzustellen, kann man sich der Gaskammer bedienen, die der *feuchten Kammer* der Biologen nachgebildet ist. Sie besteht aus einem Objektträger, einem Glasring von etwa 15 mm ∅ und einem Deckgläschen. An diesem hängt ein Mikrotropfen des Reagens zum Nachweis des Gases.

Nachweisreaktionen im festen Zustand durch Verreiben der Probe mit festem Reagens wurden vor allem in der Sowjetunion für die Verwendung bei Felduntersuchungen durch Mineralogen, Geologen und Prospektoren entwickelt [2.2.4, 2.2.5]. Eine große Zahl bekannter Ionennachweise, auch solche mit organischen Reagenzien, lassen sich dazu ausnützen. Als Gerät eignet sich sehr gut ein Freiberger Mörser. Auch die Strichplatte der Mineralogen läßt sich verwenden. Am besten verlaufen die Reaktionen, wenn das Reagens mit einer unlöslichen Verbindung reagiert. Zum Beispiel ergibt $PbSO_4$ mit KI verrieben gelbes PbI_2.

Von festen Substanzen geht man auch bei der trockenen Analyse aus. Die Reaktionen werden unter Erhitzen mit und ohne Zusatz von Reagenzien durchgeführt. Charakteristisch für diese Art der qualitativen Analyse ist das Verhalten der Substanzen auf Kohle vor dem Lötrohr. Die sehr einfache und billige apparative Ausrüstung gestattet, Reaktionen bis oberhalb 1000 °C zu beobachten. Darin liegt der Vorteil dieser alten Methode [2.2.6]. Das Nachweisvermögen durch Reaktionen im festen Zustand ist allerdings nicht sehr hoch.

Viele qualitative Nachweisverfahren haben mit der Entwicklung der Tüpfelanalyse an Bedeutung verloren. Diese soll daher nachfolgend etwas ausführlicher behandelt werden.

TÜPFELANALYSE. Bei der Tüpfelanalyse [2.2.7, 2.2.8, 2.2.16] wendet man mindestens einen der Reaktanten – meist die Probe – in Form eines Lösungstropfens an. Sie kann auf porösem oder dichtem Träger ausgeführt werden. Als poröses Material bewährt sich am besten Tüpfelpapier, ein besonders gut saugendes dickes Filterpapier. Daneben werden auch Plättchen aus Gips oder aus anderem porösem Material empfohlen. Dichte Träger sind Tüpfelplatten aus Porzellan oder Glas, Uhrgläschen, Mikroreagenzgläschen u. ä. Die Arbeitsweise ist sehr einfach. Auf Tüpfelpapier werden je ein Tropfen Probe und Reagens, eventuell mit zwischenliegender Trocknung, hintereinander aufgebracht. Bisweilen ist es günstiger, sie nebeneinander aufzusetzen und ineinander fließen zu lassen. Bei Tüpfelanalysen werden die beiden Tropfen in die Vertiefung der Platte gebracht und vermischt. Bei der Tüpfelanalyse auf Filterpapier macht man sich dessen kapillaraktives Verhalten zunutze. Entsprechend der Kapillaraktivität der einzelnen Bestandteile des Gemisches zeigt es ein selektives Adsorptionsvermögen.

Gefällte Stoffe werden in den Kapillaren des Filterpapiers zurückgehalten, während gelöste Anteile weiterwandern. Es kommt daher bei den Tüpfelreaktionen, die zu einer Niederschlagsbildung führen, gewissermaßen zu einer Filtration in der Ebene des Papiers, und das Filtrat sammelt sich rings um den Niederschlagsfleck in einer konzentrierten Randzone, in der man es durch Antüpfeln nachweisen kann. Durch die gegenüber der Probe im Reagenzglas stark geänderten Reaktionsbedingungen wird eine Herabsetzung der Nachweisgrenze erreicht. Die Änderungen bei einer Fällung können sich auf Übersättigungsgrad, Keimbildung und -wachstum, Solbildung, Koagulation, Kristallbildung und Adsorption erstrecken. Die Entstehung eines Nachweisfleckes wiederum ist das Ergebnis eines komplizierten Zusammenwirkens von kapillarer Ausbreitung, Diffusion, Quellung, Adsorption und chemischer Reaktion. Manche Reaktionen verlaufen infolge dieser Einflüsse überhaupt nur auf Papier, nicht aber im Glas oder auf dichtem Träger. Die Durchführung der Tüpfelreaktionen auf der weißen Papierunterlage erleichtert bei der Bildung farbiger Reaktionsprodukte deren Sichtbarkeit, was für das Nachweisvermögen von großer Bedeutung ist. Gleichzeitig wird bei einer solchen Durchführung das Nachweisvermögen noch dadurch weiter erhöht, daß sich das Reaktionsprodukt nur in der zweidimensionalen Ebene des Papiers ausbreitet, wodurch eine gewisse Anreicherung stattfindet, etwa im Vergleich zu dem im Reagenzglas durchgeführten Versuch.

Eine Reihe bekannter Reaktionen kann für Tüpfelnachweise ausgenutzt werden. Der umfangreiche Ausbau dieses Verfahrens wurde aber erst durch die breite Anwendung organischer Chelatbildner, insbesondere der zur Innerkomplexbildung befähigten Reagenzien, ermöglicht [2.2.20]. pH-Änderungen ergeben sich meist recht einfach, indem man den Fleck über die offene HCl-, Essigsäure- oder Ammoniakflasche hält. Bei Reaktionen auf der Tüpfelplatte läßt sich das Reaktionsgemisch sogar zum Sieden bringen, indem man einen heißen Platindraht oder ein erhitztes Magnesiastäbchen eintaucht. So kann man z. B. nitrose Gase auskochen. Mikroreagenzgläser müssen im Wasser-, Glycerol- oder Ölbad oder im Metallheizblock unter Temperaturkontrolle erhitzt werden. Bei Tüpfelanalysen ist man bestrebt, die

einzelnen Bestandteile eines Gemisches möglichst spezifisch nachzuweisen. Dabei sind störende Einflüsse auf chemischem Wege durch geeignete Reaktionslenkung auszuschalten. Die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelmethoden ist sehr bequem und zeitsparend, da sie den oft langwierigen und mühsamen Trennungsgang umgeht. Allerdings wird eine gründliche Kenntnis der Reaktionen der einzelnen Elemente verlangt, damit man für jeden einzelnen Fall nach den gegebenen Bedingungen den bestmöglichen Weg wählen kann. Der nötigen Probemenge nach ist sie ein mikro- bis ultramikrochemisches Verfahren. Der Nachweis von zehntel bis hundertstel Mikrogramm ist oft ohne Schwierigkeiten möglich. Durch besondere Techniken läßt sich das Nachweisvermögen von Tüpfelreaktionen noch steigern. Schon das Eintrocknen des zuerst aufgesetzten Proben- oder Reagenstropfens erhöht die Konzentration der Reaktionsteilnehmer und erniedrigt damit die Nachweisgrenze. Setzt man den Tropfen anteilweise mit Zwischentrocknung auf, wird die nachweisbare Menge noch geringer. Noch wirksamer ist die Akrotechnik nach SKALOS [2.2.9]. In die feine Spitze eines entsprechend zugeschnittenen Filterpapierstreifens saugt man einen kleinen Teil des Probetropfens, trocknet, saugt an dieselbe Stelle einen weiteren Teil des Tropfens und wiederholt das, bis der ganze Tropfen in der Spitze konzentriert ist. Ähnlich kann man die Substanz auch in einem dünnen Faden konzentrieren und diesen nach dem Zusammenbringen mit dem Reagens unter dem Mikroskop betrachten. Durch solche Techniken wird das Nachweisvermögen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen gesteigert. Ebenso kann man das Nachweisvermögen durch Einsatz von Ionenaustauschharzen verbessern. Zum Nachweis von Cobalt kann man nach [2.2.10] die Nachweisreaktion mit Thiocyanat auf einem Körnchen eines Anionenaustauschers durchführen. Nach diesem Prinzip läßt sich eine große Zahl von Ionen in äußerst geringer Konzentration nachweisen. Man kann den Austauscher auch vorher mit dem Reagens beladen und trocknen. Eine weitere Methode zur Erniedrigung der Nachweisgrenze ist die Verwendung von Papier, das mit löslichem, noch besser mit unlöslichem Reagens imprägniert wurde. Ein Grund ist der Wegfall der Verdünnung durch die Reagenzlösung. Für im Papier erzeugte feste Reagenzien (z. B. Zinkhexacyanoferrat(II) für Cu^{2+}, Fe^{3+}) kommt noch hinzu, daß jede Diffusion und jedes Wegspülen des Reaktionsproduktes entfällt. Sehr wichtig ist auch die feine Dispersion des Fällungsmittels auf dem Papier. So läßt sich im Papier erzeugtes MnO_2 durch geringe Mengen von Reduktionsmitteln zu Mn^{2+} entfärben.

Reagenzpapiere erhält man auch, wenn man Filterpapier mit flüssigen Ionenaustauschern tränkt, die mit Reagens beladen sind oder nachträglich beladen werden [2.2.11]. Handelsübliche Austauscherpapiere lassen sich ebenso verwenden. Reaktionen auf imprägniertem Papier können leicht zu schnellen halbquantitativen Bestimmungen im Mikrogrammbereich genützt werden. Man mißt dazu die Fläche des auf dem Papier entstandenen Fleckes aus und entnimmt den Gehalt einer ebenso hergestellten Eichskala.

Auf Papier führt man auch solche Tüpfelreaktionen aus, bei denen fluoreszierende Verbindungen entstehen oder eine vorhandene Fluoreszenz gelöscht wird. Man beobachtet dann die Tüpfel unter einer Analysenquarzlampe. Die Fluoreszenz ist

stark von äußeren Bedingungen abhängig (pH-Wert; Fremdstoffe können sie löschen).
Das selektive Adsorptionsvermögen des Filterpapiers gegenüber den gelösten Stoffen führt zu Trenneffekten. Dabei ist zu beachten, daß die Trennung nie quantitativ ist und nur bei hinreichend verdünnten Lösungen gelingt. So können gefärbte Zonen verschieden weit vom Mittelpunkt des Fleckes entstehen. Mitunter lassen sich zwei oder drei Zonen nebeneinander auf demselben Fleck nachweisen (chromatographischer Effekt).
Die Arbeitstechnik der Tüpfelanalyse versucht, Trennoperationen zu umgehen. Trotzdem lassen sie sich nicht immer vermeiden. Eine besonders elegante Trennoperation ist die Ringofentechnik nach WEISZ [2.2.12, 2.2.19]. Der Ringofen besteht aus einem elektrisch heizbaren, zylindrischen Metallblock mit einer zentrischen Bohrung. Auf diese Bohrung wird ein Rundfilter gelegt, man befestigt es mit einem Kunststoffring. In der Mitte des Filters war zuvor der Probetropfen (1.5 µl) aufgetragen und in einem kleinen Glasgerät mit H_2S-Gas behandelt worden. Läßt man nun auf die Mitte des Fleckes aus einer Kapillarpipette 0,05 N HCl fließen, so wandern die mit H_2S nicht gefällten Kationen mit der Salzsäure nach außen. Über der heißen Ofenwand verdampft die Lösung, wobei sich die Kationen als Chloride in Form eines sehr schmalen Ringes abscheiden. Dann schneidet man das Filter in Sektoren und kann darauf die einzelnen Kationen nachweisen. Die Mitte des Filters stanzt man kreisförmig aus und legt sie auf die Mitte eines frischen Filters im Ofen. Man löst die Sulfide ebenfalls und wäscht sie in einem Ring auf dem zweiten Filter nach außen usw. Einen Trennungsgang durch Extraktion und nachfolgenden Nachweis mit Ringofentechnik beschreiben HASHMI u. a. [2.2.13] sowohl für Kationen als auch für Anionen.

PRÜFUNG AM WERKSTÜCK. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, von einem Werkstück Proben nahezu zerstörungsfrei zu entnehmen, allerdings nur von der Oberfläche. Man setzt dazu auf einem ebenen Stück des zu prüfenden Objekts innerhalb eines aufgebrachten Paraffinringes einen Tropfen Lösesäure auf, nimmt nach einiger Einwirkungszeit die entstandene Lösung mit einer Kapillarpipette ab und untersucht sie. Man kann auch die Lösung direkt auf dem Stück mit einem Reagenzpapier prüfen. Ist das Werkstück leitend, so ist auch die Anwendung der Elektrographie möglich [2.2.14]. Man verbindet das Werkstück mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle, legt auf die Oberfläche ein mit Elektrolytlösung – z. B. KCl – getränktes Filterpapier, darauf ein Reagenzpapier und preßt ein Al- oder Pb-Plättchen, das mit dem negativen Pol verbunden ist, dagegen. Der Strom bewirkt eine anodische Auflösung des Materials. Inhomogenität der Oberfläche, Risse in metallischen Überzügen lassen sich so leicht nachweisen (Abdruckverfahren). Besonders geeignet sind dazu Papiere mit einer die Diffusion verringernden Schicht, wie z. B. Gelatinepapier (hergestellt durch Ausfixieren unbelichteter Photopapiere). Es gibt handliche Apparate (Elektrographen), in die kleine Werk- und Probenstücke zwischen Elektroden eingeklemmt werden können.

Die Probenahme an festem Material (Minerale, Legierungen) kann zerstörungsfrei auch durch Überstreichen des Stückes mit einem Korundstäbchen [2.2.17] (Probenmenge 0,2 bis 2 mg) oder durch Erzeugen eines Striches auf der Strichplatte des Mineralogen geschehen. Aufschlüsse und verschiedene Nachweise sind direkt am Stäbchen oder auf der Strichplatte möglich. SKALOS [2.2.18] legt auf den löslich gemachten Strich einen Streifen Klebfolie, drückt nach dem Abnehmen auf die Probenseite des Streifens einen Streifen Filterpapier und führt auf diesem mehrere verschiedene Tüpfelreaktionen aus (Ichnographie).

MOLEKÜLREAKTIONEN ALS NACHWEIS. Die Arten der Nachweismethoden sind in der anorganischen und der organischen Chemie insofern verschieden, als für den Nachweis anorganischer Stoffe fast immer Ionenreaktionen, für den organischen aber in der Hauptsache Molekülumsetzungen verwendet werden. Reaktionen zwischen Ionen verlaufen meist schnell und eindeutig, solche zwischen Molekülen sind oft langsam, unvollständig und von Nebenreaktionen begleitet (s. S. 37). Dies und die sehr große Zahl von Verbindungen, mit denen man es in der organischen Chemie zu tun hat und deren Eigenschaften z. T. wenig voneinander verschieden sind (homologe Reihen), machen die qualitative Untersuchung organischer Stoffe ungleich schwieriger als die der anorganischen. Die Aufgabe der qualitativen organischen Analyse ist es meist, die Identität eines unbekannten Stoffes mit einem bereits bekannten festzustellen oder die Natur eines neuen, unbekannten Stoffes aufzuklären. Zwar hat man es auch bei organischen Stoffen mitunter mit Ionen zu tun; sie sind jedoch mit wenigen Ausnahmen komplizierter Struktur, so daß einfache Ionenreaktionen wie bei der anorganischen Analyse kaum möglich sind.

Vor der Untersuchung wird es oft nötig sein, die Reinheit des Stoffes zu prüfen und gegebenenfalls diesen Stoff vor der Analyse durch verschiedene geeignete Verfahren aus einem Gemisch rein abzutrennen (fraktionierte Destillation, Umkristallisieren, Sublimieren, Extraktion, Chromatographie, Zonenschmelzen u. a.). Ferner wird man nicht umhinkönnen, unter Umständen die qualitative Prüfung durch quantitative Bestimmungen (z. B. Elementaranalyse) und Messung von Stoffkonstanten (Siede- und Schmelzpunkte, Dichte, Löslichkeit, optische und kristalloptische Daten, Spektren) zu ergänzen. Komplizierter aufgebaute Moleküle müssen nach bestimmten Verfahren aufgespalten und die Spaltstücke getrennt untersucht werden. Oft werden auch einander sehr ähnliche Stoffe in Derivate mit differenzierten Eigenschaften überführt. FEIGL [2.2.15] hat die Tüpfelanalyse für organische Stoffe und deren funktionelle Gruppen entwickelt. Dadurch ist es möglich, eine große Zahl organischer Reaktionen im Mikromaßstab in einfacher, wenig Zeit verbrauchender Weise als Nachweisreaktionen auszunutzen. Manche organischen Nachweise der Makrochemie verlaufen allerdings nur unter solchen Bedingungen, daß sie als Tüpfelreaktionen nicht ausgeführt werden können.

Die Nachweisgrenze für funktionelle Gruppen ist sehr von der Struktur der Verbindung abhängig. Als Beispiel für die Veränderung dieser Nachweisgrenze durch das

restliche Molekül se: der Aldehydnachweis mit fuchsinschwefliger Säure als Tüpfelreaktion auf der Tüpfelplatte angeführt (Tab. 2.2.1).

Tabelle 2.2.1. Aldehydnachweis mit fuchsinschwefliger Säure

Stoff	Grenzkonzentration D in g ml^{-1}	pD
Formaldehyd	$3 \cdot 10^{-5}$	4,5
Acetaldehyd	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	3,9
Furfural	$6 \cdot 10^{-4}$	3,2
Benzaldehyd	$9 \cdot 10^{-4}$	3,05
Salicylaldehyd	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
m-Hydroxybenzaldehyd	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,8
p-Hydroxybenzaldehyd	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5
Anisaldehyd	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5

Sehr schwierig ist der Nachweis einzelner Glieder einer homologen Reihe nebeneinander, besonders wenn ein Glied im Überschuß vorhanden ist. In diesem Falle hilft nur der Einsatz sehr wirkungsvoller Trennmethoden (Abschn. 7.1.), wie sie etwa die Chromatographie in ihren verschiedenen Ausführungsformen, die Elektrophorese oder die multiplikative Verteilung sind.

2.3. Gravimetrische Analyse

Die Gravimetrie ist eine Methode der quantitativen Analyse, bei der ein gelöster Probenbestandteil durch Fällung in eine schwerlösliche Verbindung überführt wird, aus deren Masse man mit Hilfe der stöchiometrischen Gesetze die Menge des interessierenden Bestandteils ermittelt. Die für eine gravimetrische Bestimmung ausgewählte Verbindung soll eine geringe Löslichkeit besitzen, definierte Zusammensetzung aufweisen sowie gut und schnell von der Lösungsphase abtrennbar sein.

2.3.1. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung

Die Löslichkeit L (mol l^{-1}) einer schwerlöslichen Verbindung A_mB_n steht gemäß dem Massenwirkungsgesetz (s. S. 33)

$$\begin{aligned} &A_mB_n(s) \rightleftharpoons m\mathrm{A}^{n+} + n\mathrm{B}^{m-} \\ &K_{s(L)} = a^m_{\mathrm{A}^{n+}} a^n_{\mathrm{B}^{m-}} \end{aligned} \tag{2.3.1}$$

mit der Löslichkeitskonstanten $K_{s(L)}$ – auch thermodynamisches Löslichkeitsprodukt genannt – in dem Zusammenhang

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s(L)}}{m^n n^n f^m_{\mathrm{A}} f^n_{\mathrm{B}}}} \tag{2.3.2}$$

In Anbetracht der niedrigen Sättigungskonzentrationen $c_{A^{n+}}$ bzw. $c_{B^{m-}}$ wird das Gleichgewicht oft durch das sogenannte Löslichkeitsprodukt

$$K_{c(L)} = c^m_{A^{n+}} c^n_{B^{m-}} \tag{2.3.3}$$

beschrieben. Herrschen in der Lösung geringe Ionenstärken (s. S. 34), ist dies in guter Näherung möglich. Für eine genaue Beurteilung der Löslichkeitsgleichgewichte folgt aus Gleichung (2.3.2), daß L mit zunehmender Ionenstärke der Lösung wächst. Die Änderung der Ionenstärke wird vorwiegend von Fremdionen bewirkt. Aber auch erhöhte Eigenionenkonzentration zeigt einen löslichkeitserhöhenden Einfluß. Obgleich L gegenüber $K_{a(L)}$ konzentrationsabhängig ist, ist die Löslichkeit für die analytische Praxis wichtiger als die Löslichkeitskonstante. Das folgt auch daraus, daß z. B. ein 1,1-Elektrolyt im Vergleich zu einem 1,2-Elektrolyten bei gleicher Löslichkeitskonstante eine geringere Löslichkeit besitzt. Der Haupteinfluß von niederschlagseigenen Ionen auf die Löslichkeit besteht in einer Löslichkeitsverringerung. Dafür läßt sich mit der Näherung $f = 1$ formulieren:

$$L_{(A)} = \sqrt[n]{\frac{K_{c(L)}}{n^n c^m_A}} \tag{2.3.4}$$

$$L_{(B)} = \sqrt[m]{\frac{K_{c(L)}}{m^m c^m_B}} \tag{2.3.5}$$

wobei $L_{(A)}$ für einen Überschuß an Ionen A und $L_{(B)}$ für einen Überschuß an Ionen B gilt. Für $m > n$ z. B. ergibt sich daraus außerdem, daß für die Verbindung A_mB_n bei gleichem Überschuß von A oder B die Löslichkeitsverminderung durch A größer als durch B ist.

Mit einer normalen Analysenwaage ist eine Wägung auf 0,1 mg möglich. Der aus der Löslichkeit herrührende Fehler soll deshalb 0,05 mg nicht übersteigen. Rechnet man bei der Fällung mit einem Lösungsvolumen von 500 ml (einschließlich Waschwasser), so liegt die obere Löslichkeitsgrenze bei 0,1 mg l^{-1}. Bei einem Molekulargewicht der Verbindung von etwa 100 entspricht dies einer Löslichkeit von 10^{-6} mol l^{-1}. Die Löslichkeitsbeeinflussung durch Eigenionen ist besonders bedeutsam, da bei vielen analytisch genutzten Niederschlägen diese Grenzlöslichkeit in reiner gesättigter Lösung nicht erreicht wird (z. B. beträgt $L_{AgCl} = 10^{-5}$, $L_{BaSO_4} = 10^{-5}$, $L_{CaC_2O_4} = 5 \cdot 10^{-5}$, $L_{CaF_2} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$, $L_{PbSO_4} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}).

Der komplexe Charakter der Löslichkeitsbeeinflussung durch Eigenionen und Ionenstärke ist aus Bild 2.3.1 zu ersehen. Es stellt die Löslichkeit von $PbSO_4$ bei verschiedener Konzentration an Na_2SO_4 dar. Kurve 2 zeigt die Löslichkeitsverringerung entsprechend Gleichung (2.3.4) ohne Berücksichtigung der Ionenstärke. Bei Kurve 1 ist die Ionenstärke einbezogen. Man sieht, daß die Löslichkeitsverminderung geringer ist als bei Kurve 2.

Ferner wird die Löslichkeit beeinflußt, wenn mindestens ein Partner der schwerlöslichen Verbindung A_mB_n an einem zweiten Gleichgewicht beteiligt ist. Sie wird

dann merklich, wenn sich die Konstante K dieses Gleichgewichts der Löslichkeitskonstante $K_{s(L)}$ nähert, und ist besonders zu beachten, wenn $K = K_{s(L)}$. Dabei ist $L \approx 1/K$ und direkt proportional der Konzentration des zum zweiten Gleichgewicht gehörenden zweiten Partners. Die Störreaktion kann dabei eine Komplexbildung, ein Redoxvorgang, eine Protolyse, ein Fällungsaustausch oder ein Ionenaustausch sein.

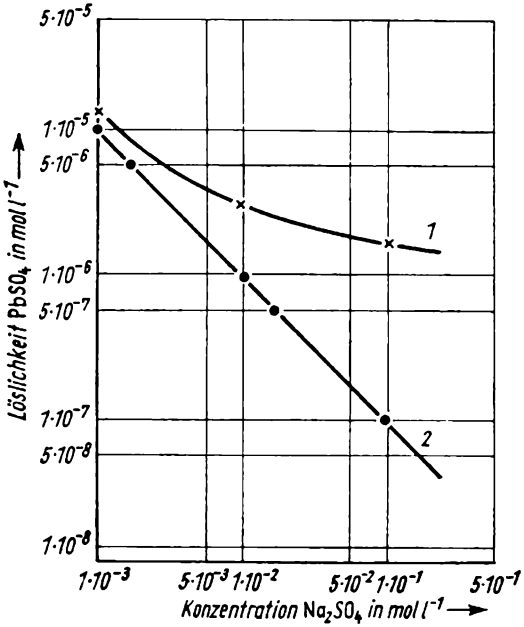


Bild 2.3.1. Löslichkeit von $PbSO_4$ in Abhängigkeit von der Na_2SO_4-Konzentration
Kurve 1 Löslichkeitsänderung mit Berücksichtigung der Ionenstärke
Kurve 2 Löslichkeitsänderung ohne Berücksichtigung der Ionenstärke

Am häufigsten treten in der Praxis Säure-Base-Reaktionen auf. So gilt für den Fall einer schwerlöslichen Verbindung AB mit B^- als Base:

$$L = \sqrt{K_{c(L)}\left(1 + \frac{C_{H^+}}{K_S}\right)} \tag{2.3.6}$$

worin K_S die Konstante für das Gleichgewicht

$$HB = B^- + H^+$$

ist.

Derartige Vorgänge haben andererseits eine praktische Bedeutung für die quantitative Trennung unterschiedlicher Elemente, deren Ionen mit dem gleichen Fällungsmittel schwerlösliche Verbindungen bilden. Voraussetzung dafür ist, daß die Löslichkeiten dieser Verbindungen eine ausreichende Differenz aufweisen. Häufig genutzt wird so die Trennung von Metallionen durch Fällung als Hydroxide oder Sulfide. Anschaulich läßt sich dies darstellen, wenn man z. B. im Falle der Sulfide die Löslichkeit gegen den pH-Wert aufträgt (Bild 2.3.2). Hieraus lassen sich sowohl die Fällungs-

bedingungen als auch die Trennungsmöglichkeiten ablesen. Man sieht, daß Cd und Pb schon bei pH = 1 quantitativ gefällt werden. Weiterhin ist ersichtlich, daß z. B. Zn und Mn, Pb und Fe durch Sulfidfällung bei Einhaltung entsprechender pH-Werte zu trennen sind, nicht aber Pb und Cd oder Fe und Mn.
Neben den chemischen wirken auch physikalische Einflüsse auf die Löslichkeit. Da die Auflösung einer Substanz meist ein endothermer Vorgang ist, wächst die Löslichkeit mit der Temperatur. Da für die Löslichkeit einer heteropolaren Verbindung u. a. auch Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment des Lösungsmittels maßgebend sind,

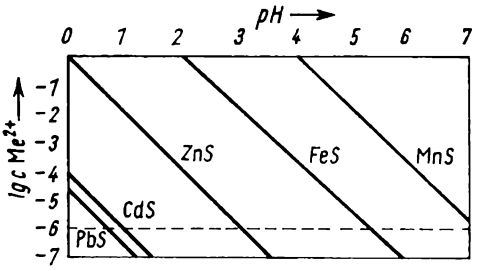


Bild 2.3.2. Abhängigkeit der Löslichkeit von Metallsulfiden vom pH-Wert in H_2S-gesättigter Lösung (20 °C)

ändert sich die Löslichkeit auch mit der Wahl des Lösungsmittels. Organische Lösungsmittel und ihre Gemische mit Wasser haben im allgemeinen eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser. Dadurch wird die Löslichkeit einer gegebenen Substanz vermindert. Ein indirekter Lösungsmitteleinfluß spielt bei der Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser eine Rolle. Da diese im allgemeinen eine geringere Dielektrizitätskonstante als Wasser aufweisen, vermindert Elektrolytzusatz zu einer wäßrigen Nichtelektrolytlösung die Löslichkeit (Aussalzen). Das beruht darauf, daß der Elektrolyt H_2O-Moleküle in seiner Hydrathülle bindet, wodurch die Konzentration des Nichtelektrolyten gegenüber dem *freien* Wasser wächst. Diese Erscheinungen sind insbesondere bei der Verwendung organischer Fällungsmittel zu beachten.
Da mit Verringerung der Teilchengröße des Niederschlages seine Oberflächenenergie zunimmt, wächst damit auch seine Löslichkeit. Die Löslichkeit kleiner Teilchen vom Radius r ergibt sich näherungsweise zu

$$L_r = L\left(1 + \frac{2\sigma V_M}{rRT}\right) \tag{2.3.7}$$

Es bedeuten L die Löslichkeit großer Teilchen, σ die Oberflächenspannung der festen Phase und V_M ihr Molvolumen. Die Löslichkeitserhöhung wird merklich, wenn $r < 2\,\mu m$.

2.3.2. Der Niederschlag

Die als zweite Bedingung genannte definierte Zusammensetzung des Niederschlages läßt sich in der Praxis nur angenähert erfüllen. Dabei sind natürlich nichtstöchio-

metrische Verbindungen, wie z. B. manche Sulfide, von vornherein für eine analytische Nutzung ungeeignet, es sei denn, sie werden nach der Fällung in stöchiometrische Verbindungen umgewandelt. Es können aber auch stöchiometrische Verbindungen in ihrer Zusammensetzung verändert werden. Da die ausfallenden Niederschläge in der Regel eine große Oberfläche haben, tritt vor allem bei heteropolaren Verbindungen Adsorption auf. Für ihr Ausmaß lassen sich folgende Regeln angeben:

Eigenionen werden gegenüber Fremdionen bevorzugt adsorbiert. Von Fremdionen werden zunächst die adsorbiert, die mit einem Gitterion eine schwerlösliche oder schwach dissoziierte Verbindung bilden können. Je deformierbarer ein Ion ist, desto stärker wird es adsorbiert. Die Adsorption wächst mit der Konzentration des adsorbierten Teilchens in der Lösung (Abschn. 7.).

Bei schnellem Kristallwachstum werden adsorbierte Ionen oder Mutterlauge im Kristallverband eingeschlossen (*Okklusion*). Sind im Fällungssystem den Gitterionen isomorphe Ionen anwesend, so können sich *feste Lösungen* bilden. Dazu kommt der Vorgang der *Nachfällung:* Infolge Adsorption ist die Konzentration der Ionen an der Phasengrenze größer als im Lösungsinneren; es kann dort das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung zwischen adsorbierten Ionen und in der Lösung vorhandenen Fremdionen überschritten werden, ohne daß es in der Lösung selbst erreicht wird.

2.3.3. Phasentrennung

Die dritte Bedingung, die zweckmäßige Abtrennbarkeit der festen Phase, betrifft in erster Linie die Morphologie des Niederschlags. Dieser läßt sich am besten abtrennen, wenn die Teilchen möglichst groß sind. Die Teilchengröße ist abhängig von der Geschwindigkeit der Keimbildung w und des Keimwachstums v.
Für diese gilt

$$w = k \frac{Q - L}{L} \tag{2.3.8}$$

$$v = k'(Q - L) \tag{2.3.9}$$

Darin sind k bzw. k' Konstanten, Q die Übersättigung, d. h. die Konzentration der Lösung unmittelbar vor der Ausscheidung, und L die Löslichkeit. Es läßt sich aussagen, daß wenige und große Kristalle entstehen, wenn Q nur wenig größer als L und L möglichst groß ist [2.3.1].

2.3.4. Arbeitstechnik

DIE FÄLLUNG. Die erste und zugleich entscheidendste Operation einer gravimetrischen Bestimmung ist die Fällung. Sie soll einen möglichst unlöslichen Niederschlag definierter Zusammensetzung von gut filtrierbarer Form ergeben.

Die Fällungen werden im allgemeinen in Bechergläsern ausgeführt. Die Gefäßgröße soll dem zu erwartenden Flüssigkeitsvolumen entsprechen. Das Fällungsmittel läßt man zutropfen, in manchen Fällen auch zulaufen. Gerührt wird von Hand mit einem Glasstab. Das Fällungsgefäß soll (außer beim Fällungsvorgang) möglichst ständig mit einem Uhrglas bedeckt sein, damit eine Verunreinigung durch Staub oder Verspritzen (beim Erhitzen) vermieden wird. Zum Filtrieren auf Papier benutzt man einen Trichter, möglichst mit Aussparungen an der Kegelspitze (Analysentrichter), um eine größere freiliegende Filteroberfläche zu schaffen. Zur Filtration auf einen Glas- oder Porzellanfilter unter Anwendung von Vakuum setzt man diese mittels einer Gummimanschette und einer Tulpe auf einen Saugtopf, der über eine Waschflasche an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Die gebräuchlichsten Filtermaterialien sind in Tabelle 2.3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.3.1. Filtermaterialien für die quantitative Analyse

Art	Kennzeichnung	Porengröße in μm	Verwendung
Papierfilter	388 weich[1])		gelartige Hydroxide
	388 mittel	1,5 ... 5	allgemein
	388 hart		feinste Niederschläge
Glasfilter	3[2])	15 ... 40	grob- und feinkörnige Niederschläge
	4	5 ... 15	feine und feinste Niederschläge
Porzellanfilter	A 3[3])	≈8	feine Niederschläge
	A 2	≈7	
	A 1	≈6	feinste Niederschläge

[1]) Papiernummer des VEB Spezialfabrik Niederschlag.
[2]) Filter des VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Die Filter sind durch zwei Ziffern und einen Buchstaben gekennzeichnet, z. B. 9 G 4, dabei gibt die erste Ziffer Form und Größe an, der Buchstabe das Material (z. B. G Geräteglas 20).
[3]) Kennzeichnung der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin.

Um ein günstiges Verhältnis von Übersättigung zu Löslichkeit zu erzielen [Gl. (2.3.8)], gibt man das Fällungsmittel tropfenweise unter Rühren in geringem Überschuß (nicht mehr als 10%, vgl. Gl. (2.3.4) bzw. (2.3.5)) in die heiße Probenlösung; die Konzentrationen von Probenlösung und Fällungsmittel sind zu beachten. Eine Umkristallisation zur Reinigung wird ermöglicht, indem man den Niederschlag einige Zeit mit der Lösungsphase in Berührung läßt. Ist trotz aller Vorkehrungen der Niederschlag nicht rein zu erwarten (z. B. bei hoher Fremdionenkonzentration), so wird er nach der Filtration gelöst und erneut gefällt (Umfällen). Man prüft die Vollständigkeit der Fällung, indem man nach dem Absetzen des Niederschlags zur Probenlösung oder zum Filtrat einige Tropfen Fällungsmittel gibt.

FILTRATION UND AUSWASCHEN. Die Trennung der festen Phase von der Lösungsphase erfolgt in der Regel durch Filtration. Deren Geschwindigkeit wird von der

festen Phase her bedingt durch Teilchengröße und -struktur des Niederschlags. Das Filter, das aus verschiedensten Materialien bestehen kann (Papier, Asbest, Watte, Glas, Porzellan, Metall, Kollodium), wird als Kapillarsystem aufgefaßt. Mit der POISEUILLEschen Gleichung erhält man für die Filtriergeschwindigkeit:

$$v = \frac{F \Delta P r^2}{8 \eta l} \tag{2.3.10}$$

v ist die in der Zeiteinheit durch das Filter geflossene Flüssigkeitsmenge, F die Filterfläche, ΔP die Druckdifferenz an den Kapillaren, r der mittlere Kapillarenradius, l die Kapillarenlänge und η die Viskosität der durchströmenden Flüssigkeit. Demnach läßt sich bei gegebenem Filtermaterial und Niederschlag die Geschwindigkeit durch Erhöhung von ΔP (Anwendung von Druck oder Unterdruck) und Verringerung der Viskosität (Erhöhung der Temperatur) steigern. Die Beziehung [Gl. (2.3.10)] gilt nicht streng, da vom Filtermaterial her noch bestimmte Einflüsse wirksam sind.

Den Niederschlag läßt man vor dem Filtrieren im schräg gestellten Gefäß absitzen und bringt zunächst durch Dekantieren den größten Anteil der Lösungsphase an einem Glasstab auf das Filter. Danach wird der Niederschlag mit dem Rest der Lösung auf das Filter gebracht. Das Auswaschen mit Wasser dient zur Entfernung der Lösungsreste vom Niederschlag. Hierfür gilt die Regel, daß mit kleinen Anteilen mehrmals gewaschen wird. Im abtropfenden Waschwasser prüft man, ob die Verunreinigungen vollständig entfernt sind. Meist enthält das Waschwasser Zusätze, die entweder löslichkeitsvermindernd wirken (Eigenionen, organische Lösungsmittel), die Peptisation kolloider Niederschläge verhindern (Elektrolyte) oder eine Protolyse bestimmter Niederschläge verhindern (Säuren oder Basen).

WÄGUNG. Von der Konstruktion her sind die Waagen im Prinzip gleicharmige oder ungleicharmige Balkenwaagen. Sie können zwei Waagschalen besitzen oder nur eine. In diesem Fall werden die Wägestücke durch Schaltung auf ein Gestänge aufgebracht oder von Trägern über der Waagschale abgenommen. Bei letztgenanntem Typ ist die Empfindlichkeit von der Belastung unabhängig, da diese immer gleich bleibt. Vor der Wägung muß der Niederschlag getrocknet oder, wenn er als nichtstöchiometrische Verbindung vorliegt, in eine stöchiometrische umgewandelt werden. Die anzuwendende Temperatur richtet sich in erster Linie nach der Art des Niederschlags.

2.3.5. Die analytische Aussage

Die Auswertung gravimetrischer Analysen basiert auf der Tatsache, daß als Wägeform eine Verbindung bekannter Zusammensetzung und damit bekannten Molekulargewichts vorliegt. Die Menge des interessierenden Bestandteils läßt sich über eine stöchiometrische Proportion ermitteln.

Tabelle 2.3.2. Auswahl häufig genutzter gravimetrischer Bestimmungsverfahren

Bestimmung von	Fällung als	Arbeitsbedingungen			Auswaage als	Literatur
		Fällungsmittel	Medium	Wärmebehandlg. des Niederschlags °C		
Pt(VI)	Pt	HCOOH	pH 4 ... 5	800	Pt	[2.3.1]
Au(III)	Au	SO_2	schwach sauer	800	Au	[2.3.1]
Si(IV)	$SiO_2 \cdot x\,H_2O$	HCl	HCl	1000	SiO_2	[2.3.1]
W(VI)	$WO_3 \cdot x\,H_2O$	HCl	HCl	800	WO_3	[2.3.1]
Sn(IV)	$SnO_2 \cdot x\,H_2O$	HNO_3	HNO_3	1000	SnO_2	[2.3.1]
Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	NH_3	pH 4 ... 9	800	Fe_2O_3	[2.3.2]
Al^{3+}	$Al(OH)_3$	NH_3 + NH_4Cl	pH 5 ... 7	1000	Al_2O_3	[2.3.1]
Cu^{2+}	CuS	H_2S	sauer	500	Cu_2S	[2.3.1]
Sb^{3+}	Sb_2S_3	H_2S	0,5 M HCl	270...300 in CO_2	Sb_2S_3	[2.3.1]
Ba^{2+}	$BaSO_4$	H_2SO_4;	sauer	800	$BaSO_4$	[2.3.1]
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaCl_2$	sauer	800	$BaSO_4$	[2.3.1]
Pb^{2+}	$PbSO_4$	H_2SO_4	H_2SO_4	600	$PbSO_4$	[2.3.1]
Ag^+; Cl^-	AgCl	HCl; $AgNO_3$	HNO_3 (schwach)	150	AgCl	[2.3.1]
Br^-	AgBr	$AgNO_3$	HNO_3 (schwach)	130	AgBr	[2.3.1]
F^-	CaF_2	$CaCl_2$	essigsauer	400	CaF_2	[2.3.5]
Mn^{2+}	$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_3	900	$Mn_2P_2O_7$	[2.3.2]
Zn^{2+}	$ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2HPO_4$	pH 6 ... 7	500	$Zn_2P_2O_7$	[2.3.2]
Mg^{2+}	$MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$	$(NH_4)_2HPO_4$	NH_3 + NH_4Cl	1000	$Mg_2P_2O_7$	[2.3.2]
Cu^{2+}	Cu-Cupferron-Komplex	Cupferron	Essigsäure + Natriumacetat	900	CuO	[2.3.3]
Co^{3+}	α-Nitroso-β-Naphthol-Komplex	α-Nitroso-β-Naphthol	Essigsäure	130	$Co[C_{10}H_6O(NO)]_3 \cdot 2\,H_2O$	[2.3.3]
Ni^{2+}	Diacetyldioxim-Komplex	Diacetyldioxim	pH 5 ... 10	120	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$	[2.3.3]
K^+	Kaliumtetraphenyloboranat	Natriumtetraphenyloboranat	pH 3 ... 4	110	$K[(C_6H_5)_4B]$	[2.3.2]

Der Meßfehler ergibt sich als

$$\frac{\sigma_g}{p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2} \qquad (2.3.11)$$

p Gehalt der Probe
e Einwaage
a Auswaage

mit σ als Standardabweichung der jeweiligen Grundgesamtheit. Demnach wird der Fehler der Gehaltsbestimmung klein bei niedrigen Meßfehlern und hohen Meßwerten. Die untere Grenze des Meßfehlers ist durch die Art der verwendeten Feinwaage gegeben. Eine Erhöhung der Meßwerte ist nur insoweit ratsam, als dadurch keine anderen Nachteile auftreten (z. B. erhöhter Zeitbedarf für Filtrieren und Waschen). In der Regel soll die Auswaage 200 mg nicht wesentlich überschreiten. Die Einwaage sollte im gleichen Bereich liegen. Der Fehler des stöchiometrischen Faktors ist im allgemeinen zu vernachlässigen. Dieser Faktor wirkt mittelbar auf den Fehler, da durch ihn bei $a_{max} = 200$ mg die Höhe der Einwaage bestimmt ist. Ein großer Umrechnungsfaktor führt zu einer Verbesserung des Gesamtfehlers, wenn Ein- und Auswaage in der gleichen Größenordnung liegen. Der Gesamtfehler wächst an, wenn die Auswaage wesentlich kleiner als die Einwaage ist. Bei der Bestimmung von Hauptbestandteilen sind mit normalen gravimetrischen Methoden Fehler von 0,1 % erzielbar, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln lassen sich auch 0,01 % erreichen. Die Gravimetrie zählt deshalb zu den besonders präzisen Methoden der quantitativen Analyse [2.3.4].

Die häufigsten Ursachen für das Auftreten systematischer Fehler bei gravimetrischen Analysen sind:

ungeeignetes Gefäßmaterial, unreine Chemikalien, unbedeckte Gefäße (Staub, Verspritzen), nicht genügend abgekühlte Gefäße bei der Wägung, zuviel oder zuwenig Waschflüssigkeit, ungeeignetes Filtermaterial, Nichtbeachtung der die Löslichkeit beeinflussenden Parameter.

In Tabelle 2.3.2 sind einige häufig genutzte gravimetrische Bestimmungsverfahren zusammengestellt, mit Hinweisen auf wesentliche Arbeitsbedingungen. Die Gravimetrie eignet sich besonders für die Bestimmung hoher und mittlerer Gehalte. Ihre Vorteile sind: Entfallen der Eichung, hohe Präzision und geringer materieller Aufwand. Der Hauptnachteil ist der für eine Bestimmung notwendige große Zeitbedarf. Deshalb haben diese Verfahren für die industrielle Praxis (Serienanalysen) nur geringe Bedeutung. Sie werden in der Forschung besonders dort eingesetzt, wo man ohne Berücksichtigung des Zeitaufwandes Einzelproben mit hoher Präzision zu analysieren hat.

2.4. Volumetrische Analyse von Lösungen

Im Gegensatz zur Gravimetrie wird bei volumetrischen oder titrimetrischen Analysen die unbekannte Menge eines gelösten Stoffs nicht über ein Reaktionsprodukt ermit-

telt, sondern aus dem Verbrauch eines Reagens bestimmt. Die Meßlösung enthält den *Titrator* in bekannter Konzentration; das verbrauchte Raummaß an Titratorlösung gestattet den Rückschluß auf die Menge des vorgelegten *Titranden.*
In der Maßanalyse sind nur solche chemischen Reaktionen volumetrisch auswertbar, die praktisch vollständig und sehr schnell sowie ohne Nebenreaktionen ablaufen. Dazu ist notwendig, daß sich das Ende der Umsetzung direkt oder indirekt, sei es visuell oder durch Messung einer physikalisch-chemischen Eigenschaft des titrimetrischen Systems, eindeutig erfassen läßt.

2.4.1. Titrationskurven

Der Reaktionsverlauf wird am anschaulichsten durch eine Titrationskurve charakterisiert. Man stellt die Aktivität eines Reaktionspartners oder eine physikalisch-chemische Eigenschaft des Titrand-Titrator-Systems dar in Abhängigkeit vom Umsetzungsgrad, hier *Titrationsgrad* (τ) genannt. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen liegt, als Folge der geforderten Vollständigkeit der Umsetzung, vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes praktisch kein Titrator, danach praktisch kein Titrand vor. Die sich nach jeder Titratorzugabe einstellenden Gleichgewichtszustände beschreibt man daher am zweckmäßigsten bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes durch das Titrandsystem, im Überschußbereich des Titrationsmittels durch das Titratorsystem.
Der Titrationsgrad läßt sich verschiedenartig ausdrücken. So kann der Säure- bzw. Basebruch (s. S. 40) oder der Reduktions- bzw. Oxydationsgrad (s. S. 43) mit τ identisch sein. Allgemein verwendbar ist das Verhältnis von zugesetztem Titrator (C_{Tr}) zur Totalkonzentration des Titranden (C_{Td}), immer unter der Voraussetzung praktisch vollständiger Umsetzung. Unter C_{Tr} hat man sich diejenige Konzentration an Titrator vorzustellen, die vorläge, wenn keine Umsetzung stattgefunden hätte. Nach dem Äquivalenzpunkt ($\tau > 1$) setzt sich C_{Tr} additiv zusammen aus dem Anteil, der für die Reaktion mit dem Titranden verbraucht worden ist ($=C_{Td}$), und dem im Überschuß vorliegenden Titrator ($=c_{Tr}$). Sehr oft wird allerdings anstelle des Titrationsgrades auch auf den Verbrauch an Maßflüssigkeit (ml) bezogen.
Die Titrationskurven haben unterschiedlichen Verlauf. Betrachtet man die Aktivität eines Titranden (oder dessen Ionenexponenten) als Funktion des Titrationsgrades, so erweisen sich logarithmische Kurven (s. S. 75) als sehr zweckmäßig, insbesondere zur Erklärung der visuellen Indikation des Endpunktes durch Farbindikatoren. Die Änderung physikalisch-chemischer Eigenschaften im Titrand-Titrator-System führt oft zu zwei linearen Kurvenästen (s. S. 64), aus denen der Äquivalenzpunkt durch geradliniges Extrapolieren bis zum Schnittpunkt erhalten wird. Zur genaueren Erkennung des Endpunktes sind daneben derivative Darstellungen üblich. Derartige Kurven können von elektronischen Schreibgeräten direkt ausgewiesen werden. Erfolgt die Zugabe der Maßlösung zeitabhängig, so ergibt sich der Verbrauch an Titrator aus dem Papiervorschub.

REDOX-TITRATIONSKURVEN. Der Zusammenhang zwischen Titrand- bzw. Titratorsystem und dem Titrationsgrad zeigt sich am klarsten bei Redoxtitrationen. Man betrachtet τ als Parameter, durch den eine Potentialfunktion gegeben ist. Stoffe, die in verschiedener Ladungsstufe vorliegen können, müssen vor der Titration in einen definierten Zustand umgewandelt werden. Wenn ein Redoxsystem nur aus der Ox- oder der Redform bestehend angenommen wird, so bedeutet dies nach der NERNSTschen Gleichung (s. S. 41) einen unendlichen Potentialwert. Das ist nicht vorstellbar; durch ein sehr starkes Oxydations- bzw. Reduktionsvermögen ist immer eine Möglichkeit gegeben, ein anderes Redoxsystem (z. B. durch Oxydation oder Reduktion des Wassers) zu verändern. Die Konzentration des korrespondierenden Redoxpartners wird danach zwar noch immer unmeßbar klein sein, aber von endlichem Betrag. Das Anfangspotential einer Redox-Titrationskurve ist mithin aus der NERNSTschen Gleichung nicht unmittelbar abzuleiten. Die fortlaufende Gleichgewichtsbeschreibung einer oxydimetrischen Titration auf der Grundlage der Reaktion

$$\mathrm{Red} + \mathrm{Ox}' \rightleftharpoons \mathrm{Ox} + \mathrm{Red}'$$

(Red sei der Titrand, Ox' der Titrator; τ gibt den bereits oxydierten Anteil des Titranden an) ist nach Gleichung (2.1.40a) unter Einsetzen $x_{\mathrm{Ox}} \equiv \tau$ ohne weiteres möglich:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau}{1 - \tau} \tag{2.4.1}$$

Das Schaubild der Funktion ist eine bilogarithmische Kurve, die den Potentialverlauf bis zum Äquivalenzpunkt darstellt, mit dem Existenzbereich $0 < \tau < 1$.
Für $\tau \to 0$ und $\tau \to 1$ strebt das Potential den Werten $-\infty$ bzw. $+\infty$ zu. Die Kurve besitzt einen Wendepunkt, dessen Lage aus der 2. Ableitung hervorgeht:

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} = \frac{RT}{zF} \frac{1}{\tau(1 - \tau)}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} = \frac{RT}{zF} \frac{2\tau - 1}{\tau^2(1 - \tau)^2}$$

Für $\partial^2 E / \partial \tau^2 = 0$ ergibt sich der Wendepunkt $\tau_W = 0{,}5$. Hier wird das Normalpotential $E^{\ominus}$ des Titrandsystems durchlaufen.
Nach dem Äquivalenzpunkt ($\tau > 1$) errechnet sich der Potentialverlauf aus den Aktivitäten des Titratorsystems. Der Titrationsgrad ist definiert als

$$\tau = \frac{c_{\mathrm{Tr}} + C_{\mathrm{Td}}}{C_{\mathrm{Td}}} = \frac{c_{\mathrm{ox}'} + C_{\mathrm{red}}}{C_{\mathrm{red}}}$$

Die gestrichenen Symbole beziehen sich auf das Titratorsystem:

$$E' = E^{\ominus'} + \frac{RT}{z'F} \ln \frac{a_{\mathrm{ox}'}}{a_{\mathrm{red}'}}$$

und man erhält den zweiten Teil der Titrationskurve aus der Beziehung

$$E' = E^{\ominus'} + \frac{RT}{z'F} \ln (\tau - 1) \tag{2.4.2}$$

Der Potentialverlauf ist einfach logarithmisch. $\tau = 2$ führt zum Normalpotential $E^{\ominus'}$ des Titratorsystems. Bei der Aufnahme einer Titrationskurve verschmelzen für $\tau = 1$ die Kurvenäste des Titrand- und des Titratorsystems. Das resultierende steile Kurvenstück gestattet die Bestimmung des Äquivalenzpunktes.

pH-, FÄLLUNGS- UND CHELATOMETRISCHE TITRATIONSKURVEN. Bei Säure-Base-Titrationen wird der pH-Wert des Titrand-Titrator-Systems als Funktion des Titrationsgrades betrachtet. Für die Bestimmung schwacher Protolyte ergeben sich, gültig im Bereich bis zum Äquivalenzpunkt, den Redoxsystemen formal analoge Zusammenhänge. Setzt man in Gleichung (2.1.29 a) den Basebruch $x_B = \tau$, so erhält man

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \lg \frac{\tau}{1 - \tau} \quad (0 < \tau < 1) \tag{2.4.3}$$

Diese Gleichung bezieht sich auf eine schwache Säure als Titrand; die Titration einer schwachen Base könnte unter Zugrundelegung von Gleichung (2.1.29 b) entsprechend gestaltet werden. Die bilogarithmische Kurve hat den Wendepunkt bei $\tau_W = 0{,}5$; das besagt, daß nach halbem Umsatz $\mathrm{pH}_{\tau_W} = \mathrm{p}K_S$ wird. Jedoch machen sich Abweichungen um so mehr bemerkbar, je kleiner die Protolyseexponenten werden. Es stellt sich zwischen korrespondierender Säure und Base bereits für $\tau = 0$ ein durch $\mathrm{p}K_S$ festgelegter pH-Wert ein; die Kurve nimmt vor allem zu Beginn der Titration einen etwas anderen Verlauf, als er sich nach Gleichung (2.4.3) berechnet. – Jenseits des Äquivalenzpunktes ist das Titratorsystem pH-bestimmend. Umsetzungen zwischen nur schwachen Protolyten (als Titrand und als Titrator) würden zu Kurven ohne Steilheit im Äquivalenzpunkt führen. Deshalb muß stets mit einem starken Protolyten titriert werden. Über den Wert

$$\tau = \frac{c_{Tr} + C_{Td}}{C_{Td}} \equiv \frac{c_{B'} + C_S}{C_S} \quad (\tau > 1)$$

und das Ionenprodukt des Wassers (K_W) ergibt sich als pH-bestimmende Gleichung

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_W + \lg C_S + \lg (\tau - 1) \tag{2.4.4}$$

(Durch gestrichene Symbole wird das Titrand- vom Titratorsystem unterschieden; B' ist die als Titrator eingesetzte starke Base.) Der pH-Verlauf ist einfach logarithmisch. Im Äquivalenzpunkt ($\tau = 1$) gehen die Kurvenäste des Titrand- und Titratorsystems ebenso ineinander über, wie für Redoxsysteme gezeigt wurde. Die Höhe des steilen Kurvenstücks ist aber bei protolytischen Umsetzungen nicht nur von der Größe der Säure- (bzw. Basen-) Konstanten des Titranden abhängig, sondern auch

von der Totalkonzentration. Daher müßte hier, strenggenommen, die Volumenänderung im Verlauf einer Titration berücksichtigt werden. Praktisch eliminiert man den Einfluß der Verdünnung weitestgehend durch Verwendung einer möglichst verdünnten Titrand- und einer möglichst konzentrierten Titratorlösung. Charakteristisch ist auch, daß die Größe der pH-Änderung im Äquivalenzpunkt mit steigender Temperatur stark abnimmt. Das geht ebenfalls aus Gleichung (2.4.3) hervor und rührt davon her, daß sich die Autoprotolysenkonstante des Wassers (Abschn. 2.1.3.1.) mit der Temperatur vergrößert bzw. pK_w entsprechend absinkt.
Der Umsatz zwischen starken Protolyten

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

kann zusammen betrachtet werden mit *Fällungstitrationen* (bei Verzicht auf Angabe der Ladungen)

$$mA + nB \rightleftharpoons [A_mB_n]_s$$

und *chelatometrischen Titrationen*

$$Me + Y \rightleftharpoons MeY$$

Me Metallionen, Y mehrzähniger Ligand

Infolge Nivellierung (s. S. 40) bzw. Dissoziation liegen die Reaktionspartner nur in einer einzigen Ionenform vor. Bis zum Äquivalenzpunkt gilt daher

$$pTd = -\lg c_{Td}$$

Unter Einführung des Titrationsgrades

$$\tau = \frac{C_{Tr}}{C_{Td}} = \frac{C_{Td} - c_{Td}}{C_{Td}} \quad (0 < \tau < 1)$$

läßt sich der Titrationsverlauf beschreiben nach

$$pTd = -\lg C_{Td} - \lg (1 - \tau) \tag{2.4.5}$$

Für $\tau > 1$ liegen die gleichen Verhältnisse vor, wie sie die Gleichungen (2.4.1) bis (2.4.4) für den Titrationsverlauf schwacher Säuren mit starken Basen ausdrücken. Bei Fällungsvorgängen ist lediglich anstelle pK_w das logarithmierte Löslichkeitsprodukt pK_z einzusetzen. Für Chelatkomplexe mit [MeY] als Reaktionsprodukt geht der Komplexierungsexponent (bezogen auf Komplexdissoziation, K_{Diss}) ein:

$$c_{Me} = K_{Diss}\frac{c_{MeY}}{c_Y} \approx K_{Diss}\frac{C_{Me}}{c_Y} \quad (\tau > 1)$$

Mit $\tau = (c_Y + C_{Me})/C_{Me}$ kann man den Kurvenverlauf nach

$$pMe = pK_{Diss} + \lg (\tau - 1) \tag{2.4.6}$$

berechnen. Der Anfangspunkt ($\tau = 0$) ist bei allen drei Fällen gegeben durch pTd $= -\lg C_{Td}$, und der Äquivalenzpunkt gibt sich im Kurvenverlauf analog zu erkennen wie bei Redoxydationen oder der Titration schwacher Protolyte.
Alle angeführten Titrationskurven zeigen eine Unstetigkeit im Äquivalenzpunkt ($\tau = 1$). An dieser Stelle größter Steilheit durchsetzt die Tangente die Kurve. Das rührt davon her, daß das Gleichgewicht im Gebiet $\tau = 1$ durch die Konzentrationen aller Reaktanten, also sowohl derer des Titrand- als auch des Titratorsystems, merklich beeinflußt wird. Ein Ionenexponent oder das Potential des Systems für genau stöchiometrischen Umsatz läßt sich aus den jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen nur von Fall zu Fall ermitteln; einen solchen Punkt nennt man den *Titrierexponenten*. Dieser ist stets auf dem steilen Stück der Titrationskurve gelegen.

LINEARE TITRATIONSKURVEN. Manche Eigenschaften chemischer Systeme sind der Gleichgewichtskonzentration eines oder mehrerer Reaktanten direkt proportional. Das gilt z. B. für konduktometrische, amperometrische, photometrische, radiometrische und enthalpiemetrische Titrationsverfahren. Für die Reaktion zwischen Titrand (Td) und Titrator (Tr)

$$\mathrm{Td} + \mathrm{Tr} = \mathrm{RP}$$

(RP = Reaktionsprodukt) setzt sich die Eigenschaft (I) aus den Teilbeträgen zusammen, die von den einzelnen Reaktanten beigesteuert werden:

$$I = q_{Td}c_{Td} + q_{Tr}c_{Tr} + q_{RP}c_{RP} \qquad (2.4.7)$$

q konstante Proportionalitätsfaktoren

Wird die Eigenschaft des Systems vor dem Äquivalenzpunkt z. B. nur durch die Titrandkonzentration (c_{Td}) bestimmt, sind also $q_{Tr} = q_{RP} \neq 0$, so ist die Eigenschaft I des Systems beschrieben durch

$$I = q_{Td}c_{Td}$$

Unter Einführung der Totalkonzentration des Titranden (C_{Td}) und Bezugnahme auf den Titrationsgrad $\tau = (C_{Td} - c_{Td})/C_{Td}$ ergibt sich I als Funktion von τ:

$$I = q_{Td}C_{Td}(1 - \tau) \qquad (2.4.8)$$

Quantitative Umsetzung und konstantes Titrationsvolumen vorausgesetzt, wäre das Titrationsende mit $I = 0$ erreicht (Bild 2.4.1). Tatsächlich wird jedoch die Konzentration des Titranden am Äquivalenzpunkt durch die Gleichgewichtskonstante der Titrand-Titrator-Reaktion bestimmt. Die Unvollständigkeit jeder Reaktion führt zu mehr oder weniger gerundeten Kurvenzügen gegen Ende der Umsetzung. Das ist jedoch ohne Nachteil, da infolge der Linearität eines großen Stückes der Titrationskurve der Äquivalenzpunkt durch graphische oder rechnerische Extrapolation ermittelt werden kann. Eine Systemeigenschaft I kann nun in sehr verschiedenartiger Weise eine Funktion von c_{Tr}, c_{Td} und c_{RP} sein, einzeln oder in Kombination. Einige

mögliche Formen der sich ergebenden Titrationskurven sind im Bild 2.4.2 zusammengefaßt dargestellt. Derartige Schaubilder sind durch physikalisch-chemische Indika-

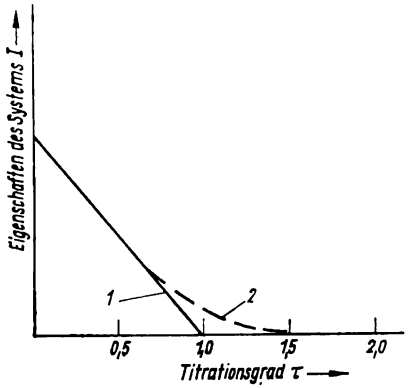


Bild 2.4.1. Verlauf einer linearen Titrationskurve
1 für vollständige Umsetzung
2 für nicht quantitative Umsetzung

tionsverfahren experimentell leicht zugänglich. Bei der Auswertung ist die im Verlauf der Titration eintretende Verdünnung zu berücksichtigen. Abweichungen von der

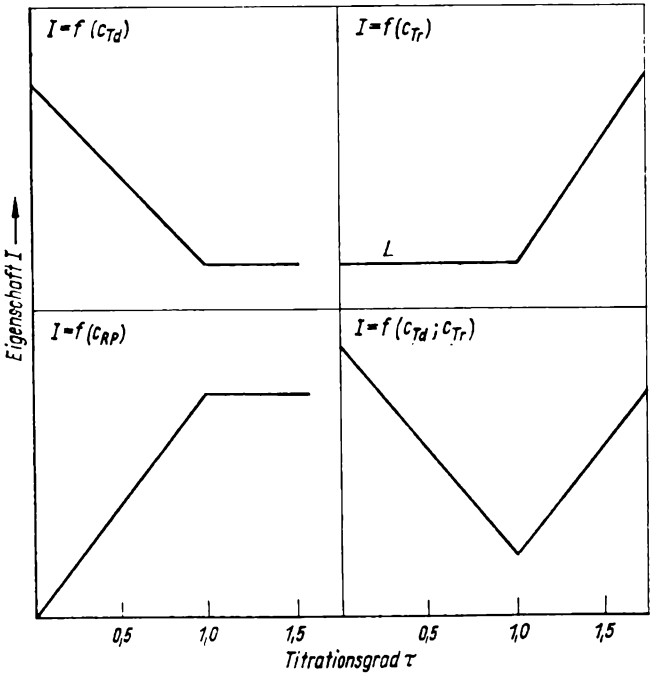


Bild 2.4.2. Lineare Titrationskurven
(Abhängigkeit einer Systemeigenschaft von verschiedenen Reaktanten)
Td Titrand, Tr Titrator, RP Reaktionsprodukt

Idealform der Kurven sind immer dann zu erwarten, wenn Gleichgewichtszustände innerhalb des Titrand- oder Titratorsystems auftreten, die nicht einseitig zugunsten eines Zustandes liegen, wie es z. B. bei der Leitfähigkeitstitration schwacher Protolyte der Fall ist. Der Vorteil linearer Titrationskurven besteht darin, daß nicht der ganze Kurvenverlauf zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes aufgenommen werden muß. Günstigstenfalls kommt man mit 4 Meßwerten (2 für $\tau < 1$ und 2 für $\tau > 1$) aus.

2.4.2. Indikatorsysteme

Der Endpunkt einer Titration kann bei hinreichend fein dosierter Zugabe des Titrators direkt erfaßt werden. Für logarithmische Titrationskurven ist der Äquivalenzpunkt in deren Bereich größter Steilheit ($\tau = 1$) zu lokalisieren. Hier ändern sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz die Aktivitäten des Titranden und des Titrators um Größenordnungen. Sofern ein Reaktant sich von den übrigen visuell deutlich unterscheidbar abhebt, läßt sich daran das Ende der Reaktion erkennen (Permanganatometrie; Iodometrie; Fällungs- und Auflösungsvorgänge). Unter solchen Voraussetzungen liegt eine *Selbstindizierung* der Reaktion vor. Allgemein anwendbar ist eine Indikation des Endpunktes, wenn das titrimetrische System mit einem zusätzlichen mehrfarbigen Indikatorsystem des gleichen Reaktionstyps gekoppelt wird. Beträgt die Totalkonzentration des Indikators etwa das 10^{-3} bis 10^{-4}fache der Titrandkonzentration, so kann das Indikatorsystem bei $\tau = 1$ eine sprunghafte Änderung seiner Eigenschaften erfahren, die visuell wahrnehmbar ist und das Ende der Reaktion anzeigt. Damit dies möglich wird, müssen gewisse Relationen zwischen den Gleichgewichtsexponenten des Titrand-, des Titrator- und des Indikatorsystems erfüllt werden.

2.4.2.1. Visuelle Indikation

Die Wirkungsweise *zweifarbiger Indikatoren* mit einem korrespondierenden Stoffpaar unterschiedlicher Farbe ($In_{(Farbe\ 1)}$, $In_{(Farbe\ 2)}$, die sichtbares Licht verschiedener Wellenlänge absorbieren) läßt sich durch das Gleichgewicht

$$In_{(Farbe\ 1)} \rightleftharpoons X + In_{(Farbe\ 2)} \tag{2.4.9}$$

ausdrücken und durch die Gleichgewichtsbedingung

$$pX = pK_{In} + \lg \frac{c_{In\ (Farbe\ 2)}}{c_{In\ (Farbe\ 1)}} + \lg \frac{f_{In\ (Farbe\ 2)}}{f_{In\ (Farbe\ 1)}} \tag{2.4.10}$$

beschreiben. Für $pX = pK_{In}$ liegen, unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten, die beiden Indikatorformen in gleicher Konzentration vor; es herrscht die *reine* Mischfarbe. Die Ausdehnung des Bereichs, in dem die Mischfarbe zu erkennen ist, hängt ab von der Empfindlichkeit, mit der die eine farbige Komponente neben

einem Überschuß der anderen eben noch wahrgenommen werden kann. Erfahrungsgemäß legt man für $c_{\text{In (Farbe 2)}}/c_{\text{In (Farbe 1)}}$ ein Grenzverhältnis von 10 : 1 bzw. 1 : 10 zugrunde; wird es größer oder kleiner, so dominiert in bezug auf die visuelle Erkennbarkeit jeweils die Farbe der überschüssigen Komponente. Daraus geht hervor, daß für jeden Indikator ein *Umschlagsintervall* (ΔpX) existiert, mit den Grenzen ($pK_{In} + 1$) und ($pK_{In} - 1$).

Zur Indikation protolytischer Umsetzungen verwendet man schwache organische Säuren oder Basen. Für ein korrespondierendes Säure-Base-Paar einer Indikatorsäure ($In_{(S)}$, $In_{(B)}$) gilt

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{In(B)}}{c_{In(S)}} + \lg \frac{f_{In(B)}}{f_{In(S)}} \qquad (2.4.11)$$

Den protolytischen Gleichgewichtsexponenten der Indikatorsäure (pK_S) nennt man den *Indikatorexponenten*. Das Umschlagsintervall ist gegeben durch $pH = pK_S \pm 1$. Wird dieses pH-Intervall im Äquivalenzpunkt einer volumetrischen Bestimmung sprunghaft durchlaufen, wie es die logarithmischen Titrationskurven veranschaulichen, so ist der Indikator zur Indikation des Verfahrens geeignet. Das Umschlagsintervall wird den Titrierexponenten (s. S. 43) oft einschließen, dieser kann aber durchaus auch außerhalb des Intervalls liegen, sofern das steile Stück der Titrationskurve hinreichend hoch ist. In Tabelle 2.4.1 ist eine Anzahl gebräuchlicher Säure-Base-Indikatoren zusammengestellt.

Tabelle 2.4.1. Säure-Base-Indikatoren

Indikator	Säure bzw. Base	Umschlagsintervall in pH-Einheiten	Farbwechsel $pH_1 < pH_2$	
Thymolblau	S	1,2 ... 2,8	rot	gelb
Dimethylgelb	B	2,9 ... 4,0	rot	gelb
Methylorange	B	3,1 ... 4,4	rot	orange
Bromphenolblau	S	3,0 ... 4,6	gelb	violett
Bromkresolgrün	S	4,0 ... 5,6	gelb	blau
Methylrot	S	4,4 ... 6,2	rot	gelb
Bromkresolpurpur	S	5,2 ... 8,8	gelb	violett
Bromthymolblau	S	6,2 ... 7,6	gelb	blau
Neutralrot	B	6,8 ... 8,0	rot	gelb
Kresolrot	S	7,2 ... 8,8	gelb	rot
Thymolblau	S	8,0 ... 9,6	gelb	blau
Phenolphthalein	S	8,0 ... 10,0	farblos	rot
Thymolphthalein	S	9,4 ... 10,6	farblos	blau
Alizaringelb	S	10,0 ... 12,0	gelb	rot
Tropäolin	B	11,0 ... 13,0	gelb	gelbbraun
Trinitrobenzoesäure (sym.)	S	12,0 ... 13,4	farblos	orangerot

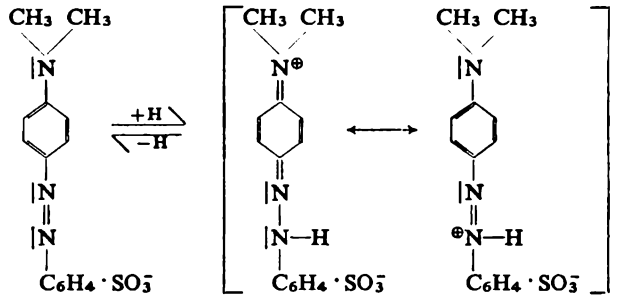
Der Farbwechsel der pH-Indikatoren wurde von W. OSTWALD auf die Protolyse dieser Verbindungen zurückgeführt, unter der Annahme, daß sich undissoziierte und dissoziierte Form in ihrer Farbe

unterscheiden [2.4.10].

$$\underset{\text{Farbe 1}}{\text{Ind. H}} \rightleftharpoons \underset{\text{Farbe 2}}{\text{Ind.}^- + \text{H}^+}$$

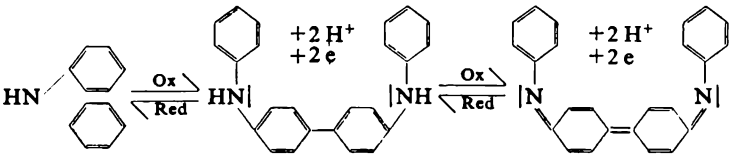
Auf diesen Vorstellungen fußt die mathematische Behandlung (s. o.) des Umschlagsintervalls über das MWG. Unbeschadet der mathematischen Aussagekraft dieser Theorie genügt die Vorstellung, daß die Dissoziation die Ursache des Farbwechsels ist, modernen Erkenntnissen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution nicht. Hinweis dafür ist die Tatsache, daß die Indikatorumschläge relativ langsam verlaufen, also keine reinen Ionenreaktionen sein können. Andererseits sind Farbwechsel chemischer Stoffe in der Regel mit strukturellen Veränderungen verknüpft [2.4.11].
Tatsächlich sind Veränderungen im π-Elektronensystem der Indikatormoleküle für die Farbumschläge ausschlaggebend, wobei diese Veränderungen durch die Protonenaktivität reguliert werden:

Methylorange



gelborange (pH > 4,5) rot (pH < 3,0)

Analoge Veränderungen im Elektronensystem der Indikatormoleküle finden bei Indikatoren für Redox-, Adsorptions- und Komplexbildungsreaktionen statt, die eine veränderte Lichtabsorption zur Folge haben.
Das folgende Beispiel zeigt die Veränderungen an dem Indikator Diphenylamin während einer Redoxtitration:



Diphenylamin farblos — Diphenylbenzidin farblos — N,N'-Diphenyl-diphenochinon-diimin violett (E > +0,76 V)

Für chelatometrische Titrationen dienen Farbstoffe als Indikatoren (In), die mit Metallionen (Me) farbige Komplexe (MeIn) bilden. Hat der Farbstoff eine andere Farbe als der Komplex, läßt sich in gleicher Weise wie für Säure-Base-Indikatoren ein Umschlagsintervall definieren. Für die Dissoziation des Metall-Indikator-Komplexes (unter Vernachlässigung der Ionenladungen) gilt

$$\text{pMe} = \text{p}K_{\text{Diss}} + \lg \frac{c_{\text{In}}}{c_{\text{MeIn}}} + \lg \frac{f_{\text{In}}}{f_{\text{MeIn}}} \qquad (2.4.12)$$

Das Umschlagsintervall beträgt pMe = $pK_{Diss} \pm 1$. Da die gebräuchlichen *Metallindikatoren* gleichzeitig schwache Säuren oder Basen sind, wirkt sich auch der pH-Wert auf die Gleichgewichte aus. Man ist daher auf gepufferte Systeme angewiesen. Tabelle 2.4.2 enthält eine Auswahl solcher Indikatoren, mit Hinweisen zu ihrer Anwendung.

Tabelle 2.4.2. Metallindikatoren

Indikator	Farbwechsel		Anwendung [2.4.12]	
	Metallkomplex	reine Lösung	pH-Bereich	Beispiel
Xylenolorange	rot	– gelb	1 ... 5	Bi^{3+}, Th^{4+}, Sc^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}
Eriochromschwarz	rot	– blau	7 ... 12	Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}
Brenzkatechinviolett	rot	– blau	< 7	Bi^{3+}, Th^{4+}
	rotviolett	– gelb	7 ... 12	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
Murexid	rot	– blauviolett	8 ... 12	Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}

Redoxindikatoren sind oxydierbare bzw. reduzierbare Verbindungen (Tab. 2.4.3), sehr oft mit Protolytcharakter, aus dem Bereich der Triphenylmethan- und der Azofarbstoffe sowie der Diphenylaminderivate. Unter den anorganischen Redoxindikatoren ist nur das I_2/I_3^--System in Verbindung mit dem Stärkekomplex von Bedeutung. Für ein zweifarbiges korrespondierendes Redoxpaar

$$In_{red} \rightleftharpoons In_{ox} + ze$$

ergibt sich über die NERNSTsche Gleichung die Beziehung

$$E = E^{\ominus}_{In} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{In_{ox}}}{a_{In_{red}}} \qquad (2.4.13)$$

Das Umschlagsintervall kann hier als Potentialbereich (ΔE) gekennzeichnet werden, innerhalb dessen Mischfarbigkeit besteht: $\Delta E = E^{\ominus} \pm 0{,}059/n$ (25 °C). Bei Austausch eines Elektrons erstreckt sich der Farbübergang von der *reinen* Farbe des Oxydans zur *reinen* Farbe des Reduktors über einen Bereich von etwa 120 mV. Tatsächlich komplizieren sich die Verhältnisse wesentlich, weil die meisten Redox-Indikatorsysteme auch von der Wasserstoffionen-Konzentration abhängig sind. Unter Hinzuziehung von Gleichung (2.1.37) kann der pH-Einfluß auf das Umschlagsintervall wie folgt berücksichtigt werden (m = Anzahl der ausgetauschten Protonen):

$$E = \left[E^{\ominus}_{In} - 0{,}059 \frac{m}{z} \text{pH}\right] \pm \frac{0{,}059}{z} \quad (25\,^{\circ}\text{C}) \qquad (2.4.14)$$

Der Farbumschlag der Redoxindikatoren unterliegt oft auch Reaktionshemmungen; zudem ist die Reversibilität der Prozesse begrenzt.

Tabelle 2.4.3. Redoxindikatoren

Indikator	E_0 in mV (pH = 0)	Farbumschlag Red-Form	Ox-Form
Erioglaucin A	+1,10 ... 1,16[1])	grün	rot
Eriogrün B	+1,12 ... 1,16[1])	gelb	orange
$[(1,10\text{-Phenanthrolin})_3Fe]^{2+}$ = Ferroin	+1,02[1])[2])	rot	bläulich
$[(2,2'\text{-Dipyridyl})_3Fe]^{2+}$	+1,02[1])	rot	bläulich
Diphenylamin-p-sulfonsäure	+0,85	farblos	purpurrot
Diphenylamin	+0,76	farblos	blauviolett
Methylenblau	+0,53	farblos	blau
Neutralrot	+0,24	rot	farblos

[1]) [2.4.13]
[2]) in 2 M H_2SO_4

Bei *einfarbigen Indikatoren* ändert sich im Umschlagsintervall nicht der Farbton, sondern die Farbintensität. Das Feststellen der Grenzen dieses Bereiches, vom ersten Auftreten der Farbigkeit bis zu ihrer vollen Stärke, ist visuell nur sehr schwer möglich. Hinzu kommt, daß der Beginn und das Ende eines solchen Umschlagsbereiches, im Gegensatz zu den zweifarbigen Indikatoren, abhängig ist von der Totalkonzentration des Indikators. Für einen einfarbigen Säure-Base-Indikator (z. B. Phenolphthalein) mit einer farbigen Indikatorbase ($In_{(B)}$) läßt sich in Gleichung (2.4.11) $c_{In(S)}$ unter Einführung der Totalkonzentration (C_{In}) ersetzen durch ($C_{In} - c_{In(B)}$). Unter Vernachlässigung der Aktivitätseinflüsse ist der pH-Wert, bei dem die Farbe der Indikator-Base gerade wahrnehmbar wird ($c_{In(B)}$), gegeben durch

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{In(B)}}{C_{In} - c_{In(B)}} \qquad (2.4.15)$$

Bei kleinem K_S ist $c_{In(B)} \ll C_{In}$; man erhält

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{In(B)}}{C_{In}}$$

Werden einfarbige Indikatoren zur Indizierung des Äquivalenzpunktes verwendet, ist daher stets deren Totalkonzentration zu berücksichtigen!
Zu den einfarbigen Indikatoren hat man auch die meisten Indikatorsysteme zu zählen, die zur Indizierung volumetrischer Fällungsverfahren vorgeschlagen wurden. Für die Halogentitration (Cl^-, Br^- nach MOHR) mit Ag^+ und CrO_4^{2-} als Indikator z. B. wird der Endpunkt durch einen zweiten Fällungsvorgang, und zwar durch Bildung des braunroten Ag_2CrO_4 angezeigt:

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4(s)$$

Über das Löslichkeitsprodukt, unter Ersatz der Gleichgewichtskonzentration des Chromats durch die Totalkonzentration, erhält man den Silberionenexponenten

$$pAg = \tfrac{1}{2}(pK_{Ag_2CrO_4} + \lg C_{CrO_4^{2-}})$$

bei dem die Ag_2CrO_4-Abscheidung eben erkennbar wird. Es ist eine solche Chromatkonzentration einzuhalten, daß die Rotbraunfärbung bei Erreichen des Titrierexponenten einsetzt. *Adsorptionsindikatoren* dienen zur Indizierung von Fällungstitrationen. Sie unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise insofern von den vorstehend beschriebenen ein- und zweifarbigen Indikatorsystemen, als die Farbänderung nicht im homogenen Medium, sondern an der Grenzfläche einer kolloiddispersen Phase stattfindet. Schwer lösliche Stoffe haben die Eigenschaft, bevorzugt ihre in der Lösung vorhandenen überschüssigen Ionen zu adsorbieren. Bildet sich der Niederschlag während der Titration, so wird für $\tau < 1$ der Titrand, für $\tau > 1$ der Titrator die Aufladung der Oberfläche bestimmen. Durch Anziehung der jeweils entgegengesetzt geladenen Ionen bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Sind Farbstoffkationen oder -anionen anwesend, können sie am geladenen Niederschlag fixiert werden. Dabei wird das Elektronensystem deformiert; es entstehen *Oberflächenverbindungen*, wobei sich gleichzeitig die Lichtabsorption nach dem langwelligen Spektralbereich verschiebt. Die Adsorptionsgleichgewichte lassen sich durch die LANGMUIRsche Adsorptionstherme (Abschn. 7.) charakterisieren [2.4.1]. Findet die Umladung der Oberfläche des Festkörpers am Äquivalenzpunkt statt, so führt die eintretende Anlagerung bzw. Abstoßung von Indikatorionen zu einer Farbänderung, die das Ende der Titration anzeigt. Die Adsorptionsindikatoren zeigen sich sehr anfällig gegen hohe Fremdionenkonzentrationen. Da die verwendeten Farbstoffe stets Protolyte sind, muß auch ein bestimmter, eng begrenzter pH-Bereich eingehalten werden.

Zur Verbesserung der Endpunktserkennung werden Mischindikatoren empfohlen. Durch Zumischung eines indifferenten Farbstoffs, dessen Farbe zu einem Farbton im Umschlagsintervall des Indikators komplementär ist, wird das Umschlagsgebiet eingeengt. Es tritt ein neutral-grauer Zwischenfarbton auf, der durch Kontrastwirkung gegenüber den angrenzenden Farben leicht wahrnehmbar ist und so zur Verschärfung der Endpunktsanzeige dient. Auch Mischungen zweier Indikatoren, deren Umschlagsintervalle weitgehend koinzidieren sollen, verbessern manchmal die Endpunktsanzeige.

2.4.2.2. Physikalisch-chemische Indikation

Die visuelle Endpunktsbestimmung ist nicht immer möglich, sei es, daß ein geeigneter Indikator fehlt, sei es, daß die Reaktion zwischen Titrand und Titrator zu unvollständig verläuft. In solchen Fällen bieten die physikalisch-chemischen Indizierverfahren Vorteile. Sie finden aber vor allem auch deshalb in immer breiterem Maße Verwendung, weil sich einige von ihnen bereits vollautomatisch durchführen lassen.

Am gebräuchlichsten ist die potentiometrische Indikation. Mit einer Redoxelektrode oder einer ionensensitiven Elektrode (Abschn. 3.2.1.) kann das Potential als logarithmische Funktion der Titrand- oder Titratorkonzentration gemessen werden, und man erhält auf experimentellem Wege die gleichen Kurven, wie sie zur Gleichgewichtsbeschreibung im vorangegangenen Teil dieses Abschnitts erörtert worden sind. Die Unstetigkeit im Kurvenverlauf zeigt den Endpunkt der Titration an. Man braucht jedoch nicht immer die ganze Kurve aufzunehmen. Es genügt in vielen Fällen, auf ein vorgegebenes Endpotential zu titrieren. Das Potential im Äquivalenzpunkt, das sogenannte *Umschlagspotential* E_U, leitet sich aus der Äquivalenzbedingung ab [Gl. (2.1.32)]:

$$\frac{a_{ox}}{a_{red}} = \frac{a_{red'}}{a_{ox'}} = \sqrt[\nu+\nu']{K} \tag{2.4.16}$$

Daraus ergibt sich

$$E_U = \frac{\nu E^\ominus + \nu' E^\ominus}{\nu + \nu'} \tag{2.4.17}$$

Infolge der sprunghaften Potentialänderung im Äquivalenzpunkt muß das Titrations-Endpotential nicht genau gleich E_U sein; es muß lediglich im steilen Bereich der Potentialkurve, in der Nähe von E_U, liegen.

Wenn die verfolgte physikalisch-chemische Eigenschaft des Titrand-Titrator-Systems der Gleichgewichtsaktivität eines Reaktanten direkt proportional ist, erübrigen sich Messungen in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes. Es genügt vielmehr, durch einige Meßwerte den Kurvenverlauf im Bereich $\tau < 1$ und $\tau > 1$ zu fixieren. Die Lokalisierung des Äquivalenzpunktes ergibt sich durch lineare Extrapolation. Verfahren mit linearen Titrationskurven bringen den Vorteil mit sich, daß auch weniger vollständig ablaufende Reaktionen ausgewertet werden können. Je spitzer der Winkel ist, den die beiden Kurvenäste einschließen, um so geringer wird der Fehler bei der Extrapolation des Äquivalenzpunktes.

Gegenüber der visuellen Indikation ist bei dem physikalisch-chemischen Indizierverfahren ein größerer Aufwand an Apparaten nötig. Es sind jedoch entsprechende Geräte im Handel erhältlich. Die wichtigsten auf diese Weise nutzbaren Eigenschaften von Titrand-Titrator-Systemen sind das Absorptionsvermögen gegenüber elektromagnetischen Wellen (sichtbarer und UV-Bereich), die Änderung der Reaktionsenthalpie (Abschn. 2.6.), die Radioaktivität (Abschn. 6.2.), die elektrische Leitfähigkeit (Abschn. 3.5.) sowie der elektrolytische Diffusionsstrom (Abschn. 3.2.).

2.4.3. Maßanalytische Geräte

Für die volumetrische Auswertung chemischer Reaktionen werden aus Glas hergestellte Geräte benutzt: Maßkolben, Pipetten und Büretten. Die verwendete Glassorte soll möglichst widerstandsfähig gegen thermische und chemische Beanspru-

chung sein. Maßkolben, die zur Herstellung von Lösungen bekannter Konzentration dienen, sind auf Einguß kalibriert, das besagt, sie nehmen beim Auffüllen bis zur Inhaltsmarke das angegebene Sollvolumen auf. Pipetten und Büretten sind auf Ausfluß geeicht und geben beim Entleeren das zu messende Flüssigkeitsvolumen ab. Sie enthalten, bis zur Inhaltsmarke gefüllt, dieses Volumen zusätzlich jenes Mehrbetrages, der infolge Benetzung der Gefäßwand beim Ausfließen der Flüssigkeit zurückgehalten wird.

Die *Maßkolben* sind enghalsige, mit ein oder zwei Inhaltsmarken versehene Stehkolben (übliche Größen 50 bis 2000 ml). Das Erhitzen von Lösungen im Maßkolben führt leicht zu einer Änderung des Eichwertes. Auch längeres Aufbewahren von Lösungen im Maßkolben ist nicht ratsam.
Pipetten dienen zum Abmessen bestimmter Flüssigkeitsmengen (5 bis 100 ml). Um trotz Eichung auf Ausfluß reproduzierbare Meßwerte zu erhalten, unterliegen ihre Formgestaltung und Handhabung genau einzuhaltenden Normierungen. Maßpipetten sind graduierte Meßröhren, die beliebige Flüssigkeitsmengen abzumessen gestatten. Ihr Meßfehler ist relativ hoch, so daß sie nur zum Dosieren kleiner Flüssigkeitsmengen ohne Anspruch auf besondere Genauigkeit verwendet werden.
Büretten werden zum Abmessen beliebiger Volumina verwendet. Es gibt Größen von 5 bis 100 ml, für Mikroanalysen auch darunter. Bei den üblichsten Büretten sind die $^1/_{10}$ ml ablesbar, die $^1/_{100}$ ml müssen geschätzt werden. Die Ausflußgeschwindigkeit soll nicht schneller sein als 10 ml je Minute, sonst ist infolge des Nachlauffehlers die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge kleiner als das abgelesene Volumen.
Eine Besonderheit stellen die Wägebüretten dar. An die Stelle der Volumenmessung tritt hier eine Wägung der ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge. Auf diese Weise lassen sich Temperatureinflüsse und Nachlauffehler ausschalten.
Eichung. Als Maßeinheit dient das wahre Liter, das ist der Raum, den 1 kg reinstes Wasser bei 4 °C im Vakuum und am Normalort (45. Breitengrad, Meereshöhe) einnimmt. Die maßanalytischen Geräte werden auf 20 °C und Wägungen in Luft geeicht. Soll die Kalibrierung nachgeprüft werden, so geschieht dies durch Auswägen mit Wasser, unter Berücksichtigung des Luftauftriebes des Wassers und der Gewichte sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers und des Glases. Die Wassermenge g (kg), die einem Volumen von 1 l entspricht, beträgt

$$g = [1 + \alpha(t - 20°)]\left[s - \lambda + \frac{s\lambda}{\varrho}\right] \qquad (2.4.18)$$

α in °C^{-1} kubischer Ausdehnungskoeffizient (0,000027)
t in °C Temperatur
s in kg/l spezifisches Gewicht des Wassers bei t °C
λ in kg/l mittleres Litergewicht der Luft (0,001205)
ϱ in kg/l spezifisches Gewicht der Gewichte

Tabelle 2.4.4. Fehlergrenzen von maßanalytischen Geräten (Angaben in ml)

Enghals-Maßkolben (TGL 21637, Bl. 3):					
Inhalt	10	50	100	250	1000
Fehler (absolut) ±	0,008	0,03	0,05	0,11	0,19
Vollpipetten (TGL 11992):					
Inhalt	5	10	20	50	100
Fehler (absolut) ±	0,010	0,015	0,020	0,035	0,050
Büretten (TGL 12627):					
Inhalt	10	25	50	100	
Fehler (absolut) ±	0,02	0,03	0,04	0,08	

Die zulässigen Volumenabweichungen [2.4.4] sind aus Tabelle 2.4.3 zu ersehen. Bei kleinem Maßvolumen ergeben sich relativ große Fehler.
Beim Ablesen tritt ein parallaktischer Fehler auf, wenn Auge und Meniskus sich nicht in gleicher Höhe befinden. Sehr vorteilhaft erweisen sich Teilstriche, die ringförmig den zylindrischen Teil des Gefäßes umlaufen. Der SCHELLBACH-Streifen (breiter Streifen aus Milchglas mit einem schmalen Streifen aus blauem Glas in der Mitte an der Rückwand der Bürette) schützt nicht vollständig gegen parallaktische Fehler.

2.4.4. Durchführung der Maßanalysen

Das Konzentrationsmaß der Titratorlösungen kann grundsätzlich beliebig gewählt werden. Wird eine Maßlösung für die Bestimmung verschiedener Stoffe gebraucht, ist es vorteilhaft, auf die Normalität (N) zu standardisieren. Man beachte aber, daß das Äquivalentgewicht keine Stoffkonstante ist, sondern von der Reaktion abhängt, für die diese Lösung verbraucht wird.

Für die Herstellung einer Maßlösung kann man eine bestimmte Menge einer völlig reinen Substanz einwägen, diese in einem Maßkolben auflösen und zu einem bekannten Volumen auffüllen. Eine solche *Urtitersubstanz* (z. B. Na_2CO_3, $Na_2C_2O_4$) soll sich durch einfache qualitative Nachweisreaktionen leicht auf ihre Reinheit prüfen lassen. Oft bereitet man Lösungen, deren Normalität annähernd bekannt ist, und bestimmt ihren Wirkwert durch Titration einer abgewogenen Menge einer Urtitersubstanz. Die Standardisierung einer Maßlösung erfordert einen höheren Grad an Präzision als eine gewöhnliche volumetrische Bestimmung, da ein Standardisierungsfehler in alle Ergebnisse eingeht, die mit der Lösung erhalten werden. Die Äquivalentgewichte beziehen sich auf den luftleeren Raum. Für besonders hohe Ansprüche an die Präzision einer Bestimmung wird man daher bei der Herstellung oder Titerstellung einer Maßlösung nicht das Vakuumgewicht, sondern das Luftgewicht (*rationales Äquivalentgewicht*) zugrunde legen.

Es lassen sich zwei Ausführungsformen titrimetrischer Operationen unterscheiden. Die *direkte Titration* beruht auf unmittelbarer Umsetzung von Titrand und Titrator. Dieser Arbeitsweise bedient man sich bevorzugt. Sind jedoch die allgemeinen Voraussetzungen für eine maßanalytische Bestimmung (s. S. 59) nicht erfüllt, können oft indirekte Verfahren zum Ziel führen. Dem eigentlichen Titrationsvorgang wird in solchen Fällen eine chemische Reaktion vorgelagert.

Dabei ergeben sich zwei Arbeitsmöglichkeiten: Man setzt entweder eine Lösung bekannter Konzentration im Überschuß zu und titriert nach der Umsetzung den unverbrauchten Anteil zurück (*Rücktitration*), oder man bestimmt ein Reaktionsprodukt, das sich in definierter Menge gebildet hat.
Prinzipiell weisen Rücktitrationen einen größeren Fehler auf als die entsprechenden direkten Verfahren, weil mehr Meßvorgänge notwendig sind. Die indirekte Arbeitsweise benutzte man früher häufig dann, wenn visuelle Indikatoren für die direkte Umsetzung fehlten. In diesem Zusammenhang haben die indirekten Verfahren jedoch kaum noch Bedeutung, da die vielen physikalisch-chemischen Indikatorsysteme guten Ersatz bieten. Anders ist es, wenn die chemische Reaktion selbst zur volumetrischen Auswertung ungeeignet ist (langsamer Reaktionsablauf, Auftreten von Nebenreaktionen usw.). So spielen indirekte Titrationen bei der Analyse organischer Stoffe noch immer eine wichtige Rolle (s. S. 100).
Die visuelle Endpunktsbestimmung bereitet oft Schwierigkeiten. Die Auswahl des Indikators hängt vom Verlauf der Titrationskurve ab (Abschn. 2.4.2.1.). Je höher deren steiler Abschnitt im Äquiva-

lenzpunkt ist, um so günstiger sind die Voraussetzungen, daß die minimalste Titratormenge (1 Tropfen) einen scharfen Farbumschlag auslöst. Prinzipiell ähnliche Überlegungen gelten für die Auswertung einer potentiometrisch aufgenommenen Potentialkurve (Abschn. 3.2.1.).

Die numerische Auswertung von Maßanalysen erfolgt für direkte Titrationen nach

$$p = \frac{v}{1000} kN \frac{100}{e} \quad \text{in \%}$$

für indirekte Verfahren der Rücktitration nach

$$p = \left[\frac{v'}{1000} N' - \frac{v}{1000} N\right] k \frac{100}{e} \quad \text{in \%}$$

p in % Gehalt der Probe
v' in ml überschüssige Reagenslösung der Normalität N'
v in ml Titratorlösung der Normalität N
e in g Einwaage
k stöchiometrischer Umrechnungsfaktor

Nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung ergibt sich der Fehler für direkte Titrationen zu [2.4.3]

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2} \tag{2.4.19}$$

Um den Gesamtfehler klein zu halten, muß v bei gewähltem e möglichst groß, σ_N möglichst klein sein. Bei Verwendung einer 50-ml-Bürette mit $\sigma_v \approx 0{,}05$ ml sollten mindestens 30 bis 40 ml verbraucht werden. Entsprechend ist e zu wählen. σ_e beträgt für normale Analysenwaagen etwa 0,2 mg. Die Gleichung (2.4.19) zeigt, daß der Fehler der Titerbestimmung in jede Titration eingeht. σ_N/N sollte daher $<0{,}001$ sein [2.4.4]. Der Fehler des Umrechnungsfaktors k kann im allgemeinen vernachlässigt werden.
Im Gegensatz zu den Meßfehlern, die zufällige Größen sind, gibt es bei titrimetrischen Operationen zahlreiche Fehlerquellen von systematischem Charakter. Diese können durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen vermieden werden.

2.4.5. Maßanalytische Verfahren

Die maßanalytische Methode dient hauptsächlich zur Bestimmung mittlerer und hoher Gehalte. Ihr Vorteil liegt in der raschen Durchführbarkeit bei geringem apparativem Aufwand. Dies wirkt sich für Serienanalysen günstig aus. Eine sehr große Anzahl chemischer Reaktionen läßt sich volumetrisch auswerten. Im Gegensatz zur Gravimetrie ist eine Eichung erforderlich; der Titer der Maßlösung muß experimentell bestimmt werden. Durch die Möglichkeit der guten Automatisierung werden die volumetrischen Verfahren künftig noch an Bedeutung gewinnen.

2.4.5.1. Ionenkombinationsverfahren

Zu dieser Gruppe maßanalytischer Verfahren zählen die Protolyse-, Fällungs- und Komplexbildungstitrationen.

Der Titrierexponent (pT) einer *Protolysetitration* – der Wasserstoffionenexponent im Äquivalenzpunkt (pH*) – errechnet sich aus dem Protolysegleichgewicht der beteiligten Säuren und Basen (Tab. 2.4.5).

Tabelle 2.4.5. Titrierexponenten von Protolysetitrationen

Titrand-Titrator-System	Äquivalenzbedingung	$pT \equiv pH^*$
Starke Säure/starke Base (z. B.: H_3O^+/OH^-)	$c_{H^+} = c_{OH^+}$	$\frac{1}{2} pK_W$
Schwache Säure/starke Base (z. B.: Hac/OH^-)	$c_{OH^-} > c_{H^+}$	$\frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_S + \frac{1}{2} \lg C_S$
Starke Säure/schwache Base (z. B.: H_3O^+/NH_3)	$c_{H^+} > c_{OH^-}$	$\frac{1}{2} pK_W - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg C_B$

K_W Ionenprodukt des Wassers
$K_S(K_B)$ Säure-(Basen-)Konstante
$C_S(C_B)$ Totalkonzentration der Säure (Base)

In Tabelle 2.4.6 sind wichtige korrespondierende Säure-Base-Paare zusammengestellt. Für pKs $< -1{,}74$ wird alkalimetrisch das infolge Nivellierung gebildete H_3O^+ erfaßt. Die Titrationskurven

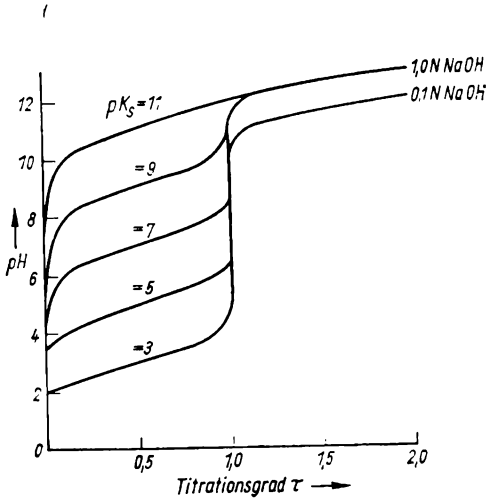


Bild 2.4.3. Titrationskurven von Säuren mit verschiedenen pK_S-Werten

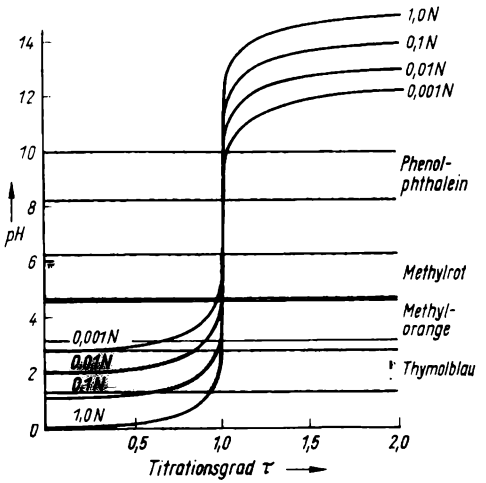


Bild 2.4.4. Titrationskurven für Umsetzungen starker Protolyte verschiedener Totalkonzentration mit Umschlagsbereichen einiger pH-Indikatoren

schwacher Protolyte zeigt Bild 2.4.3. Man erkennt, daß mit zunehmendem pK_S-Wert die sprunghafte pH-Änderung im Äquivalenzpunkt immer niedriger wird. Je schwächer die Säure ist, um so weiter verschiebt sich der Titrierexponent nach der alkalischen Seite. Danach richtet sich die Auswahl der Farbindikatoren. Die Titration einer Säure mit $pK_S = 9$ läßt bereits keine scharfe Endpunktsbestimmung mehr erwarten.

Analoge Verhältnisse gelten für acidimetrische Bestimmungen von Basen. Ab etwa $pK_B > 7$ ergibt sich kein auswertbarer pH-Sprung. Allgemein gilt die Regel, daß anstelle von Säuren mit $pK_S > 7$ die korrespondierende Base, anstelle von Basen mit $pK_B > 7$ die korrespondierende Säure titrierbar wird.

Der Titrationsbereich für Säuren und Basen läßt sich durch Veränderung ihres Protolysecharakters erweitern. So bildet Borsäure ($pK_S = 9{,}24$) bei Zusatz mehrwertiger Alkohole (Glycerol, Mannit u. a.) komplexe Borsäuren, die infolge Erhöhung der Säurekonstante volumetrisch erfaßbar sind. Zur Titration der überaus schwachen Anionensäure HPO_4^{2-} ($pK_S = 12{,}3$) bildet man durch Zugabe von Calciumchlorid das stärker saure System

$$3\,Ca^{++} + 2\,HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H^+$$

das sich wie eine titrierbare schwache Säure verhält. Analog läßt sich die Kationensäure (NH_4^+) ($pK_S = 9{,}25$) alkalimetrisch titrieren, wenn die korrespondierende Base (NH_3) durch Zusatz von Formaldehyd zu dem sehr schwach basischen Hexamethylentetramin (Urotropin) umgewandelt wird.

Im Bild 2.4.4 sind Titrationskurven für die Umsetzung starker Protolyte in Abhängigkeit von der Totalkonzentration dargestellt (Berechnung nach Gl. (2.4.5) und Gl. (2.4.4)). Die Kurven liegen symmetrisch zu pH = 7. Die eingezeichneten Umschlagsintervalle geben zu erkennen, daß bei hoher Totalkonzentration drei Farbstoffe (außer Thymolblau) zur Indikation geeignet sind. Je verdünnter das titrimetrische System wird, um so mehr verkürzt sich das steile Kurvenstück, und schließlich ist nur noch der Indikator zur Endpunktsanzeige geeignet, dessen Umschlagsintervall nahe dem pT-Wert liegt.

Tabelle 2.4.6. Korrespondierende Säure-Base-Paare

Säure – Base		pK_S	pK_B
$HClO_4$	$\rightleftharpoons H^+ + ClO_4^-$	~ -9	~ 23
HCl	$\rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	~ -3	~ 17
H_2SO_4	$\rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	~ -3	~ 17
H_3O^+	$\rightleftharpoons H^+ + H_2O$	$-1{,}74$	$15{,}74$
$SO_2 + H_2O$	$\rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1{,}92$	$12{,}08$
HSO_4^-	$\rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1{,}92$	$12{,}08$
H_3PO_4	$\rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$1{,}96$	$12{,}04$
HF	$\rightleftharpoons H^+ + F^-$	$3{,}14$	$10{,}86$
CH_3COOH	$\rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$4{,}75$	$9{,}25$
$CO_2 + H_2O$	$\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$6{,}52$	$7{,}48$
H_2S	$\rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$6{,}92$	$7{,}08$
$H_2PO_4^-$	$\rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$7{,}12$	$6{,}88$
NH_4^+	$\rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$9{,}25$	$4{,}75$
HCO_3^-	$\rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$10{,}4$	$3{,}6$
HPO_4^{2-}	$\rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$12{,}32$	$1{,}68$
HS^-	$\rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	13	1
H_2O	$\rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$15{,}74$	$-1{,}74$
OH^-	$\rightleftharpoons H^+ + O^{2-}$	~ 24	~ -10

Unter gewöhnlichen Arbeitsbedingungen ist eine Lauge niemals carbonatfrei. Die Protolyse von CO_3^{2-} erfolgt stufenweise (Tab. 2.4.6); bildet sich CO_2 bei einer Titration, so wird die Säurestärke leicht so hoch, daß ein Einfluß auf Indikatoren mit Umschlagsintervallen pH > 4 ausgeübt wird. Schwache Säuren, deren pT stets im alkalischen Gebiet liegt, sollten deshalb nur mit carbonatfreier Lauge bestimmt werden.

Organische Lösungsmittel haben fast durchweg eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Wasser. Sie beeinflussen daher die Eigenschaften von Protolytsystemen. Es können sich die Titrierexponenten wie auch die Umschlagsintervalle der Indikatoren verändern.

Für Titrationen in wasserfreiem Medium (s. S. 40) hat sich Essigsäure als Lösungsmittel bewährt. Auf Grund ihres amphiprotischen Charakters (Autoprotolysenkonstante pK = 14,4; DK = 6,13) eignet sie sich besonders zur Titration solcher schwachen Basen, die in wäßrigem Medium keine auswertbare Titrationskurve geben. In wasserfreier Essigsäure ist eine visuelle Indikation mit Farbindikatoren möglich; ihre Auswahl kann aber nur empirisch vorgenommen werden.

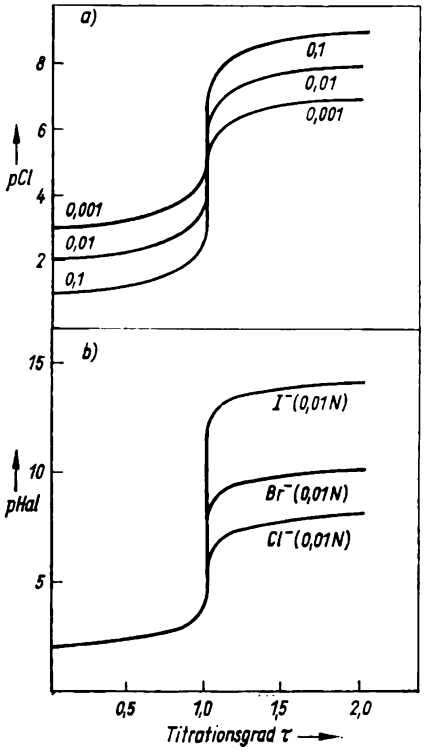


Bild 2.4.5. Halogenidtitration mit Ag^+
a) Cl^--Titration bei verschiedenen Totalkonzentrationen
b) Titration von 0,01 N Lösungen an Cl^-, Br^- und I^-

Allgemein anwendbar erweist sich die potentiometrische Indikation. Auch in zahlreichen anderen Lösungsmitteln, amphiprotischer wie aprotischer Natur, lassen sich Titrationen durchführen [2.4.5]. Hauptanwendungsgebiet ist die Bestimmung organischer Säuren und Basen. Die kaum nivellierenden aprotischen Lösungsmittel (z. B. Nitromethan; Pyridin, Dimethylformamid; Acetonitril, Methylisobutylketon u. a.) bieten den Vorteil, daß sogar mehr als zwei Protolytsysteme simultan durch Potentialsprünge erfaßbar werden.

Für *Fällungsanalysen* errechnet sich der Titrierexponent aus dem Löslichkeitsprodukt der entstehenden schwer löslichen Salze [Gl. (2.3.1)]. Der Verlauf der Titrationskurve gemäß Gleichung (2.4.5) und

(2.4.4) drückt aus, daß die sprunghafte Änderung des Ionenexponenten im Äquivalenzpunkt um so kleiner wird, je verdünnter das titrimetrische System ist und je leichter löslich das gefällte Salz ist (Bild 2.4.5). Da oft geeignete Indikatoren fehlen, ist die Zahl der visuell auswertbaren Fällungstitrationen nicht groß. Dagegen hat die physikalisch-chemische Indizierung zu einer stärkeren Verbreitung volumetrischer Fällungsverfahren geführt. Besondere Bedeutung haben die radiometrisch (Abschn. 6.2.4.), konduktometrisch (Abschn. 3.5.1.) und amperometrisch (Abschn. 3.2.7.) indizierten Fällungstitrationen erlangt.

Chelatometrisch lassen sich viele Metallionen, indirekt auch Anionen, titrimetrisch bestimmen. Durch einzähnige Liganden wird das von den Metallionen gebundene Wasser stufenweise ersetzt; das führt zu flach ansteigenden und volumetrisch nichtauswertbaren Titrationskurven. Die klassischen Komplexierungsverfahren haben daher wenig Bedeutung erlangt, abgesehen von der Cyanidbestimmung nach LIEBIG:

$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

Mit mehrzähnigen Liganden bilden sich sehr stabile Komplexe; außerdem werden alle Koordinationsstellen nicht stufenweise, sondern in einer einfachen Reaktion besetzt. Dadurch ergeben sich steile Änderungen der Metallionenexponenten im Äquivalenzpunkt. Die Berechnung solcher Titrationskurven erfolgt nach Gleichung (2.4.5) und (2.4.6).

Einige analytisch wichtige Komplexbildner sind in Tabelle 2.4.7 zusammengestellt. EDTA ist der gebräuchlichste Titrator dieser Art geworden. Die Komplexe sind in Wasser leicht löslich und so stabil (Tab. 2.4.8), daß die meisten der üblichen Nachweisreaktionen für die Metalle ausbleiben.

Tabelle 2.4.7. Analytisch wichtige Komplexbildner

Struktur	pK_S	Name (Kurzbezeichnung)	Handelsname
$N(CH_2 \cdot COOH)_3$	$pK_1 = 1{,}89$ $pK_2 = 2{,}49$ $pK_3 = 9{,}73$	Nitrilotriessigsäure (NTE; H_3X)	Chelaplex I (DDR) Trilon A (Na-Salz) Komplexon I
$(HOOC \cdot CH_2)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_2 \cdot COOH)_2$	$pK_1 = 2{,}0$ $pK_2 = 2{,}76$ $pK_3 = 6{,}61$ $pK_4 = 10{,}26$	Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTE; H_4Y)	Chelaplex II (DDR) Trilon BS Komplexon II Versen, Titriplex, Idranal
$(NaOOC \cdot CH_2)(HOOC \cdot CH_2)N{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_2 \cdot COONa)(CH_2 \cdot COOH)$	s. o.	Di-Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA; H_2Y^{2-})	Chelaplex III (DDR) Trilon B Komplexon III

In den Komplexen ist das Verhältnis von Zentralion und Ligand fast immer gleich Eins. Die Komplexone sind mehrwertige Protolyte (Tab. 2.4.6). Je nach dem pH der Lösung liegt ein Gleichgewicht aller Protolysestufen vor. Der Titrationsverlauf wird am günstigsten, wenn die Komplexone als vollständig protolysierte Anionen vorliegen; die freien Säuren und ihre teilweise protolysierten Anionen bilden schwächere Komplexe. Es wird in geeigneten Puffersystemen gearbeitet. Hilfskomplexbildner sind erforderlich, um die Abscheidung von Metallhydroxiden zu verhindern. Der

Titrierexponent errechnet sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht des bei der Titration gebildeten Komplexes
(unter Verzicht auf die Angabe der Ladungen):

$$[MeY] \rightleftharpoons Me + Y$$

$$K = \frac{c_{Me} c_Y}{c_{[MeY]}} \tag{2.4.20}$$

Für $c_{Me} = c_Y$ und $c_{[MeY]} = C_{Me}$ (Totalkonzentration) ergibt sich der im Äquivalenzpunkt vorliegende Metallionenexponent (pMe*) zu

$$pT \equiv pMe^* = \tfrac{1}{2} pK_{Diss} - \tfrac{1}{2} \lg C_{Me} \tag{2.4.21}$$

Tabelle 2.4.8. Stabilitätskonstanten von Metall-EDTE-Komplexen (20 °C, Ionenstärke 0,1)

Kation	$\lg K_{Bildung}$	Kation	$\lg K_{Bildung}$
Na^+	1,66	Cd^{2+}	16,46
Ag^+	7,2	Hg^{2+}	21,8
Mg^{2+}	8,69	Pb^{2+}	18,04
Ca^{2+}	10,7	Al^{3+}	16,13
Sr^{2+}	8,63	La^{3+}	15,50
Be^{2+}	7,76	V^{2+}	12,7
Mn^{2+}	13,79	V^{3+}	25,9
Fe^{2+}	14,33	Th^{4+}	23,2
Fe^{3+}	25,1	Ti^{4+}	19,4
Co^{2+}	16,31	Zr^{4+}	19,9
Ni^{2+}	18,62		
Cu^{2+}	18,80		
Zn^{2+}	16,50		

Zur Indizierung von Komplexbildungstitrationen können neben Metallindikatoren (s. S. 68) auch elektrochemische Indizierverfahren benutzt werden. Für potentiometrische Methoden sind ionensensitive Metallelektroden erforderlich. Auch amperometrische Verfahren werden eingesetzt. Fehlt es an Indikationsmöglichkeiten oder gelingt es nicht, das zu bestimmende Metall in Lösung zu halten, können indirekte Titrationen ausgeführt werden. Man unterscheidet nach Art der vorgelagerten Reaktion zwei solcher Arbeitsweisen: Rücktitration des überschüssigen Komplexbildners oder Verdrängungsmethoden. Das überschüssige Komplexon wird vorzugsweise mit Mg^{++}- oder Zn^{++}-Lösung zurücktitriert. Bei Verdrängungsmethoden verwendet man den [MgY]-Komplex. Die meisten Metalle bilden stabilere Komplexe als Magnesium. Das freigesetzte Mg^{2+} wird dann titriert.

2.4.5.2. Redox-Titrationen

Die wichtigsten korrespondierenden Redoxpaare, die als Titrator für oxydimetrische oder reduktometrische Titrationen dienen, sind in Tabelle 2.4.9 enthalten. Als Titrierexponent ist das Umschlagspotential E_U (s. S. 71) anzusehen, errechenbar nach Gleichung (2.4.17). Je höher (niedriger) das Potential eines Redoxpaares ist, um so mehr Stoffe lassen sich mit dem Oxydans (Reduktor) des betreffenden Systems volumetrisch erfassen, um so mehr Störeffekte sind aber zu erwarten. Die Oxydation oder Reduktion des Wassers (Bildung von O_2 bzw. H_2; Tabelle 2.4.9) unterbleibt in Gegenwart starker Oxydations- bzw. Reduktionsmittel nur deshalb, weil diese Vorgänge für gewöhn-

lich stark gehemmt sind (s. S. 43). Durch katalytisch wirkende Stoffe kann die O_2- bzw. H_2-Entwicklung jedoch ausgelöst werden. Häufig ist auch mit störenden Induktionseffekten zu rechnen, die sich aus dem Potential allein nicht voraussagen lassen.

Tabelle 2.4.9. Häufig benutzte Redox-Titratorsysteme

Redoxpaar Oxydans	Reduktor	Standard-potential in Volt	Redox-exponent pK_{red}
Titrator: Oxydans			
$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e$	$\rightleftharpoons [MnO_2]_s + 2\,H_2O$	1,68	−85,5
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$	1,52	−128
$Ce^{4+} + e$	$\rightleftharpoons Ce^{3+}$ (Salzsäure)	1,28	
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e$	$\rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	1,36	−138
$BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e$	$\rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O$	1,44	−146
$Fe^{3+} + e$	$\rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77	−13,0
$I_3^- + 2\,e$	$\rightleftharpoons 3\,I^-$	0,54	−18
$MnO_4^- + e$	$\rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,54	−9,15
Titrator: Reduktor			
Fe^{3+}	$\rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77	−13,0
$S_4O_6^{2-} + 2\,e$	$\rightleftharpoons 2\,S_2O_3^{2-}$	0,17	−5,9
$TiO^{2+} + 2\,H^+ + e$	$\rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	~0	~0
$Cr^{3+} + e$	$\rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,41	6,95
Störreaktionen			
$(O_2)_g + 4\,H^+ + 4\,e$	$\rightleftharpoons 2\,H_2O$	1,23	−83,2
$H_3O^+ + e$	$\rightleftharpoons \frac{1}{2}\,[H_2]_g + H_2O$	0,00	0,00

Man kennt direkte und indirekte Redoxverfahren. Die letztgenannten spielen vor allem zur Bestimmung organischer Stoffe eine Rolle. Gegenüber der Indikation durch Eigenfärbung eines Reaktionspartners oder durch Farbindikatoren setzt sich die direkte Potentialmessung immer mehr durch, weil Redoxpotentiale potentiometrisch leicht meßbar sind und automatisch arbeitende Titrationsgeräte zur Verfügung stehen.

Trotz vieler neuer Methoden der Oxydations- und Reduktionstitration gehört die Permanganatometrie noch immer zu den am häufigsten angewandten Redoxverfahren. Durch die Verschiedenheit der Reaktionsabläufe in saurem, neutralem und alkalischem Medium (Tab. 2.4.9) ist es möglich, viele anorganische und auch organische Stoffe maßanalytisch zu erfassen [2.4.6]. Von Nachteil ist, daß Permanganatlösungen infolge ihrer starken Oxydationswirkung (z. B. gegenüber Spuren organischer Verunreinigungen) nicht auf längere Zeit titerbeständig bleiben.

Die schwächer wirkenden Oxydationsmittel wie Dichromat, Cerium(IV)-sulfat, Bromat u.a. zeichnen sich gegenüber Permanganat durch ihre größere Beständigkeit in Anwesenheit von Salzsäure aus, die ja häufig als Lösungsmittel verwendet werden muß. Die iodometrischen Verfahren untergliedern sich in zwei Gruppen: Systeme mit niedrigem Redoxpotential können direkt mit Iodlösung titriert werden; starke Oxydationsmittel hingegen lassen sich indirekt bestimmen, indem das aus saurer Iodidlösung abgeschiedene Iod mit Thiosulfat titriert wird. Als störende Nebenreaktion kann dabei die Oxydation des Iodids durch den atmosphärischen Sauerstoff, katalytisch verursacht, eintreten.

Fe(II) als Reduktions- und Fe(III) als Oxydationsmittel bewähren sich vor allem zur Untersuchung der vielfach anfallenden eisenhaltigen Proben. Da die Potentiallage des Fe(III/II)-Systems relativ niedrig ist, lassen sich allerdings nur starke Oxydations- bzw. starke Reduktionsmittel mit Fe(II) bzw. Fe(III) titrieren. Als starke Reduktionsmittel sind Ti(III), seltener Cr(II) in Gebrauch. Ihre Lösungen sind unter Luftabschluß aufzubewahren und zu verwenden. Das macht ihre Handhabung umständ-

lich; sie nützen deshalb bei Serienanalysen, weniger bei gelegentlichen Einzelbestimmungen. Das stark pH-abhängige Ti(IV/III)-System hat speziell für die organische Analyse (Nitrogruppe; organische Farbstoffe) Bedeutung erlangt. Es existieren ferner viele weniger gebräuchliche und neuere titrimerische Methoden. Als Titrator wurden vorgeschlagen [2.4.7]:

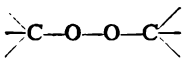
Mn^{3+}, Co^{3+}, Cu^{3+}, Pb^{4+}, Hg_2^{2+}, V^{2+},
IO_4^-, $[Fe(CN_6)]^{3-}$, ClO^-, NO_2^-,
ICl, Br_2, H_2O_2,
Chloraminsäure T, N-Bromsuccinimid,
Ascorbinsäure, Hydrochinon.

Der Wert dieser neuen Titrationsmittel ist darin zu erblicken, daß sich mehr oder weniger selektive Umsetzungen mit organischen Stoffen erzielen lassen.
Im allgemeinen entsprechen die organischen Reaktionen nicht den Grundbedingungen der Volumetrie (s. S. 59). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vielfach zu gering, und es treten Nebenreaktionen auf. Will man zur Bestimmung organischer Stoffe volumetrische Verfahren heranziehen, so muß man häufig auf indirekte Methoden zurückgreifen. Die eigentliche Titration besteht dann in der Bestimmung eines Reaktionsproduktes, das durch die hier beschriebenen Verfahren zugänglich ist. Soweit die organischen Substanzen dagegen Elektrolytcharakter haben, ist oft auch die direkte Titration möglich.
Da die einzelnen Vorreaktionen mit vielen speziellen Aspekten organischer Umsetzungen verknüpft sind, andererseits die eigentlichen Bestimmungstitrationen schon besprochen sind, soll hier nur eine orientierende Zusammenstellung einiger wichtiger Verfahren zur Analyse organischer Stoffe gegeben werden (Tab. 2.4.10).

Tabelle 2.4.10. Übersicht über die wichtigsten maßanalytisch erfaßbaren funktionellen Gruppen organischer Verbindungen

Funktionelle Gruppe	Vorgelagerte Reaktion	Titrationsreaktion	Literatur
$-C-CH_3$	Oxydation mit Chromschwefelsäure	Neutralisation der gebildeten CH_3COOH	[2.4.8, 2.4.9]
$>C=C<$	Halogenaddition	Redoxverfahren direkte Volumenmessung	[2.4.8, 2.4.9]
	Hydrierung		
	Ozonisierung	Iodometrie	[2.4.9]
	Oxydation zu Epoxiden, Glycolen, Estern	Iodometrie	[2.4.8]
	Metallsalzaddition (Hg^{2+})	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
	Addition von Maleinsäureanhydrid u. a.	Neutralisation	[2.4.8]
$-C\equiv CH$	Umsetzung mit Schwermetallsalzen	Argentometrie Neutralisation	[2.4.9]
$>C=O$	Addition von HSO_3^-	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
	Addition von Hydrazinen	Neutralisation Redoxverfahren (I_2)	[2.4.5]
	Oxydation	Redoxverfahren	[2.4.5]
$-C-O-C-$	Spaltung mit HI u. ä.	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
$-CH_2-CH_2-$ (O)	Reaktion mit Halogenwasserstoffen u. a.	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]

Tabelle 2.4.10. (Fortsetzung)

Funktionelle Gruppe	Vorgelagerte Reaktion	Titrationsreaktion	Literatur
	Reaktion mit Reduktionsmitteln	Redoxverfahren	[2.4.8, 2.4.9]
—COOR	Verseifung	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
—COOH	–	Neutralisation	[2.4.5, 2.4.8, 2.4.9]
—OH	–	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
	Veresterung	Neutralisation	[2.4.8, 3.4.9]
	Oxydation	Argentometrie, Redoxverfahren	[2.4.5]
C—N=N—	–	Redoxreaktion (Ti^{3+}, Cr^{2+})	[2.4.9]
—C≡N	Hydrierung	Neutralisation	[2.4.9]
	Hydrolyse		
—NH_2	–	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
=NH	Acylierung		
=N—	Redoxreaktion	Redoxverfahren	
	Kondensationsreaktion		
—NO	Reduktion (H)	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
	–	Titanometrie	
—NO_2	–	Neutralisation	[2.4.8, 2.4.9]
	–	Titanometrie	[2.4.9]
	Reduktion (H)	Neutralisation	[2.4.9]
—SH	–	Argentometrie	[2.4.9]
	–	Mercurimetrie	
	–	Redoxverfahren	
	–	Neutralisation	
—Halogen	–	Argentometrie	[2.4.9]
	Verseifung		
	Oxydation		
		Neutralisation	

2.5. Volumetrische Gasanalyse

Einige in wäßrigen Lösungsmitteln schwer lösliche Gase lassen sich leicht auf volumetrischem Wege quantitativ analysieren. Stehen spezifische Absorptionsmittel zur Verfügung, kann man die im Gemisch vorliegenden Gase nacheinander absorbieren, direkt oder nach vorheriger Umwandlung in andere absorbierbare Verbindungen. Die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gemessenen Volumenkonzentrationen gestatten, die Gaszusammensetzung zu errechnen.

Enthält ein Gasgemisch die Bestandteile A, B bis Z, in jeweils n_A, n_B bis n_Z Molen vorliegend, so beträgt nach der allgemeinen Gasgleichung das Gasvolumen

$$v = (n_A + n_B + \dots n_Z)\frac{RT}{p} \tag{2.5.1}$$

Werden die gemessenen Partialvolumina

$$v_A = n_A\frac{RT}{p}, \quad v_B = n_B\frac{RT}{p}, \dots v_Z = n_Z\frac{RT}{p}$$

ins Verhältnis gesetzt zum Gasvolumen, so erhält man die Beziehungen

$$\frac{v_A}{v} = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots n_Z} = \gamma_A$$

$$\frac{v_B}{v} = \frac{n_B}{n_A + n_B \dots n_Z} = \gamma_B$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{v_Z}{v} = \frac{n_Z}{n_A + n_B \dots n_Z} = \gamma_Z$$

allgemein

$$\frac{v_i}{v} = \frac{n_i}{\sum n} = \gamma_i \tag{2.5.2}$$

γ_i ist der Molenbruch des Gases i; er stellt eine exakte Konzentrationsangabe dar. Abweichungen vom idealen Verhalten können für die volumetrische Gasanalyse vernachlässigt werden. Die beste Sperrflüssigkeit ist Quecksilber, da es nur geringe Mengen der Gase absorbiert und selbst einen sehr niedrigen Dampfdruck hat (exakte Gasanalyse). Im Gebrauch jedoch ist Quecksilber sehr unhandlich. Als Sperrflüssigkeit verwendet man daher Elektrolytlösungen (technische Gasanalyse), möglichst konzentriert (z. B. 20prozentige Na_2SO_4-Lösung, mit H_2SO_4 schwach angesäuert und mit einigen Tropfen Methylorange angefärbt), um die Löslichkeit der Gase zurückzudrängen (Tab. 2.5.1) und den Dampfdruck zu erniedrigen [2.5.1].

Tabelle 2.5.1. Löslichkeit von Gasen in Wasser und Na_2SO_4-Lösung (20 °C)

Gas	Löslichkeit in Wasser Nml	in 20%iger Na_2SO_4-Lösung Nml
C_2H_2	1,030	–
CO_2	0,878	0,270
C_2H_6	0,122	–
O_2	0,031	0,009
CO	0,023	0,004
H_2	0,018	0,007
CH_4	0,033	0,009
N_2	0,016	0,005

Die Zusammensetzung der Gase pflegt man in Volumen- oder Molprozenten auszudrücken, das ist der hundertfache Betrag von γ_i. Wählt man als Ausgangsvolumen $v = 100$ ml, so entspricht die gemessene Volumenkontraktion direkt den gesuchten Volumenprozenten, immer unter der Voraussetzung, daß Partial- und Gesamtvolumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen werden. Ist dies nicht durchführbar, hat man die Volumina auf den Normalzustand zu reduzieren. Dabei ist der Wasserdampfgehalt zu berücksichtigen. Das Normalvolumen beträgt

$$v_0 = \frac{v \cdot 273(p - f)}{(273 + t)\,760} \tag{2.5.3}$$

p Barometerstand
t Temperatur
f Tension des Wasserdampfes bei t °C
v Ausgangsvolumen bei t °C und p mm Hg

Praktisch ist es ausreichend, für p den mittleren Barometerstand des Ortes und für t die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes einzusetzen.

Anstelle der volumetrischen Arbeitsweise (*Konstant-Druck-Gasanalyse*) kann man auch die Druckerniedrigung bei konstantem Volumen (v) und konstanter Temperatur messen (*Konstant-Volumen-Gasanalyse*). In diesem Falle führt das Verhältnis von Partialdruck (p_i) zu Gesamtdruck (p) zum Molenbruch (γ_i):

$$p_i = \sum n_i \frac{RT}{v} \tag{2.5.4}$$

$$\frac{p_i}{p} = \gamma_i$$

Dies ist ein *manometrisches* Analysenverfahren [2.5.2]. Der Druck wird an einem Manometer abgelesen. Der Fehler ist geringer als bei der volumetrischen Arbeitsweise.

DURCHFÜHRUNG. Zur volumetrischen Gasanalyse dienen sowohl manuell zu bedienende Geräte als auch automatische Apparaturen mit Schreibgerät [2.5.3]. Stammformen sind die HEMPELsche Gasbürette und Gaspipette. Die Gasvolumina werden in der Gasbürette abgemessen, graduierten Glasrohren, die an einem Ende Quetschhahn, Glashahn oder Glasventil tragen, während am anderen Ende das Gas durch die Sperrflüssigkeit abgeschlossen wird. Mit dem eigentlichen Meßrohr ist ein Niveaugefäß kommunizierend verbunden, mit dem durch Heben oder Senken der Transport des Gases veranlaßt wird und das zum Einstellen des konstanten Gasdruckes dient. Für jede Art der Absorption benutzt man eine besondere Absorptionspipette, die zum Überführen des Gases durch eine kurze Kapillare mit der Gasbürette verbunden wird.
Zu gasvolumetrischen Untersuchungen dient heute fast ausschließlich die als *Orsat* bekannte Apparatur. Hier sind Gasbürette und die Absorptionspipetten fest auf einem gemeinsamen Stativ angebracht.
Außer einer eigentlichen gasvolumetrischen Bestimmung kann ein Absorptionsmittel von bekanntem Wirkwert vorgelegt werden. Nach beendigter Absorption wird der unverbrauchte Anteil zurücktitriert. In anderen Fällen ergibt sich der Meßwert aus der Gewichtszunahme des Absorptionssystems (Wasser-, Staub-, Teerbestimmung in Gasen). Die durchgeströmte Gasmenge wird, je nach der Art des zu bestimmenden Stoffs, mit einer trockenen oder nassen Gasuhr oder einem Strömungsmesser gemessen.
Durch Absorption lassen sich Kohlendioxid, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenmonoxid bestimmen.

Übliche Absorptionsmittel sind z. B. Kalilauge (CO_2), Bromwasser (ungesättigte Kohlenwasserstoffe), Dithionitlösung (O_2) und ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung (CO).
Der nach der Entfernung der absorbierbaren Bestandteile verbleibende Gasrest kann noch aus H_2, CH_4, N_2 (und Edelgasen) bestehen. Durch fraktionierte Verbrennung an CuO geht bei 270 bis 290 °C H_2 in H_2O über. CH_4 wird bei 850 bis 900 °C zu CO_2 und H_2O verbrannt. Die Verbrennung kann auch durch gemeinsame Umsetzung mit Sauerstoff oder Luft an einer Pt-Spirale erfolgen. Stickstoff (+Edelgase) wird gewöhnlich als Differenz zwischen dem Ausgangsgasvolumen und der Summe der durch Absorption und Verbrennung ermittelten Gehalte errechnet.

Die volumetrische Arbeitsweise wird bevorzugt für Vollanalysen angewendet. Für die traditionellen Anwendungsgebiete der Gasanalyse (Rauchgas, Leuchtgas, Synthesegas) werden heute weitgehend automatisch arbeitende Geräte benutzt, bei denen die Meßwertbestimmung z. T. auf dem volumetrischen Prinzip beruht, vielfach aber durch andere physikalische oder physikalisch-chemische Messungen ersetzt ist [2.5.3]. Diese Verfahren arbeiten meist kontinuierlich; sie messen die Konzentration eines oder mehrerer Bestandteile. Für Laboruntersuchungen haben sich vor allem gaschromatographische Verfahren (Abschn. 7.3.) bewährt.

2.6. Enthalpiemetrische Methoden

Von den Titrationsverfahren mit physikalisch-chemischer Indikation soll an dieser Stelle nur die thermometrische Methode behandelt werden. (Die anderen Verfahren dieser Art – elektrometrische und radiometrische – werden zweckmäßig mit der jeweiligen physikalisch-chemischen Meßmethode zusammen erörtert.) Alle chemischen Reaktionen werden von einer Enthalpieänderung ΔH begleitet (s. S. 35); die auftretenden Energiebeträge sind den reagierenden Stoffmengen proportional. Daher erklärt sich der allgemeingültige Begriff »enthalpiemetrische« Methode. Da die Enthalpiemessungen vergleichsweise umständlich sind, verfolgt man den Ablauf einer Reaktion durch Beobachtung der Temperaturänderung, die bei adiabatischer Arbeitsweise ebenfalls den umgesetzten Stoffmengen proportional ist. Daher rührt der vielfach benutzte Terminus »thermometrische« Titration. Die Temperatur kann als Funktion des Titrationsgrades bestimmt werden; das führt zu linearen Titrationskurven (s. S. 63 und Bild 2.4.2). Im allgemeinen jedoch umgeht man die Volumenmessung durch Einhalten einer bestimmten Zeitabhängigkeit (z. B. konstante Zuflußgeschwindigkeit der Reagenslösung) und registriert Temperatur-Zeit-Kurven [2.6.1].
Die Temperatur des Proben-Reagens-Systems ergibt sich als Summe verschiedener Wärmeeffekte. Neben der Reaktionsenthalpie müssen auch die Verdünnungs-, Mischungs-, Verdampfungs- und Kondensationsenthalpien berücksichtigt werden. Daneben ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die durch Rühren entstehende Wärme von Einfluß.

Die Reaktion zwischen einem Titranden A und einem Titrator B, der mit der Geschwindigkeit dv/dt (in $l\,min^{-1}$) zugesetzt wird, führt zur thermischen Teilleistung L_R (in $J\,min^{-1}$). Den Hauptanteil

davon bildet die molare Reaktionsenthalpie der chemischen Umsetzung $\Delta_R H$. Die eintretende Verdünnung des Titrators ist mit einer molaren Verdünnungsenthalpie ΔH_v verbunden. Bei der üblichen starken Verdünnung des Titranden bleibt dessen Verdünnungsenthalpie vernachlässigbar klein.
Für den einfachen Fall, daß die thermische Leistung nur über die Zugabegeschwindigkeit der Titratorlösung B zeitabhängig ist, ergibt sich

$$L_R = -\Delta_R H C_B \frac{dv}{dt} - \Delta H_{vB} C \frac{dv}{dt} \tag{2.6.1}$$

Befinden sich Titrand- und Titratorlösung auf verschiedenen Temperaturen (T_A; T_B), so wird die thermische Gesamtleistung durch die auftretende Mischungswärme (L_m) mit beeinflußt, und zwar um den Betrag

$$L_m = -C_B(T_A - T_B)\frac{dv}{dt} \tag{2.6.2}$$

C_B Wärmekapazität der Titratorlösung l^{-1}

Dazu liefert das Rühren den konstanten Leistungsanteil L_b. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung schließlich folgt dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz; daraus resultiert die Leistung

$$L_a = -C(t)\varkappa(T_A - \Theta) \tag{2.6.3}$$

$C(t)$ zeitabhängige Wärmekapazität des gefüllten Titrationsgefäßes
$\varkappa$ Abkühlungskonstante
Θ Temperatur der Umgebung
T_A Temperatur der Titrandlösung

Die gesamte thermische Leistung beträgt dann [2.6.2]

$$L = L_R + L_m + L_b + L_a \tag{2.6.4}$$

Aus den Gleichungen (2.1.2), (2.1.17) und dem Ausdruck

$$\Delta Q = mc\,\Delta T \tag{2.6.5}$$

ΔQ beliebige Wärmemenge
m Masse
c spezifische Wärmekapazität

ergibt sich der grundlegende Zusammenhang zwischen der umgesetzten Stoffmenge (Objektmenge n_B in mol) und der Temperaturänderung (ΔT)

$$n_B = \frac{C}{\Delta_R H}\Delta T \tag{2.6.6}$$

C Wärmekapazität des Titrationssystems

bei Vernachlässigung aller Glieder, die nicht $\Delta_R H$ enthalten. Hält man das Verhältnis $\frac{C}{\Delta_R H}$ durch geeignete Versuchsbedingungen konstant, so ändert sich die Temperatur der Lösung im linearen Verhältnis zur Konzentration des zu bestimmenden Elementes. C setzt sich aus den Wärmekapazitäten der Apparatur, der Proben- und der Reagenslösung zusammen. Dieser Wert ist konstant, wenn jede Bestimmung in derselben Apparatur durchgeführt wird, die Probenlösung auf dieselbe Art vorbereitet

und ihre Menge bei jeder Bestimmung die gleiche ist und die Probenlösung immer mit der gleichen Menge der Reagenslösung der gleichen Konzentration versetzt wird. ΔH_R wird konstant, wenn gleiche Ausgangsbedingungen eingehalten werden und sich immer derselbe Endzustand der Reaktion einstellt. Um dies zu erreichen, sind die Lösungen so vorzubereiten, daß Ionenstärke, pH-Wert usw. stets annähernd gleich sind. Grundsätzlich werden vier Arbeitsmethoden unterschieden:

1. stationär: kontinuierliche Zugabe der Reagenslösung, verbunden mit der charakteristischen Änderung der Temperatur mit dem Volumen bzw. der Zeit (*thermometrische Titration*). Aus dem Knickpunkt der aufgenommenen Kurve läßt sich der Umsatz direkt ablesen [2.6.4].

2. stationär: einmalige Zugabe der Reagenslösung in Form eines Überschusses; auf Grund dieser Arbeitsweise ergibt sich ein ziemlich steiler Anstieg der aufgenommenen Kurve, da die *gesamte* Reaktionswärme *sofort* freigesetzt wird (*thermometrische Analyse* [2.6.3]; *Direkt-Injektionsenthalpiemetrie*); durch Eichung mittels Proben bekannten Gehaltes wird eine Eichkurve (ΔT gegen n_B) aufgenommen, die dann zur Ermittlung unbekannter Gehalte dient. $\Delta_R H$ muß dabei nicht bekannt sein.

Bei kontinuierlicher Reagenszugabe erhält man, je nach Zugabegeschwindigkeit und Größe von $\Delta_R H$, meist Kurven mit flacherem Anstieg, die sich mitunter nicht so gut auswerten lassen. Man kann aber aus diesem Anstieg noch andere Daten der Reaktion berechnen (z. B. Gleichgewichtskonstanten, Enthalpieänderungen bei der Bildung von Komplexen u. a. thermodynamischen Größen).

3. dynamisch: Die kontinuierlich-strömende Führung von Reagens- und Probenlösung gegeneinander in einer Mischzelle (Durchflußzelle) (*dynamische Enthalpiemetrie*); man erhält ähnliche $\Delta T/t$-Kurven wie bei der thermometrischen Titration (Bild 2.6.1, ausgezogene Kurve); die Auswertung erfolgt hierbei über die Stufenhöhe.

4. dynamisch: die kontinuierlich-strömende Führung von Reagens- und Trägerlösung gegeneinander in einer Mischzelle und die Injektion der Probe in den Trägerstrom (*dynamische Enthalpiemetrie mit Probeninjektion*); auf Grund dieser Arbeitsweise ergibt sich die im Bild 2.6.1 gestrichelt dargestellte Kurve; die Auswertung erfolgt über die Peakhöhe [2.6.5].

DURCHFÜHRUNG. Die Temperatur wird im einfachsten Fall mittels BECKMANN-Thermometer gemessen. Auf Grund dessen Trägheit (großes Quecksilbervolumen) muß das Reagens diskontinuierlich dosiert werden. Höhere Empfindlichkeit und Möglichkeiten zur Automatisierung der Methode bietet die Bestimmung der Temperaturänderungen mittels Thermistor (temperaturabhängiger Halbleiterwiderstand mit negativem Temperaturkoeffizienten). Für die stationäre Arbeitsweise ergibt sich folgender apparativer Aufwand: Thermistor, WHEATSTONE-Brücke, Spannungsquelle, Schreiber oder anderes Anzeigegerät, automatische Bürette.

Bild 2.6.1 (ausgezogene Kurve) zeigt eine idealisierte thermometrische Titrationskurve. Die Probenlösung im DEWAR-Gefäß und die Reagenslösung in der Bürette werden auf gleiche Temperatur gebracht. Dann nimmt man die Grundlinie (Strecke $\overline{12}$) auf, indem man den Temperaturgang ohne Reagensdosierung aufzeichnet. Die Grundlinie nimmt einen waagerechten oder einen flach an- bzw. absteigenden Verlauf. Trotz Verwendung eines DEWAR-Gefäßes läßt sich ein Gang nicht ganz vermeiden; entweder steigt die Grundlinie an, wenn die Umgebung zu warm ist, oder sie fällt infolge Abkühlung durch Verdampfung etwas ab. Die Verdampfung spielt vor allem bei organischen

Lösungsmitteln eine Rolle. Bei konstantem Temperaturgang (Gerade) wird im Punkt 2 die Reaktion durch Zugabe des Reagens begonnen. Durch die sich entwickelnde Reaktionswärme steigt die Kurve bei exothermer Reaktion steil an. Nach quantitativem Umsatz beider Reaktionspartner (Punkt 3) wird keine Reaktionswärme mehr entwickelt; die Temperatur nimmt bei weiterem Reagenszusatz (Überschuß) demzufolge nicht weiter zu bzw. ändert sich auf der Strecke $\overline{34}$ (Überschußreagenslinie) nur entsprechend den bei $\overline{12}$ genannten Bedingungen. Am Punkt 4 wird die Reagensdosierung beendet; die Überschußreagenslinie bricht ab. Bei der praktischen Durchführung einer thermometrischen Titration gibt sich der Äquivalenzpunkt jedoch nicht, wie im Bild 2.6.1 dargestellt, durch einen scharfen Knick zu erkennen. Infolge des Wärmeausgleiches und der Unvollständigkeit der Reaktion resultiert ein mehr oder weniger gekrümmter Übergang in die Überschußreagenslinie. Deshalb muß der Äquivalenzpunkt durch Extrapolation bestimmt werden.

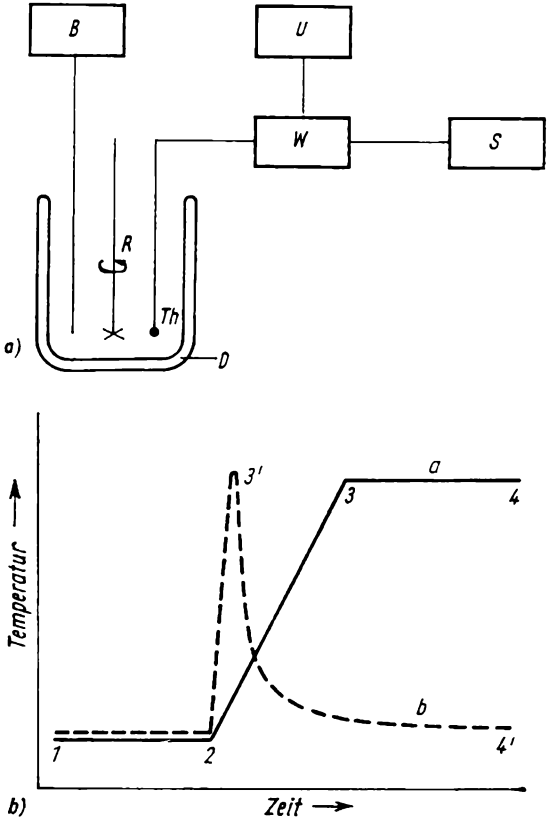


Bild 2.6.1. Enthalpiemetrische Titration

a) Blockschaltbild

B thermostatierte automatische Bürette, D DEWAR-Gefäß, R Rührer, S Schreiber, Th Thermistor, U Spannungswelle, W WHEATSTONE-Brücke

b) Idealisierte Temperatur-Zeit-Kurven

—— stationäre enthalpiemetrische Methode (Titration)

------ dynamische Enthalpiemetrie mit Probeninjektion

Bild 2.6.1 (gestrichelte Kurve) zeigt einen Peak der dynamischen enthalpiemetrischen Methode mit Probeninjektion. Die Grundlinie ist identisch mit dem Verhalten des Systems bei der thermometrischen Titration. Im Punkt 2 erreicht die injizierte Probe die das DEWAR-System ersetzende Durchflußzelle, in der vorher nur die Reagenslösung und ein Trägerstrom durch die Strömungsturbulenz vermischt wurden. Die der Probenquantität entsprechende Reaktionswärme wird frei und bewirkt den steilen Anstieg des Peaks (bis Punkt 3'). Durch den Abtransport der Reaktionsprodukte erfolgt ein Rückführen auf die Gleichgewichtsbedingungen vor Ablauf der Reaktion (Kurvenverlauf 3' bis 4'). Die als Auswertmaß dienende Peakhöhe wird durch Ermittlung des lotrechten Abstandes des Punktes 3' auf die Verlängerung der Grundlinie bestimmt. Sie wird meist in Längeneinheiten (und nicht in Temperaturgraden) angegeben.
Als Temperaturmeßfühler können auch Thermoelemente und andere Widerstandsthermometer verwendet werden, sofern nur eine hinreichend große Sensitivität gegenüber den Temperaturänderungen vorhanden ist.
Ein kommerzielles Gerät für die Durchführung thermometrischer Analysen ist das Directhermom (MOM, Budapest). Bei ihm besteht die Möglichkeit, durch Shunts die Analyse für 24 verschiedene Komponenten zu programmieren. Die Reagensdosierung erfolgt mit Tauchpipetten, wodurch der Temperaturausgleich zwischen Proben- und Reagenslösung in einfacherer Weise erfolgt als bei Einsatz einer thermostatierten Bürette.

Die enthalpiemetrische Methode ist für exotherme wie endotherme Reaktionen anwendbar; wesentlich ist, daß eine genügend große Reaktionsenthalpie auftritt und die Reaktionsgeschwindigkeit hoch ist. Auf jeden Fall muß für eine gute und schnelle Vermischung der Reaktionspartner gesorgt werden.
Bis jetzt wurden Protolysen-, Fällungs-, Komplexbildungs- und Redoxvorgänge enthalpiemetrisch untersucht. Auch organische Reaktionen lassen sich auswerten. Bei Berücksichtigung der Lösungsmitteleinflüsse kann in allen Lösungssystemen (wäßrig, nichtwäßrig, Salzschmelzen, Emulsionen, Suspensionen) gearbeitet werden. Lösungsmittelgemische sollten jedoch möglichst vermieden werden, da hohe Mischungsenthalpien leicht Störungen verursachen. Hauptsächliches Anwendungsgebiet der enthalpiemetrischen Indikation ist die Umsetzung von Systemen, bei denen die Anzeige des Äquivalenzpunktes mit anderen Mitteln nicht oder nur schwer erreichbar ist. Außer der analytischen Auswertung ergibt sich die Möglichkeit, die kalorischen Daten der Reaktion aus den aufgenommenen Kurven zu bestimmen [2.6.2].

2.7. Katalytische Methoden

Die Reaktionskinetik läßt sich in verschiedener Weise zur Konzentrationsbestimmung heranziehen. Es wurden Methoden entwickelt, bei denen man aus der Reaktionsgeschwindigkeit nach einer bestimmten Zeit auf die Anfangskonzentration eines Partners zurückrechnet. Dabei ergeben sich allerdings Schwierigkeiten, sowohl im Hinblick auf die Methode als auch auf die Art der Berechnung.
Ein Sonderfall der kinetischen Methoden sind die katalytischen, das sind solche, bei denen die zu bestimmende Substanz Katalysator oder Inhibitor einer leicht (z. B. durch Extinktionsmessung, Potentialmessung) zu verfolgenden chemischen Reaktion ist, unter der Bedingung, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der

Konzentration der katalytisch wirkenden Substanz ändert. Das ist bei Analysen im homogenen System (Zwischenreaktionskatalysen) fast durchweg der Fall. Die katalysierten Reaktionen sind meist Redoxreaktionen, mitunter auch Protolysen. Häufig wird dabei ein zweiter, meist organischer Stoff zugesetzt, der Aktivator. Er setzt die Nachweisgrenze oft erheblich herab und kann unter Umständen auch selbst der zu bestimmende Stoff sein.

Derartige Methoden gehören zu den chemischen Bestimmungsmethoden mit dem höchsten Nachweisvermögen. Sie wurden daher in großem Umfang besonders für Spurenbestimmungen ausgearbeitet.

Katalytisch wirkt ein Ion, indem es das Reagens durch Koordination aktiviert. Dabei ist die Bildung eines Ladungsübertragungs-Komplexes besonders wirksam. Ein Reagens kann auch durch Überführung in die Radikalform aktiviert werden. Die Wirkung des Aktivators ist so zu erklären, daß dieser mit dem Katalysator geeignete Matrizen für die Orientierung der Reaktionspartner bildet. Auch dabei können sich durch Reduktion oder Oxydation des Aktivators Radikale bilden [2.7.1].

Grundlage der katalytischen Methode ist die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit oder die Messung der Zeit bis zu einem bestimmten Umsatz der Reaktion [2.7.2]. Bei den erstgenannten Verfahren mißt man die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge eines Ausgangs- oder Endstoffes. Für die Geschwindigkeit v der Reaktion

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow E + \ldots$$

unter Einwirkung des Katalysators K gilt (c_K, c_A, c_B, c_E sind die entsprechenden Konzentrationen)

$$v = k c_K c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} = \frac{dc_E}{dt} \tag{2.7.1}$$

Werden c_A und c_B so hoch gewählt, daß ihre Abnahme ($<5\%$) vernachlässigt werden kann, ist v konstant. Man mißt die Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes mit der Zeit, und die Konzentration des zu bestimmenden Katalysators beträgt

$$c_K = k' \frac{dc_E}{dt} = k'v \tag{2.7.2}$$

Im c_E-t-Diagramm erhält man Geraden; ihre Steigungen ($\tan\alpha$) sind proportional der Katalysatorkonzentration; $\tan\alpha$, gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen, ergibt die Eichgerade (Bild 2.7.1).

Lassen sich die Konzentrationen beider Reaktionspartner nicht so hoch halten, daß ihre Änderung zu vernachlässigen ist, dann wird nur ein Partner in hoher Konzentration angewendet. Soll z. B. die Konzentrationsabnahme des Ausgangsstoffes A zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen, nimmt man B in großem Überschuß ($c_B \gg c_A$). Seine Konzentrationsänderung ist zu vernachlässigen, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt nach

$$\lg \frac{c_{A_0}}{c_A} = k' c_K t \tag{2.7.3}$$

Trägt man $\lg c_{A_0}/c_A$ gegen die Zeit auf, erhält man wiederum Geraden, deren Steigungen proportional c_K sind. Ist jedoch $m \neq 1$, so erhält man andere kompliziertere Beziehungen. Es ist ein Nachteil dieses Verfahrens, daß die Ordnung der Reaktion in bezug auf A bekannt sein muß. Der Fall, daß ein Partner in großem Überschuß vorliegt, tritt ein, wenn ein Farbstoff mit einem überschüssigen Oxydans zu einer farblosen Verbindung oxydiert wird. Die Abnahme der Konzentration des Farbstoffs läßt sich spektralphotometrisch verfolgen. Durch Einführung der Extinktionen (Abschn. 4.3.4.2.), die den Konzentrationen proportional sind, erhält man die der Gleichung (2.7.3) analoge Beziehung

$$\lg E_0/E = kc_K t$$

Bildet sich dagegen ein farbiges Produkt, so läßt sich die Reaktion so gestalten, daß beide Partner in großem Überschuß vorhanden sind.

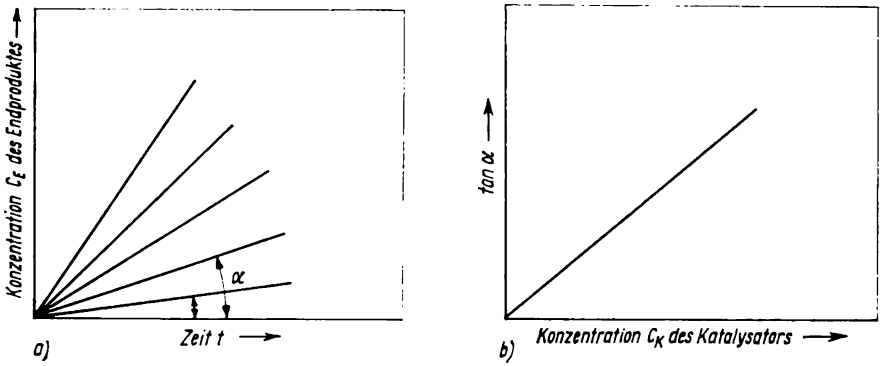


Bild 2.7.1. Abhängigkeit der Konzentration eines Endproduktes (c_E) von der Zeit (t)
a) für verschiedene Katalysatorkonzentrationen
b) Eichgrade

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich jede andere der Konzentration proportionale Größe verwenden. Man kann die Reaktion z. B. durch Potentialmessungen verfolgen [2.7.2]. Das bringt den Vorteil mit sich, daß der Reaktionsbeginn präzis definierbar wird; es entfällt die sonst durch das Vermischen der Reaktanten bedingte starke Schwankung des Zeitbeginns. Auch amperometrische und polarographische Methoden fanden Anwendung.
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Diese darf sich während der Aufstellung der Eichgeraden und den darauffolgenden Bestimmungen nicht ändern. Nötigenfalls müssen die Reagenzien und Reaktionsgemische in einem Thermostaten temperiert werden.
Schnell und einfach durchführbar ist das katalytische *Additionsverfahren* [2.7.3]. Man benötigt nur zwei Zeitmessungen. Es wurde zur Bestimmung von Iodidspuren entwickelt.

Die zu untersuchende iodidhaltige Lösung wird mit einem Überschuß As(III)-Lösung und einer genau abgemessenen Menge Ce(IV)-Lösung versetzt. Man mißt die Zeit vom Zusatz bis zum vollständigen Verbrauch des Oxydationsmittels. Dies geschieht einmal mit der Probe allein (t_1) und einmal mit der Probe unter Zusatz einer genau bekannten Katalysatormenge (I^-, t_2). Das Ende der Reaktion ist am Umschlag eines Redoxindikators (Ferroin) zu erkennen.
Diese gemessenen Reaktionszeiten sind der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Katalysatorkonzentration umgekehrt proportional:

$$t_1 = k/c_K = k\frac{V_1}{x} \qquad t_2 = k/(c_K + c_E) = k\frac{V_2}{x + a}$$

t_1, t_2 Reaktionszeiten
c_K Katalysatorkonzentration
c_E Eichzusatzkonzentration
V_1 Volumen des Reaktionsgemisches mit Probe allein
V_2 Volumen des Reaktionsgemisches mit Probe + Eichzusatz
x unbekannte Menge des Katalysators in der Probe
a bekannte zugesetzte Menge des Katalysators (Eichzusatz)

Daraus ergibt sich

$$x = \frac{aV_1t_2}{V_2t_1 - V_1t_2}$$

Bringt man beide Reaktionsgemische auf gleiches Volumen ($v_1 = v_2$), so ist

$$x = \frac{at_2}{t_1 - t_2}$$

Der Vorteil dieser Methode ist es, daß Störwirkungen fremder Stoffe und sogar in gewissem Maße auch Temperaturänderungen beide Zeiten in gleicher Weise beeinflussen und somit ausgeschaltet werden.
Statt Zeiten bis zu gleichem Umsatz kann man Umsätze nach gleichen Zeiten messen. Das ist möglich, wenn ein gefärbtes Reaktionsprodukt in einer dem Katalysator proportionalen Menge entsteht. Extinktionsmessungen der Probenlösung (E_1) und der gleichen Lösung mit Eichzusatz (E_2), jeweils nach gleichen Zeitabständen, unterliegen dem Verhältnis (für $v_1 = v_2$)

$$E_1 : E_2 = x : (x + a)$$

$$x = \frac{aE_1}{E_2 - E_1}$$

Die Geschwindigkeit der Blindreaktion, die ohne Katalysator verläuft, ist nicht gleich Null. Um sie zu berücksichtigen, nimmt man eine imaginäre Katalysatormenge x_0 in der Blindprobe an. Die Reaktionszeit bis zu einem bestimmten Umsatz ist dann

$$t_0 = \frac{k}{x_0}$$

die Reaktionszeit der Probe mit der zu bestimmenden Katalysatormenge x

$$t_x = k/(x + x_0)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich

$$x = k \frac{t_0 - t_x}{t_0 t_x}$$

k ist zunächst noch unbekannt, kann aber aus einer Probe mit bekannter Katalysatormenge bestimmt werden. t_a sei die Reaktionszeit mit bekannter Katalysatormenge a, dann ergibt sich

$$k = \frac{t_0 t_a}{t_0 - t_a} a$$

Sehr geeignet zur Bestimmung des Reaktionsendproduktes sind Reaktionen mit LANDOLT-Effekt [2.7.2]. Anstelle des SO_3^{2-} können andere Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Hydrazin, Sn^{2+}, anstelle des IO_3^- auch ClO_3^- oder BrO_3^- eingesetzt werden. Das nach Verbrauch des Reduktionsmittels auftretende freie Halogen kann z. B. durch o-Toluidin nachgewiesen werden.

Um die Schwierigkeiten, die sich aus Temperaturschwankungen während der Reaktionen ergeben, zu beheben, wurde die *Simultan-Komparations-Methode* entwickelt [2.7.2]. Sie besteht im Prinzip darin, daß Reaktionen mit einer Reihe bekannter Katalysatorkonzentrationen und mit der unbekannten Probe gleichzeitig in Gang gesetzt werden und in bezug auf eine von der Katalysatorkonzentration abhängige Eigenschaft, wie Farbe, Potential u. ä., verglichen werden. Zum gleichzeitigen Starten dient die Startpipette, ein mit Hähnen versehenes System von 12 geeichten Pipetten, die oben mit einem Glasrohr verbunden sind und mit einem Gummigebläse gefüllt und dann gleichzeitig in die einzelnen Reaktionsgefäße entleert werden können. Die katalytische Methode zeichnet sich durch besonders hohes Nachweisvermögen aus. Sie eignet sich deshalb sehr gut für Spurenbestimmungen, besonders in Reinststoffen [2.7.14].

Auch die in der Biochemie und klinisch-chemischen Analyse verwendeten enzymanalytischen Verfahren verschiedener Art sind katalytische Methoden. Von Vorteil ist, daß man mit einfachen, billigen Apparaturen auskommt. Durch Einschleppen von Verunreinigungen entstehen oft Fehler, es wird eine peinlich saubere Arbeitsweise verlangt. Bereits für etwa 40 Elemente kennt man heute katalytische Bestimmungsverfahren; einige Beispiele zeigt Tabelle 2.7.1.

Statt die Konzentration eines Reaktionspartners in einem geschlossenen System durch seine Anwendung in großem Überschuß konstant zu halten, kann man dies auch durch automatisch gesteuertes Zufließenlassen einer Standardlösung ins Reaktionsgemisch erreichen (offenes System, Statverfahren) [2.7.12]. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt dann konstant und ist proportional der Katalysatorkonzentration. Die Steuerung der Zuflußgeschwindigkeit (zufließendes Volumen je Zeiteinheit) geschieht durch eine konzentrationsabhängige Größe, z. B. Extinktion oder potentiometrisch gemessenen pH-Wert, auf deren konstanten Wert vorher eingestellt wird. Der Steigungswinkel der Geraden: zugeflossenes Volumen Standardlösung – Zeit ist ein Maß

für die Katalysatorkonzentration. Die nötige automatische Apparatur ist natürlich ziemlich aufwendig.

Tabelle 2.7.1. Beispiele für analytisch ausgenutzte, katalysierte Reaktionen

Katalysierendes Ion	Katalysierte Reaktion	Aktivator	
Br^-	$Ce^{4+} + I_2 (\rightarrow IO_3^-)$	$K_2Cr_2O_7$	[2.7.4]
I^-	$Ce^{4+} + Sb^{3+}$	–	[2.7.5]
Cu^{2+}	H_2O_2 + Hydrochinon	Pyridin	[2.7.6]
Ti^{4+}	$H_2O_2 + S_2O_3^{2-} (\rightarrow SO_4^{2-})$	–	[2.7.7]
V^{5+}	ClO_3^- + p-Phenetidin	Phenol + Citronensäure	[2.7.8]
V^{5+}	$ClO_3^- + Cl^-$ (+ Hydrazin) (LANDOLT-Effekt)		[2.7.9]
Mo^{6+}	$H_2O_2 + I^-$ (+ Ascorbinsäure) (LANDOLT-Effekt)		[2.7.10]
W^{6+}	$H_2O_2 + I^-$		[2.7.11]

Beispiel zur Manganspurenbestimmung: Reaktion

$$IO_4^- + \text{Malachitgrün} \rightarrow \text{farbloses Oxydationsprodukt}$$

Periodat im Überschuß, Farbstofflösung fließt zu und ersetzt das oxydierte Malachitgrün, Kontrolle durch Extinktionsmessung. Es gilt

$$-\frac{dc_M}{dt} = kc_{Mn}c_M c_{IO_4^-} = k'c_{Mn}$$

$c_{IO_4^-}$ ist wegen des Periodatüberschusses konstant, c_M, die Konzentration der Malachitgrünlösung, wird durch Zufluß konstant gehalten, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen durch das zufließende Volumen Malachitgrünlösung je Zeiteinheit, ein Maß für c_{Mn} ist.
Eine weitere Möglichkeit, ein offenes System anzuwenden [2.7.13], besteht darin, den einen Reaktionspartner mit konstanter Geschwindigkeit zufließen zu lassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht einen konstanten Wert – es wird ebensoviel des Partners verbraucht wie hinzukommt –, der ein Maß für die Katalysatorkonzentration ist. Solche und ähnliche Methoden sind besonders im Hinblick auf die Automation von Analysenverfahren von großem Interesse.

LITERATURVERZEICHNIS

[2.1.1] OSTWALD, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopf, 1920, S. 27

[2.1.2] Autorenkollektiv (Federf.: G. ACKERMANN): Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie. Lehrwerk Chemie, LB 5. 3. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983

[2.1.3] ULICH, H., u. W. JOST: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Darmstadt: Dr. D. Steinkopf, 1965

[2.1.4] ULICH, H.: Berechnung von Reaktionswärmen und Gleichgewichten mit Entropiewerten. Arch. Eisenhüttenw. **13** (1939/40), 499

[2.1.5] LEWIS, G., u. M. RANDALL: Thermodynamics. 2. Aufl. New York: McGraw Hill Book Company, Inc., 1961

[2.1.6] USSANOWITSCH, M.: J. allg. Chem. UdSSR **2** (1939) 182
[2.1.7] HÄGG, G.: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Basel: Verlag Birkenhauser, 1950, S. 40
[2.1.8] BJERRUM, J.: Angew. Chem. **63** (1951) 523
[2.1.9] GEYER, R., u. J. PEKER: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg **6** (1964) 226
[2.1.10] SEEL, F.: Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1970, S. 226
[2.1.11] SEEL, F.: 1. c. S. 137
[2.2.1] NODDACK, I.: Angew. Chem. **49** (1936) 835
[2.2.2] MALJAROW, K. L.: Qualitative anorganische Mikroanalyse. Berlin: VEB Verlag Technik, 1954
[2.2.3] FEIGL, F., u. V. ANGER: Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1972, S. 53–54
[2.2.4] VOSKRESENSKI, P. F. (Woskresenskij): Wiss. Z. Techn. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg **6** (1964) 204
[2.2.5] PETERS, K., u. S. PAJAKOFF: Mikrochim. Acta. [Wien] 1964, 429
[2.2.6] BILTZ, W., u. W. FISCHER: Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1955, S. 9
[2.2.7] FEIGL, F., u. V. ANGER: Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1972
[2.2.8] ACKERMANN, G.: Einführung in die qualitative anorganische Halbmikroanalyse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1968, S. 59ff.
[2.2.9] SKALOS, G.: Mikrochemie **31** (1943) 263
[2.2.10] FUJIMOTO, M.: Chemist.-Analyst **54** (1965) 58, 92
[2.2.11] YAGODA: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **9** (1937) 79
[2.2.12] WEISZ, H.: Microanalysis by the Ring Oven Technique. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1961
[2.2.13] HASHMI, M. H., et al: Mikrochim. Acta. [Wien] 1968 (6), 1143, 1237
[2.2.14] GLAZUNOW, A.: Chim. et Ind. **21** (1929) 425
[2.2.15] FEIGL, F.: Spot Tests in Organic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1966
[2.2.16] TANANAEFF, N. A.: Tüpfelmethoden (russ.). Moskau: Goschimizdat, 1954
[2.2.17] BALLCZO, H.: Z. analyt. Chem. 221 (1966) 127
[2.2.18] FEIGL, F., u. V. ANGER: Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 1972, S. 67
[2.2.19] WEISZ, H.: Talanta (London) **11** (1964) 1041
[2.2.20] BURGER, K.: Organic Reagents in Metal Analysis. Budapest: 1973
[2.3.1] ERDEY, L.: Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Band I bis III. Budapest: Akadémiai Kiado, 1964
[2.3.2] BRUNCK, O., LISSNER, A., u. G. SELTMANN: Quantitative Analyse. Dresden/Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff, 1962
[2.3.3] PRODINGER, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart: Verlag F. Enke, 1957
[2.3.4] BILTZ, H., BILTZ, W., u. W. FISCHER: Ausführung quantitativer Analysen. Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 1955
[2.3.5] GEYER, R.: Z. anorg. allg. Chem. **252** (1943) 42
[2.4.1] JANDER, G., E. BLASIUS, E. BRENNECK, u. a.: Neuere Maßanalytische Methoden, 4. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1956, S. 316
[2.4.2] TELLE, S. W.: Chemische Laboratoriumsgeräte. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969
[2.4.3] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966, S. 65
[2.4.4] KOLTHOFF, I. M., u. U. A. STENGER: Volumetric Analysis, 2. Aufl. New York: Interscience Publishere Inc., 1942

[2.4.5] HUBER, W.: Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Frankfurt/Main: Akadem. Verlags.-G. m. b. H., 1964
[2.4.6] MEDICUS, L., u. W. POETHKE: Kurze Anleitung zur Maßanalyse. Dresden u. Leipzig: Verlag Th. Steinkopff, 1962
[2.4.7] BERKA, R., J. VULTERIN u. J. ZYKA: Maßanalytische Oxydations- und Reduktionsmethoden. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1964
[2.4.8] MITSCHELL, J. jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER, u. a.: Organic Analysis. New York: Interscience Publishers Inc., Bd. I 1953, Bd. II 1954, Bd. III 1956, Bd. IV 1960
[2.4.9] KAISER, R.: Quantitative Bestimmung organischer funktioneller Gruppen. Frankfurt/Main: Akadem. Verlags.-G. m. b. H., 1966
[2.4.10] JANDER, G., K. F. JAHR u. H. KNOLL: Maßanalyse. Berlin: Verlag Walter de Gruyter, 1963, S. 158–167
[2.4.11] KLAGES, F.: Lehrbuch der organischen Chemie. Berlin: Verlag Walter de Gruyter, 1958
[2.4.12] PŘIBIL, R.: Komplexometrie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1960
[2.4.13] BELCHER, R., J. N. BRAZUR u. W. I. STEPHAN: Talanta **12** (1965) 963
[2.5.1] TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der Analytischen Chemie, Bd. II. Wien: Verlag Franz Deuticke, 1949
[2.5.2] WILSON, C. L., u. D. W. WILSON: Comprehensive Analytical Chemistry. Amsterdam, London, New York, Princetown: Elsevier Publishing Company. 1959ff.
[2.5.3] WIEDMER, H.: Technische Informationen messen – steuern – regeln, 5. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1967, S. 176
[2.6.1] TYRRELL, H. J. V., u. A. E. BEEZER: Thermometric Titrimetry. London: Champman and Hall Ltd. 1968
[2.6.2] BARTHEL, J., F. BECKER u. N. G. SCHMAHL: Z. physik. Chem. (N. F.) **29** (1961) 58
[2.6.3] SAJO, J., u. B. SIPOS: Z. analyt. Chem. **222** (1966) 23
[2.6.4] LINDE, H. W., L. B. ROGERS u. D. N. HUME: Analytic. Chem. **25** (1953) 404
[2.6.5] McLEAN, W. R., u. G. E. PENKETH: Talanta **15** (1968) 1185
[2.7.1] REXER, E.: Reinststoffprobleme. Berlin: Akademie-Verlag, 1966, Bd. II, Teil 2, S. 564
[2.7.2] BOGNÁR, J.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg **6** (1964) 190
[2.7.3] SANDELL, F. B., u. J. M. KOLTHOFF: Mikrochim. Acta **1** (1937) 9
[2.7.4] YONEHARA, N. S., S. UTSUMI u. I. IWASAKI: Bull. chem. Soc. Japan **38** (1965) 1887
[2.7.5] BOGNÁR, J., u. Sz. SAROSI: Mikrochim. ichnoanalyt. Acta. [Wien] 1965, 1004
[2.7.6] DOLMANOWA, J. F., u. W. M. PESCHKOWA: J. analytic. Chem. UdSSR **19** (1964) 297
[2.7.7] BABKO, A. K., u. V. A. LITVINENKO: Z. analitičeskoj Chim. **21** (1966) 302
[2.7.8] BONTSCHEV, P. R.: Mikrochim. Acta [Wien] 1962, 577
[2.7.9] BOGNÁR, J., u. Sz. SAROSI: Mikrochim. Acta [Wien] 1967, 5, 813
[2.7.10] SVEHLA, G., u. L. ERDEY: Microchem. J. [New York] 7 (1963) 221
[2.7.11] JACIMIRSKI, K. B.: J. analytic. Chem. UdSSR **14** (1959) 60
[2.7.12] KLOCKOW, D., u. a.: Z. analyt. Chem. **264** (1973) 385
[2.7.13] WEISZ, H., u. H. LUDWIG: Analytica chim. Acta. [Amsterdam] **60** (1972) 385
[2.7.14] MÜLLER, H., M. OTTO u. G. WERNER: Katalytische Methoden in der Spurenanalyse. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1980

3.1. Theoretische Grundlagen

3.1.1. Klassifizierung und Nomenklatur

Alle elektroanalytischen Methoden basieren letztlich auf Vorgängen an oder zwischen Elektroden. Die dabei auftretenden und unter bestimmten Bedingungen gemessenen Größen, wie z. B. Potential, Strom, Elektrizitätsmenge, Impedanz, Kapazität, Leitfähigkeit oder Dielektrizitätskonstante, sind in irgendeiner Form der Konzentration der zu bestimmenden Stoffe proportional, oder die gemessene Größe ist stoffspezifisch. Daraus ergeben sich Anwendungen für die quantitative und qualitative Analyse. Die Kombinationsmöglichkeiten in den Bedingungen zwischen vorgegebenen und gemessenen Größen sind äußerst variabel, so daß eine Vielzahl gebräuchlicher Methoden resultiert, wobei beträchtliche Unstimmigkeiten in deren Klassifizierung und Nomenklatur auftreten.
Da bei elektroanalytischen Methoden der Sender der entsprechenden Kommunikationskette immer Elektroden enthält, erscheint es sinnvoll, die Klassifizierung nach Vorgängen an den Elektroden vorzunehmen (Tab. 3.1.1). In Anlehnung an die Vorschläge von DELAHAY, CHARLOT und LAITINEN [3.1.1] kann eine Einteilung in 3 Gruppen erfolgen:

a) Methoden, bei denen an den Elektroden eine elektrochemische Reaktion abläuft,
b) Methoden ohne elektrochemische Elektrodenreaktion,
c) Methoden, bei denen nur Doppelschichtphänomene auftreten.

Zu Nomenklaturfragen sei auch auf die IUPAC-Vorschläge verwiesen [3.1.26]. In Tabelle 3.1.1 wurden die am häufigsten verwendeten Bezeichnungen benutzt. Weitere gebräuchliche Benennungen werden bei der Besprechung der einzelnen Methoden gegeben.

3.1.2. Galvanispannung und elektrochemische Doppelschicht

Berühren sich zwei Phasen, die elektrisch leitend sind, so tritt zwischen beiden eine elektrische Potentialdifferenz auf, die als Galvanispannung $\Delta\varphi$ oder g bezeichnet wird und allein nicht meßbar ist [3.1.2, 3.1.3, 3.1.21]. Ursache hierfür ist die Aus-

bildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Sie besteht sowohl aus Dipolschichten, entstanden durch Austreten des Elektronengases von Metallen über die äußere Lage der positiven Metallionen hinaus oder durch Adsorption von Dipolmolekülen aus der Lösung, als auch einer Ladungsdoppelschicht, entstanden durch Influenzwirkung der beiden Oberflächendipolschichten und direkten Übergang von Ladungsträgern zwischen den Phasen [3.1.2]. Die einfachste Vorstellung über die Struktur der Doppelschichten stammt von HELMHOLTZ, nach der sich die Überschußladungen an beiden Seiten der Grenzfläche in zwei parallelen Schichten mit kleinstem Abstand anordnen und so einen geladenen Plattenkondensator darstellen. Verfeinerte Vorstellungen zur Struktur stammen von GOUY, CHAPMAN, STERN u. a. [3.1.4 bis 3.1.6]. Den Ansichten gemeinsam bleibt jedoch, daß die Doppelschicht in ihrem Aufbau einem oder mehreren parallel geschalteten Kondensatoren entspricht und ihr somit eine Doppelschichtkapazität zukommt, deren Messung Auskünfte über die Struktur und Zusammensetzung der Doppelschicht liefern kann.

Tabelle 3.1.1. Klassifizierung elektroanalytischer Methoden

Klassifizierungsmerkmale	Bezeichnung der zugehörigen Methoden
Methoden mit Elektrodenreaktion (FARADAYscher Strom = 0)	Potentiometrie potentiometrische Titration
Methoden mit Elektrodenreaktion (Gleichspannung angelegt FARADAYscher Strom ≠ 0)	Voltammetrie und voltammetrische Titrationen: Polarographie Amperometrie potentiometrische Titration bei konstantem Strom, inverse Voltammetrie Chronopotentiometrie Elektrolyse Coulometrie coulometrische Titration
Methoden mit Elektrodenreaktion (Wechselspannung angelegt FARADAYscher Strom ≠ 0)	Wechselstrompolarographie Square-wave-Polarographie Oscillopolarographie
Methoden ohne oder mit zu vernachlässigender Elektrodenreaktion	Konduktometrie und konduktometrische Titration (Niederfrequenz und Hochfrequenz) Dekametrie
Methoden, bei denen nur Doppelschichtphänomene ausgenutzt werden	Tensammetrie

Bei einem Teil der elektroanalytischen Methoden tritt iedoch, wie später gezeigt wird, diese Doppelschichtkapazität als Störeinfluß auf.

Ein aus sich berührenden Phasen bestehendes System wird als Elektrode bezeichnet, wenn neben elektronenleitenden Phasen in mindestens einer Phase eine Wanderung von Ionen möglich ist. Häufig versteht man aber im allgemeinen Sprachgebrauch unter der Bezeichnung Elektrode nur den in eine Lösung eintauchenden Elektronenleiter (Metall, Graphit). Eine Elektrode in diesem Sinne wird im folgenden als Arbeitselektrode bezeichnet.

3.1.3. Die elektrochemische Reaktion

Unter einer elektrochemischen Reaktion versteht man eine heterogene Reaktion zwischen Bestandteilen zweier sich berührender, elektrisch leitender Phasen, in deren Verlauf ein Durchtritt von Ionen oder Elektronen und damit ein Stromfluß durch die Phasengrenzfläche stattfindet [3.1.2].
Schematisch kann z. B. eine elektrochemische Reaktion so dargestellt werden:

$$\text{Me (in Phase 1)} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} \text{ (in Phase 2)} + ze \text{ (in Phase 1)} \tag{3.1.1}$$

Die Elektrode wird als Anode und der Strom als anodischer Strom bezeichnet, wenn vom Metall positive Ionen in die Lösung oder negative Ladungsträger von der Lösung ins Metall übergehen. An einer Katode verlaufen diese Vorgänge in umgekehrter Richtung. Diese mit einem elektrochemischen Umsatz verbundenen Ströme werden auch FARADAYsche Ströme genannt.

3.1.3.1. Das elektrochemische Gleichgewicht

Im elektrochemischen Gleichgewicht verläuft die Reaktion in beiden Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit, entsprechend einer Austauschstromdichte i_0 (in A cm^{-2}), wobei anodische und katodische Teilstromdichte entgegengesetzt gleich groß sind ($i_0 = |i_+| = |i_-|$). Es fließt also kein äußerer Strom durch die Phasengrenze. Die Galvanispannung im elektrochemischen Gleichgewicht wird als Gleichgewichtsgalvanispannung der Elektrode bezeichnet. Ihre Abhängigkeit von der Aktivität a bzw. Konzentration c der an der Reaktion beteiligten Komponenten wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$g = g^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}}^{z+}}{a_{\text{Me}}} \tag{3.1.2}$$

bzw. allgemein für die Reaktion

$$\nu_1 \text{Ox} + \nu_2 \text{B} + ze \rightleftharpoons \nu_3 \text{ Red} + \nu_4 \text{C} \tag{3.1.3}$$

$$g = g^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_1} a_{\text{B}}^{\nu_2}}{a_{\text{Red}}^{\nu_3} a_{\text{C}}^{\nu_4}} \tag{3.1.4}$$

g Galvanispannung in Volt
$g^{\ominus}$ Standardgalvanispannung in Volt
R Gaskonstante (8,3144 W s K^{-1} mol^{-1})
T absolute Temperatur in K
F Faraday-Konstante (96493 A s mol^{-1})
z Anzahl der ausgetauschten Elektronen

Wie schon erwähnt, ist g einzeln nicht meßbar.
Gemessen werden kann nur die Summe von Galvanispannungen als Zellspannung [3.1.7 bis 3.1.9] einer galvanischen Zelle, d. h. einer Anordnung aus zwei Elektroden,

deren Elektrolytlösungen aneinander grenzen (Abschn. 3.2.1.1.). Verwendet man als 2. Elektrode eine solche, deren Galvanispannung konstant ist und als Bezugspunkt dient (Bezugselektrode), so ist die gemessene Zellspannung ein relatives Maß für die Galvanispannung der interessierenden Elektrode. Sie wird als Elektrodenpotential E oder auch Elektrodenspannung U bezeichnet. Entsprechend Gleichung (3.1.4) gilt dafür ebenfalls

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\mathrm{Ox}}^{\nu_i} a_{\mathrm{B}}^{\nu_B}}{a_{\mathrm{Red}}^{\nu_i} a_{\mathrm{C}}^{\nu_C}} \tag{3.1.5}$$

Diese Gleichung wird als NERNSTsche Gleichung bezeichnet. Als Bezugspunkt für das Elektrodenpotential dient, wenn nicht anders angegeben, die Standardwasserstoffelektrode (Abschn. 3.2.1.).

3.1.3.2. Überspannung und Polarisation

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Elektroden und galvanische Zellen unter der Bedingung der äußeren Stromlosigkeit ($i_0 = |i_+| = |i_-|$). Wird die Elektrode von Strom durchflossen, so können Abweichungen von den Gleichgewichtsgalvanispannungen und den ihnen entsprechenden Elektrodenpotentialen auftreten.
Zu deren Verständnis sind noch einige Bemerkungen über Vorgänge bei einer elektrochemischen Reaktion erforderlich. Die allgemeine Gleichung (3.1.1) einer elektrochemischen Reaktion stellt nur den Bruttovorgang dar, der sich prinzipiell aus mindestens 3 Teilvorgängen zusammensetzt:

a) Übergang der Ladungsträger über die Phasengrenze der Elektrode (Durchtrittsreaktion),
b) Nachlieferung der reagierenden Komponente zur Elektrode,
c) Entfernung des Reaktionsproduktes, sofern löslich, von der Elektrode.

Eine wesentliche Rolle spielen also Transportvorgänge. Maßgebend dafür sind:

KONVEKTION. Konvektion tritt durch mechanisches Rühren der Lösung oder infolge von Dichteunterschieden innerhalb der Lösung auf, die durch einen Konzentrations- oder Temperaturgradienten hervorgerufen wurden.

MIGRATION. Unter Migration oder Überführung versteht man die Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld. Da diese die Auswertung einiger elektroanalytischer Methoden kompliziert, macht man sie für die zu bestimmende Teilchenart vernachlässigbar klein, indem man der Lösung einen großen Überschuß eines Elektrolyten (sogenannter Leitelektrolyt) zusetzt, der nicht in die elektrochemische Reaktion eingeht, aber fast ausschließlich den gesamten Stromtransport übernimmt.

DIFFUSION. Transport von Ionen oder Molekülen durch Diffusion tritt bei Anwesenheit eines Konzentrationsgefälles oder allgemeiner bei Anwesenheit eines

Gradienten des chemischen Potentials μ ($\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln c_i + RT \ln f_i$) in der Lösung auf. In Gegenwart eines Leitelektrolyten kann der Aktivitätskoeffizient f_i als konstant angesehen werden, so daß nur das Konzentrationsgefälle maßgebend ist. Dieses entsteht bei elektrochemischen Reaktionen zwischen Arbeitselektrodenoberfläche und Lösungsinnerem durch Abscheidung oder Umladung von Teilchen an der Elektrode. Dadurch wird die Konzentration an der Elektrodenoberfläche $(C)_{x=0}$ von derjenigen C im Lösungsinneren verschieden.
Für zeitlich konstante, lineare Konzentrationsgefälle, wie sie z. B. in der Diffusionsschicht an einer ebenen Elektrode in gerührten Lösungen auftreten, gilt das 1. FICKsche Gesetz:

$$\frac{dn}{dt} = -DO\frac{dc}{dx} \tag{3.1.6}$$

$\frac{dn}{dt}$ Zahl der je Zeiteinheit diffundierenden Mole in mol s^{-1}
D Diffusionskoeffizient in $cm^2\ s^{-1}$
O Oberfläche der Elektrode in cm^2
$\frac{dc}{dx}$ Konzentrationsgradient in mol $cm^{-3}\ cm^{-1}$

Ändert sich das Konzentrationsgefälle während der Diffusion laufend, z. B. bei Elektrolyse in ungerührten Elektrolyten, so wird der Diffusionsvorgang durch das 2. FICKsche Gesetz beschrieben:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t}\right)_x = -DO\left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2}\right)_t \tag{3.1.7}$$

Unter Vorgabe bestimmter Randbedingungen liefert diese partielle Differentialgleichung konkrete Lösungen für die Diffusionsverhältnisse an ebenen, kugelförmigen oder zylindrischen Arbeitselektroden [3.1.8] und damit Aussagen über die Größe diffusionsbegrenzter Ströme (Abschn. 3.1.5.), die analytisch genutzt werden können.
Durch Stromentnahme aus einem galvanischen Element oder Anlegen einer entsprechenden äußeren Spannung an 2 in einen Elektrolyten tauchende Arbeitselektroden (Elektrolyse) werden die Elektroden vom Strom durchflossen. Dabei können die schon erwähnten Abweichungen des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtselektrodenpotential E_{Gl} auftreten. Die Größe dieser Abweichung nennt man die Überspannung η:

$$\eta = E_i - E_{Gl} \tag{3.1.8}$$

E_i Elektrodenpotential bei der Stromdichte i
E_{Gl} Gleichgewichtselektrodenpotential

Es ist üblich, das Auftreten von Überspannungserscheinungen auch als Polarisation zu bezeichnen. In letzter Zeit wird vorgeschlagen [3.1.10], den Begriff Polarisation im Gegensatz zur Überspannung nur dann zu verwenden, wenn das Elektroden-

potential im stromlosen Zustand nicht das Gleichgewichtspotential einer Elektrodenreaktion, sondern ein Mischpotential mehrerer Elektrodenreaktionen ist, so daß gilt:

$$\text{Polarisation } \eta = E_i - E_{i=0} \tag{3.1.9}$$

Die Überspannung ist bei katodischen Reaktionen negativ, bei anodischen positiv. Die Ursachen für das Auftreten einer Überspannung liegen in einem gehemmten Ablauf eines oder mehrerer der 3 Teilvorgänge der elektrochemischen Reaktion. Man unterscheidet daher mehrere Überspannungsarten:

Konzentrationsüberspannung η_c

Sie tritt auf, wenn der An- oder Abtransport der Reaktionsteilnehmer langsamer als die Durchtrittsreaktion verläuft, so daß Konzentrations- bzw. Aktivitätsunterschiede zwischen Phasengrenze und Lösungsinnerem auftreten. Erfolgt der Transport durch Diffusion, so spricht man von Diffusionsüberspannung. Wird der An- oder Abtransport durch eine vor- oder nachgelagerte chemische Reaktion bestimmt, bezeichnet man die auftretende Konzentrationsüberspannung auch als Reaktionsüberspannung.

Für die Konzentrationsüberspannung gilt:

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)_{x=0} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)_{x > 0} \tag{3.1.10}$$

x Abstand von der Elektrodenoberfläche

Durchtrittsüberspannung η_D

Ursache der Durchtrittsüberspannung ist eine langsame Durchtrittsreaktion, d. h., der Übergang des betreffenden Teilchens aus der einen Form auf der einen Seite der Durchtrittsschicht in die andere Form auf der anderen Seite der Durchtrittsschicht erfordert eine bestimmte Aktivierungsenergie.

Weitere Überspannungsarten

Bei der Abscheidung eines Metalls kann die Kristallisationsreaktion gehemmt sein, woraus sich eine Kristallisationsüberspannung ergibt. Tritt ein Potentialabfall an der Elektrode z. B. infolge von Deckschichtenbildung auf, bezeichnet man dies als Widerstandspolarisation.

Von diesen Erscheinungen ausgehend, kann man Elektroden in zwei Gruppen einteilen:

a) polarisierbare Elektroden, an denen Überspannungserscheinungen auftreten,
b) unpolarisierbare Elektroden, an denen eine ungehemmte elektrochemische Reaktion abläuft.

Ideal polarisiert wäre also eine Elektrode, an der so hohe Überspannungen auftreten, daß über einen sehr großen Potentialbereich kein Übergang von Ladungsträgern erfolgt; ideal depolarisiert dagegen eine solche, deren Elektrodenpotential auch bei

hohen Stromdichten nicht von seinem durch die NERNSTsche Gleichung gegebenen Wert abweicht. Beides sind nichtrealisierbare Grenzfälle. Man kann diesem idealen Verhalten nur unter bestimmten Bedingungen in begrenzten Potential- bzw. Stromdichtebereichen nahekommen. Ob eine Elektrode polarisierbar oder unpolarisierbar ist, hängt vom Arbeitselektrodenmaterial, von den an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Ionen oder Molekülen, dem Leitelektrolyten, der Stromdichte u. a. ab. Allgemein gültig läßt sich nur aussagen, daß eine Elektrode um so leichter polarisierbar ist, je kleiner ihre Oberfläche ist und umgekehrt. Um das jeweilige Verhalten einer Elektrode in dieser Hinsicht zu definieren, sind viele Vorschläge gemacht

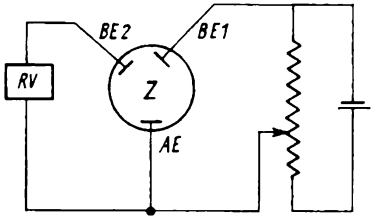


Bild 3.1.1. Meßanordnung zur Potentialmessung einer stromdurchflossenen Elektrode
BE 1 Bezugselektrode 1 (Gegenelektrode), BE 2 Bezugselektrode 2, AE Arbeitselektrode, RV Röhrenvoltmeter

worden, so z. B. durch den Polarisationsgrad nach HEYROVSKÝ [3.1.11]. Am universellsten anwendbar für elektroanalytische Methoden erscheint die folgende Definition: Eine Elektrode ist so lange polarisiert, wie sie ein von außen aufgezwungenes Potential ohne oder nur mit kleiner Änderung des Stromes annimmt, bzw. sie ist depolarisiert, solange sich bei Stromdurchgang ihr Potential nicht oder nur wenig ändert [3.1.12]. Die Polarisation oder Überspannung einer Elektrode kann ebenfalls wieder nicht allein gemessen werden, sondern nur als Polarisation einer Zelle. Dabei gehen in die Messung Spannungsabfall im Elektrolyten und Polarisation der Gegenelektrode ein.
Als Gegenelektrode (Bezugselektrode) müssen daher unter Versuchsbedingungen unpolarisierbare Elektroden verwendet werden. Elektroden 2. Art (Abschn. 3.2.1.) erfüllen bei nicht zu hohen Stromdichten diese Forderung weitgehend. Für genaue Messungen setzt man eine zusätzliche Bezugselektrode ein, so daß diese nicht von Strom durchflossen wird (Bild 3.1.1) und eventuell auftretende Polarisation der Bezugselektrode eliminiert ist.

3.1.3.3. Reversibilität und Irreversibilität einer elektrochemischen Reaktion

Die Definition der Begriffe reversible und irreversible elektrochemische Reaktion ist häufig nicht eindeutig. So findet man z. B.: Prozesse, auf die die NERNSTsche Gleichung angewendet werden kann, sind reversibel, oder: elektrochemische Reaktionen werden als reversibel bezeichnet, wenn sie mit hoher Austauschstromdichte verlaufen. Die meist gebrauchte Definition lautet: Eine elektrochemische Reaktion, die ohne eine meßbare Überspannung abläuft, ist reversibel [3.1.8]. Zumindest die

erstgenannte und die letztgenannte Definition bedürfen einer Ergänzung. Die erste Formulierung trifft zu, wenn bei Stromfluß durch die Elektrode das Elektrodenpotential der NERNSTschen Gleichung gehorcht, wobei aber die Konzentrationen (exakt: Aktivitäten) einzusetzen sind, die an der Elektrodenoberfläche vorliegen, da diese infolge des elektrochemischen Umsatzes an der Elektrode nicht mehr mit denen im Lösungsinneren übereinstimmen. Das bedeutet also, daß Konzentrationspolarisation kein Kriterium für Irreversibilität ist. Damit ergibt sich auch schon die Ergänzung der letzten Definition, daß unter meßbarer Überspannung die Konzentrationsüberspannung nicht mit verstanden werden darf. Bestimmender Faktor für die Irreversibilität ist somit die Durchtrittsüberspannung.
Als Ursache dieser Überspannung war eine langsame Durchtrittsreaktion genannt worden. Die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion läßt sich unter kinetischen Aspekten ableiten [3.1.7, 3.1.13].
Eine Durchtrittsreaktion kann durch den Vorgang

$$\mathrm{Ox} + ze^- \underset{i_+}{\overset{i_-}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Red} \tag{3.1.11}$$

beschrieben werden. Die Stoffe Ox und Red sollen löslich und ihre Konzentrationen konstant sein. Die Geschwindigkeiten sind entsprechend der ARRHENIUSschen Gleichung den Konzentrationen und der für die Reaktion benötigten Aktivierungsenergie proportional:

$$V_+ = k_+ C_{\mathrm{Red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+}{RT}\right] \tag{3.1.12}$$

$$V_- = k_- C_{\mathrm{Ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_-}{RT}\right] \tag{3.1.13}$$

Weiterhin ist bei einer elektrochemischen Reaktion jedoch zu beachten, daß die Galvanispannung $\Delta\varphi$ die Reaktion in der einen Richtung begünstigt und in der entgegengesetzten hemmt, d. h., ΔG_+ wird um den Betrag $\alpha zF\Delta\varphi$ erniedrigt, ΔG_- um den Betrag $(1-\alpha)\,zF\Delta\varphi$ erhöht. Man bezeichnet α als Durchtrittsfaktor. Drückt man die Geschwindigkeiten durch die Teilstromdichten ($i = zFV$) aus, so ergibt sich

$$i_+ = zFk_+ C_{\mathrm{Red}} \exp\left[-\frac{\Delta G_+ - \alpha zF\Delta\varphi}{RT}\right] \tag{3.1.14}$$

$$i_- = -zFk_- C_{\mathrm{Ox}} \exp\left[-\frac{\Delta G_- + (1-\alpha)\,zF\Delta\varphi}{RT}\right] \tag{3.1.15}$$

Bezieht man, da $\Delta\varphi$ direkt nicht meßbar ist, auf das Gleichgewichtselektrodenpotential E_{Gl}, so gilt

$$i_+ = i_0 = zFk'_+ C_{\mathrm{Red}} \exp\left[\frac{\alpha zFE_{\mathrm{Gl}}}{RT}\right] \tag{3.1.16}$$

$$i_- = i_0 = zFk'_- C_{\mathrm{Ox}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\,zFE_{\mathrm{Gl}}}{RT}\right] \tag{3.1.17}$$

Bei Abweichung vom Gleichgewichtselektrodenpotential wird η berücksichtigt:

$$i_+ = zFk'_+ C_{\mathrm{Red}} \exp\left[\frac{\alpha zF(E_{\mathrm{GI}} + \eta)}{RT}\right] \tag{3.1.18}$$

$$i_- = zFk'_- C_{\mathrm{Ox}} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\, zF(E_{\mathrm{GI}} + \eta)}{RT}\right] \tag{3.1.19}$$

so daß sich in Verbindung mit Gleichung (3.1.1) und (3.1.17) und $i = |i_+| - |i_-|$ für die Gesamtstromdichte ergibt:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\, zF\eta}{RT}\right)\right] \tag{3.1.20}$$

Entwickelt man für kleine Überspannungswerte die Exponentialausdrücke in einer Reihe und bricht nach dem 2. Glied ab, so erhält man

$$i = i_0 \left[\frac{\alpha zF\eta}{RT} + \frac{(1-\alpha)\, zF\eta}{RT}\right] = \frac{i_0 zF\eta}{RT} \tag{3.1.21}$$

d. h., die Durchtrittsüberspannung wird um so kleiner, der Vorgang also um so reversibler, je größer die Austauschstromdichte ist. Man erkennt, daß die Austauschstromdichte in Übereinstimmung mit der zweiten genannten Definition als Kriterium für die Reversibilität herangezogen werden kann. Gleichzeitig erkennt man aber, daß es nicht sinnvoll ist, eine elektrochemische Reaktion generell als reversibel oder irreversibel zu bezeichnen. Ein und derselbe Vorgang kann unter entsprechenden Bedingungen (große Stromdichte) irreversibel sein. Für große Stromdichten ist eine Teilstromdichte vernachlässigbar:

$$i = i_0 \exp\frac{\alpha zF\eta}{RT} \tag{3.1.22}$$

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha zF\eta}{RT} \tag{3.1.23}$$

Gleichung (3.1.23) entspricht dem schon von TAFEL [3.1.14] empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung

$$\eta = a + b \ln i \tag{3.1.24}$$

3.1.4. Ersatzschaltbild einer Meßzelle

Eine Meßzelle, wie sie für elektroanalytische Methoden verwendet wird, besteht prinzipiell aus zwei Arbeitselektroden oder einer Arbeitselektrode und einer Bezugselektrode, die in eine Lösung eintauchen oder zwischen denen sich eine Lösung befindet. Nach den bisherigen Ausführungen kann eine Elektrode im Stromkreis auf Grund ihrer elektrochemischen Doppelschicht als Kondensator mit der Kapazität

C_D und auf Grund der Potentialabhängigkeit des durch die Phasengrenze fließenden Stromes als Widerstand R_P wirken. Es ist zu beachten, daß R_P nicht die Charakteristik eines OHMschen Widerstandes besitzt, sondern selbst vom Potential abhängt und alle den Überspannungserscheinungen entsprechenden Widerstände einschließt. Berücksichtigt man noch den OHMschen Widerstand R_L der Lösung und die Kapazität C_L des Kondensators, der von den beiden Arbeitselektroden und der dazwischen befindlichen Lösung gebildet wird, so kann unter diesen Modellvorstellungen angenähert folgendes Ersatzschaltbild für eine Meßzelle angenommen werden (Bild 3.1.2). Betrachtungen am Ersatzschaltbild gestatten die Auswahl der Bedingungen für die Anpassung der Meßzelle an eine gestellte Aufgabe. Soll z. B. die Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt werden, so bedeutet dies, daß der Widerstand R_L die interessierende Größe darstellt, dessen Wert oder Änderung ermittelt werden soll, während die Einflüsse von C_D, C_L und R_P eliminiert werden müssen (große Elektrodenoberfläche, hohe Frequenz). Ähnliche Überlegungen sind bei den anderen Methoden anzustellen [3.1.22, 3.1.23].

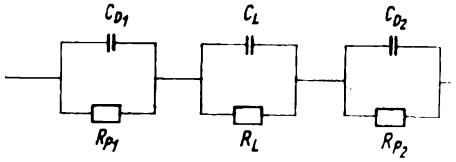


Bild 3.1.2. Ersatzschaltbild einer Meßzelle

Da sich bei vielen Messungen die Meßzelle in einem Wechselstromkreis befindet, soll auf die Berechnung und Darstellung von Schaltelementen im Wechselstromkreis kurz eingegangen werden [3.1.15]. OHMsche Widerstände stellen bekanntlich Wirkwiderstände dar; Kapazitäten und Induktivitäten sind Blindwiderstände.
Die Wirk- und Blindwiderstände bzw. Wirk- und Blindleitwerte kann man in der GAUSSschen Zahlenebene als Zeiger darstellen. Ein OHMscher Widerstand (z. B. der Elektrolytwiderstand) bewirkt keine Phasenverschiebung des Stromes bei angelegter Spannung und umgekehrt. Er wird als Zeiger auf der reellen Achse dargestellt, wobei die Länge des Zeigers den Betrag des Widerstandes darstellt. Der kapazitive Widerstand bewirkt ein Vorauseilen des Stromes um 90°. Die Länge des Zeigers ist durch den Betrag von $-j/\omega C$, für den induktiven Widerstand durch $i\omega L$ gegeben. Die Multiplikation mit j, der imaginären Einheit, beschreibt symbolisch eine Drehung um 90°, da die j-Achse in der GAUSSschen Zahlenebene senkrecht auf der reellen Achse steht. Ein großer Vorteil bei der symbolischen Methode ist die Gültigkeit des OHMschen Gesetzes für einen Wechselstromwiderstand. Für den kapazitiven Widerstand R_C können wir schreiben:

$$R_C = -\frac{j}{\omega C} = \frac{U}{I} \tag{3.1.25}$$

U Momentanwert der Spannung
I Momentanwert des Stromes

Gleichung (3.1.25) drückt aus, daß bei steigender Frequenz und steigender Kapazität der Blindwiderstand R_C kleiner wird. Bei einem angelegten Strom ergibt sich die Spannung $U = -(j/\omega C)\, I$, d. h., sie eilt dem Strom um $-90°$ hinterher (symbolisiert durch die Multiplikation mit $-j$). Bei hintereinandergeschalteten Widerständen kann man den Gesamtwechselstromwiderstand Z (Impedanz) durch vektorielle Addition der Zeiger für den OHMschen und den kapazitiven Widerstand ermitteln (Bild 3.1.3).

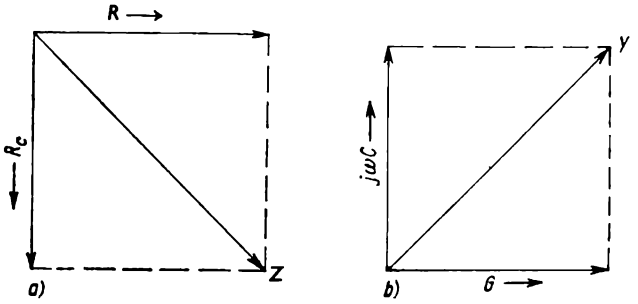


Bild 3.1.3. Zeigerdarstellung für das Zusammenschalten eines OHMschen Widerstandes und einer Kapazität im Wechselstromkreis
a) Reihenschaltung
b) Parallelschaltung

Rechnerisch ergibt sich

$$Z = R + \left(-\frac{j}{\omega C}\right) \quad \text{und} \quad |Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} \tag{3.1.26}$$

Der Betrag $|Z|$ der Gesamtimpedanz des R-C-Gliedes nach Bild 3.1.3 wird Scheinwiderstand genannt. Bei der Parallelschaltung von Kapazität und Widerstand addiert man zweckmäßigerweise die reziproken Widerstände, die Leitwerte ($1/R = G$; $1/R_C = j\omega C$) (Bild 3.1.3). Der Gesamtleitwert ergibt sich zu

$$Y = G + j\omega C \quad \text{und} \quad |Y| = \sqrt{G^2 + \omega^2 C^2} \tag{3.1.27}$$

Die von dem gesamten R-C-Glied bewirkte Phasenverschiebung (Parallel- und Hintereinanderschaltung, läßt sich graphisch ablesen (Bild 3.1.3) oder entsprechend rechnerisch ermitteln.
Für den Fall der Reihenschaltung eines OHMschen Widerstandes mit einer Kapazität erhalten wir für die Spannung nach dem OHMschen Gesetz folgende Gleichung:

$$U = ZI = \left(R - \frac{j}{\omega C}\right) I \tag{3.1.28}$$

Ist $1/\omega C = R$, so bewirkt das R-C-Glied eine Phasenverschiebung von 45°.

3.1.5. Strom-Spannungskurven

Legt man an zwei in eine Elektrolytlösung eintauchende Arbeitselektroden von außen eine Spannung U an, so gilt

$$U = |E_1 - E_2| + IR_L \tag{3.1.29a}$$

bzw.

$$U = I(R_p + R_L) \tag{3.1.29b}$$

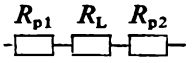
wobei

$$R_p = \frac{E_1 - E_2}{I} \tag{3.1.29c}$$

ist.

Sind E_1 und E_2 die Potentiale gleichartiger, unpolarisierbarer Elektroden (z. B. Kupferbleche in Kupfersulfatlösung), so ist $E_1 = E_2$, und für die Spannung U gilt $U = IR_L$.

Wird der Strom in Abhängigkeit von der Spannung gemessen und dies graphisch dargestellt, ergibt sich die Kurve 1 im Bild 3.1.4. Für Gleichstrom läßt sich das gegebene Ersatzschaltbild (Abschn. 3.1.4.), da nach Aufladung durch die Kondensatoren nahezu kein Strom mehr fließt, wie folgt vereinfachen:



Für den betrachteten Fall mit 2 unpolarisierbaren Elektroden sind R_{p1} und $R_{p2} \approx 0$, so daß nur noch der Elektrolytwiderstand R_L bestimmend ist und die gezeigte Strom-Spannungscharakteristik der eines OHMschen Widerstandes entspricht (Bild 3.1.4, Kurve 1).

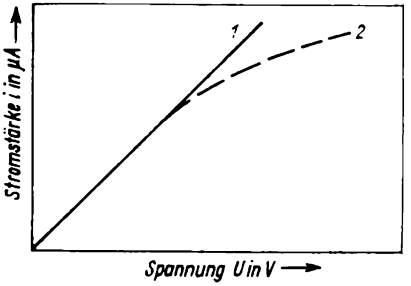


Bild 3.1.4. Strom-Spannungscharakteristik
1 eines OHMschen Widerstandes
2 einer Zelle aus zwei gleichartigen Elektroden bei Auftreten von Konzentrationspolarisation

Dieser Fall hat keine analytische Bedeutung, sondern trifft z. B. bei der Kupferraffination zu. Aber auch dabei verläuft die Strom-Spannungscharakteristik nicht so ideal, denn im Verlauf der Elektrolyse treten an Anode und Katode Konzentrationsunterschiede und damit Konzentrationspolarisation auf. Entsprechend der NERNSTschen Gleichung ist damit E_1 nicht mehr gleich E_2, es tritt ein Polarisationswiderstand [Gl. (3.1.29c)] auf, und die I–U-Charakteristik weicht von der eines OHMschen Widerstandes ab (Bild 3.1.4, Kurve 2). Der hier definierte Polarisationswiderstand hat, wie schon angedeutet, keinen konstanten Wert. Er hängt von den

Elektrodenmaterialien, dem Potential bzw. der angelegten Spannung und auch von Art, Konzentration sowie vom Transport der in der Lösung anwesenden Ionen oder Moleküle ab. Aus der Konzentrationsabhängigkeit ergeben sich die analytischen Aspekte zur Konzentrationsbestimmung auf der Grundlage von Strom-Spannungskurven, da diese die Charakteristik des Polarisationswiderstandes darstellen.

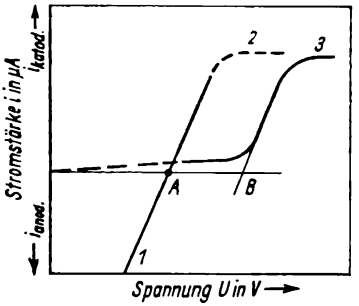


Bild 3.1.5. Strom-Spannungskurven
1 einer Zelle aus zwei verschiedenen unpolarisierbaren Elektroden (Kalomelelektrode und Ag-Blech in $AgNO_3$-Lösung)
2 einer Zelle aus einer unpolarisierbaren und einer polarisierbaren Elektrode (Kalomel- und Platinstiftelektrode in $AgNO_3$-Lösung)
3 für die bei 2 genannte Zelle, wenn Überspannungserscheinungen auftreten

Arbeitet man mit 2 verschiedenen unpolarisierbaren Elektroden (z. B. Kalomelelektrode und Ag-Blech in $AgNO_3$-Lösung), so erhält man für die Aufnahme der Strom-Spannungskurve die im Bild 3.1.5, Kurve 1, dargestellte Charakteristik. Sie ist folgendermaßen zu erklären: Das Gleichgewichtspotential der $Ag/AgNO_3$-Elektrode wird durch

$$E_{Gl} = E^{\ominus} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

(wobei $a_{Ag} = 1$) bestimmt. Dies entspricht bei einer bestimmten Konzentration unter Bezug auf die verwendete 2. unpolarisierbare Elektrode (Bezugselektrode) der Spannung U im Punkt A im Bild 3.1.5. Ist die angelegte Spannung U kleiner als $|E_{Gl}|$, so bedeutet dies, daß das Gleichgewicht gestört wird. Um es wieder herzustellen, muß E entsprechend der NERNSTschen Gleichung positiver werden, d. h., die Ag^+-Konzentration muß steigen. Dies geschieht, indem sich Silber auflöst. Es fließt also ein anodischer Strom. Ist umgekehrt die angelegte Spannung größer als $|E_{Gl}|$, hat E das Bestreben negativer zu werden, d. h., C_{Ag^+} muß abnehmen. Es scheidet sich unter katodischem Stromfluß Silber ab. Die abgeschiedene Silbermenge ergibt sich aus den FARADAYschen Gesetzen (Abschn. 3.3.2.).

Für die analytische Ausnutzung des geschilderten Vorganges verwendet man nun im allgemeinen nicht Elektroden aus dem gleichen Element wie das abzuscheidende Ion, sondern Edelmetallelektroden. Bei Ersatz der Silberarbeitselektrode durch eine solche aus Platin erhält man als Strom-Spannungskurve die Kurve 2 im Bild 3.1.5. Ein anodischer Stromfluß vor Erreichen der Spannung des Punktes A ist nicht möglich, da keine Metallauflösung ($Me \rightarrow Me^+ + e$) erfolgen kann. Es fließt dagegen ein geringer katodischer Strom ($Ag^+ + e \rightarrow Ag$) bis die Platinoberfläche mit Silber bedeckt ist ($a_{Ag} = 1$). Die Platinelektrode wirkt jetzt als Silberelektrode, und die Spannung im Punkt A entspricht wieder dem Gleichgewichtspotential für die in der

Lösung vorliegende Silberionenkonzentration. Überschreitet die angelegte Spannung diesen Wert, werden wie im vorangegangenen Fall Silberionen reduziert, und der katodische Strom steigt steil an, bis merkliche Konzentrationspolarisation auftritt. Verläuft die elektrochemische Reduktion unter Auftreten von Durchtritts- oder Kristallisationsüberspannung, so liegt die Abscheidungsspannung nicht im Punkt A, sondern um den Betrag dieser Überspannung verschoben im Punkt B (Bild 3.1.5, Kurve 3). Diese Betrachtungen haben vor allem bei der Elektrogravimetrie und Coulometrie analytische Bedeutung.

Den elektroanalytischen Methoden, die auf der Untersuchung von Strom-Spannungskurven und ihrer Ausnutzung für die chemische Analyse beruhen und unter dem allgemeinen Begriff voltammetrische Methoden zusammengefaßt werden, liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

a) es wird mit mindestens einer polarisierbaren Elektrode gearbeitet,
b) die zu untersuchende Lösung enthält Leitelektrolyt, so daß das reagierende Ion nicht durch Überführung, sondern nahezu ausschließlich durch Diffusion an die Elektrode gelangt.

Weiterhin werden die Untersuchungen entweder in gerührter oder ungerührter Lösung durchgeführt.

Die bei der Abscheidung oder Umladung eines Stoffes an der Elektrode fließende Stromstärke ist abhängig von der in der Zeiteinheit zur Elektrode gelangenden Menge des Stoffes. Es gilt also allgemein

$$I = zF\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \tag{3.1.30}$$

Wenn Diffusion der transportbestimmende Vorgang ist, ergibt sich $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$ aus den FICKschen Gesetzen.

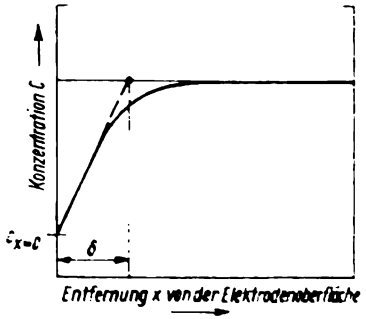


Bild 3.1.6. Konzentrationsverhältnisse an einer Elektrode in gerührter Lösung
C Konzentration, x Abstand von der Elektrodenoberfläche, δ Diffusionsschichtdicke

Relativ einfach sind die Diffusionsverhältnisse an einer Elektrode in gerührter Lösung oder an einer in der Lösung rotierenden Elektrode zu betrachten. NERNST machte die heute erwiesenermaßen nur näherungsweise geltende Annahme [3.1.7, 3.1.21], daß auch in gerührter Lösung eine ruhende Schicht der Dicke δ um die Elektroden-

oberfläche existiert, durch die die bei der elektrochemischen Reaktion umzuladenden Ionen (Depolarisatorionen) hindurchdiffundieren und in der ein lineares Konzentrationsgefälle herrscht (Bild 3.1.6). Für diese Verhältnisse gilt das 1. FICKsche Gesetz [Gl. (3.1.6)], und dc/dx entspricht $(C - (C)_{x=0})/\delta$. In Verbindung mit Gleichung (3.1.30) ergibt sich für die Stromstärke

$$I = zFDO\frac{C - (C)_{x=0}}{\delta} \tag{3.1.31}$$

oder zusammengefaßt

$$I = k[C - (C)_{x=0}] \tag{3.1.32}$$

Die Diffusionsverhältnisse in ungerührter Lösung an Elektroden verschiedener geometrischer Formen sind wesentlich komplizierter, da hier kein zeitlich konstantes, lineares Konzentrationsgefälle auftritt. Für die entsprechenden Ableitungen und die Lösungen der partiellen Differentialgleichung in Form des 2. FICKschen Gesetzes unter Annahme bestimmter Randbedingungen sei auf die spezielle Literatur [3.1.8, 3.1.10] verwiesen. Allgemein ergibt sich, daß die Stromstärke in diesen Fällen meist neben der Konzentration C und anderen Größen $1/\sqrt{t}$ proportional ist (Abschn. 3.2.3.):

$$I \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \tag{3.1.33}$$

t Elektrolysedauer

Eine gewisse Ausnahme bilden die Verhältnisse an einer tropfenden Quecksilberelektrode. Hier gilt für die Stromstärke die ILKOVIČ-Gleichung

$$I = 0{,}672zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}[C - (C)_{x=0}] \tag{3.1.34}$$

D Diffusionskoeffizient in $cm^2\ s^{-1}$
t Tropfzeit in s
m Masse des ausfließenden Quecksilbers in $mg\ s^{-1}$

oder zusammengefaßt

$$I = \varkappa[C - (C)_{x=0}] \tag{3.1.35}$$

Abgesehen von den unterschiedlichen Konstanten sind also die Gleichungen (3.1.32) und (3.1.35) identisch. Verfolgt man den durch sie beschriebenen Strom, z. B. bei einer katodischen Reduktion, in Abhängigkeit vom Potential der Arbeitselektrode gegenüber einer Bezugselektrode (Bild 3.1.7), so erhält man folgende prinzipielle Strom-Spannungskurve:

Die Strom-Spannungskurve ist nach Gleichung (3.1.29) identisch mit einer Strom-Potentialkurve, wenn der IR-Abfall zu vernachlässigen und E_1 oder E_2 das Potential einer unpolarisierbaren Bezugselektrode ist. Setzt man deren konstantes Potential willkürlich gleich Null, so gilt $U = E_1$ bzw. $U = -E_2$. Wählt man als Abszissenbezeichnung der Charakteristik E, so muß in Klammern exakterweise die Bezugselektrode angegeben werden, auf die sich die Potentiale beziehen.

Bis zum Potential E_A ist die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gleich der im Lösungsinneren, der Strom entsprechend gleich Null. Der trotzdem geringe fließende Strom (Reststrom, Grundstrom) ist auf die Aufladung der Doppelschicht der Elektrode und auf die Reaktion von Verunreinigungen der Lösung an der Elektrode zurückzuführen. Ein geringer Stromfluß vor Erreichen des berechneten Gleichgewichtspotentials E_A kann auch auftreten, wenn bei Abscheidung eines Metalls infolge unvollständiger Bedeckung der Elektrode oder Amalgambildung die Aktivität der festen Phase des Depolarisators nicht gleich Eins, sondern kleiner ist und dadurch die Abscheidung schon bei positiveren Potentialen beginnt. Beim Potential E_A

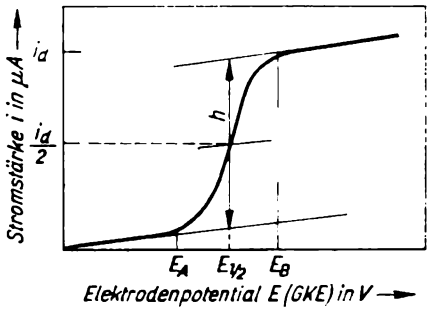


Bild 3.1.7. Katodische Strom-Potentialkurve
$E_{1/2}$ Halbstufenpotential, i_d Grenzstromstärke, h Stufenhöhe

beginnt eine merkliche Abscheidung oder Umladung des Depolarisators, die Konzentration an der Elektrodenoberfläche unterscheidet sich von derjenigen im Lösungsinneren. Ab E_B hat die Stromstärke einen Maximalwert erreicht und bleibt nahezu konstant, da jetzt alle durch Diffusion zur Elektrodenoberfläche gelangenden Depolarisatorteilchen sofort umgeladen werden (d. h. $(C)_{x=0} = 0$). Somit wird die Stromstärke durch die Geschwindigkeit des Transportvorganges Diffusion als jetzt langsamsten Schritt begrenzt und der Strom Diffusionsgrenzstrom I_d genannt. Dieser ist nach Gleichung (3.1.32) und (3.1.35), da $(C)_{x=0} = 0$, der Konzentration der Lösung direkt proportional und besitzt daher analytische Bedeutung:

$$I_d = \varkappa C \quad \text{bzw.} \quad I_d = kC \tag{3.1.36}$$

Entsprechend der im Abschnitt 3.1.3.2. gegebenen Definition für den polarisierten oder depolarisierten Zustand einer Elektrode, können in der I–E-Kurve 3 Abschnitte unterschieden werden. Im Potentialbereich 0 bis E_A ist die Elektrode polarisiert, von E_A bis E_B weitgehend depolarisiert durch Umladung des in der Lösung enthaltenen Stoffes (daher Depolarisator) und ab E_B wieder merklich polarisiert. Zur quantitativen Beschreibung des Verlaufs zwischen Stromstärke und angelegtem Potential soll eine reversible elektrochemische Reaktion betrachtet werden. Dann gilt für ein bestimmtes Potential E der Arbeitselektrode die NERNSTsche Gleichung, wenn für die Konzentrationen (exakt: Aktivitäten) der oxydierten und reduzierten Form die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche eingesetzt werden:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)_{x=0} \tag{3.1.37}$$

Betrachtet man die Reduktion der oxydierten Form der elektrochemisch aktiven Komponente, schreibt Gleichung (3.1.35) in der Form

$$I = \varkappa C - \varkappa (C_{Ox})_{x=0} \tag{3.1.38}$$

und vergleicht mit Gleichung (3.1.36), d. h. $\varkappa C = I_d$, so ergibt sich

$$I = I_d - \varkappa (C_{Ox})_{x=0} \tag{3.1.39}$$

oder, nach $(C_{Ox})_{x=0}$ aufgelöst

$$(C_{Ox})_{x=0} = \frac{I_d - I}{\varkappa} \tag{3.1.40}$$

Lag vor Beginn der Elektrolyse nur oxydierte Form vor, so gilt für die durch den Strom I gebildete reduzierte Form an der Elektrodenoberfläche

$$(C_{Red})_{x=0} = \frac{I}{\varkappa'} \tag{3.1.41}$$

Gleichung (3.1.40) und (3.1.41), in Gleichung (3.1.37) eingesetzt, gibt die Gleichung für die katodische Strom-Spannungskurve

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d - I}{I} \frac{\varkappa'}{\varkappa} \tag{3.1.42}$$

Das Potential bei der halben Grenzstromstärke (Halbstufenpotential $E_{1/2}$) ergibt sich danach zu

$$E_{1/2} = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\varkappa'}{\varkappa} \tag{3.1.43}$$

bzw., da sich $\varkappa$ und $\varkappa'$ nur durch die Diffusionskoeffizienten von oxydierter und reduzierter Form unterscheiden können:

$$E_{1/2} = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \tag{3.1.44}$$

Da D_{Red} und D_{Ox} im allgemeinen in der gleichen Größenordnung sind, gilt

$$E_{1/2} = E^{\ominus} \tag{3.1.45}$$

$E_{1/2}$ ist somit eine konzentrationsunabhängige, stoffspezifische Größe.
Für anodische Strom-Spannungskurven gelten sinngemäß die gleichen Ableitungen.
Liegen vor Beginn der Elektrolyse oxydierte und reduzierte Form gemeinsam vor, so erhält man eine anodisch-katodische Strom-Spannungskurve (Bild 3.1.8, Kurve 1). Handelt es sich um eine irreversible elektrochemische Reaktion, so hat die I–E-Kurve den prinzipiellen Verlauf der Kurve 2 im Bild 3.1.8. Die Halbstufenpotentiale der anodischen und katodischen Stufe sind nicht mehr identisch.

Die reversible anodisch-katodische *I–E*-Kurve wird durch Gleichung (3.1.46) beschrieben:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{I_d - I}{I - I_{d_A}} \tag{3.1.46}$$

I_d Diffusionsgrenzstrom der katodischen Stufe
I_{d_A} Diffusionsgrenzstrom der anodischen Stufe
I beliebiger Strom zwischen anodischem und katodischem Grenzstrom

Für $I_{d_A} = 0$ ergibt sich aus Gleichung (3.1.46) die Gleichung der katodischen und für $I_d = 0$ die Gleichung der anodischen Strom-Spannungskurve.

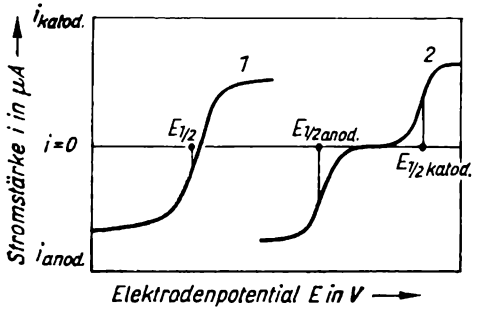


Bild 3.1.8. Anodisch-katodische Strom-Potentialkurven
1 für reversible elektrochemische Reaktion
2 für irreversible elektrochemische Reaktion

3.1.6. Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Als Leitfähigkeit einer Substanz bezeichnet man den reziproken Wert des Widerstandes ($1/R$), der von der Länge l, dem Querschnitt q und von dem spezifischen Widerstand ϱ des Leiters abhängt:

$$R = \varrho \frac{l}{q} \quad \text{in} \quad \Omega \tag{3.1.47}$$

Für Elektrolytlösungen wird der spezifische Widerstand durch seinen reziproken Wert, die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, ersetzt,

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{R} \frac{l}{q} \quad \text{in} \quad \Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1} \tag{3.1.48}$$

die zwischen 2 Elektroden von je 1 cm² Fläche in einem Abstand von 1 cm gemessen wird. Das Verhältnis l/q charakterisiert eine Leitfähigkeitsmeßzelle und wird auch als Zellkonstante bezeichnet. Experimentell ermittelt man sie am besten durch Messung an Eichlösungen bekannter spezifischer Leitfähigkeit (z. B. 1 N KCl: $\varkappa_{25} = 0{,}11173$ $\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$).
Da die Stromleitung in Elektrolyten mit einem Massetransport verbunden und damit von der Konzentration der Teilchen abhängig ist, wurde der Begriff der molaren Leitfähigkeit Λ eingeführt, das Verhältnis zwischen der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$

und der molaren Konzentration c in mol cm^{-3}:

$$\Lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} \quad \text{in} \quad \Omega^{-1}\,\text{mol}^{-1}\,\text{cm}^2 \tag{3.1.49}$$

Ähnlich wie die molare Leitfähigkeit Λ ist nach KOHLRAUSCH die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{ev} definiert, wenn an Stelle der molaren Konzentration die Äquivalentkonzentration cZ_e Bezugsgröße ist:

$$\Lambda_{ev} = \frac{\varkappa \cdot 1000}{cZ_e} \quad \text{in} \quad \Omega^{-1}\,\text{mol}^{-1}\,\text{cm}^2 \tag{3.1.50}$$

$$Z_e = \nu_+ Z_+ = \nu_- Z_- \tag{3.1.51}$$

c Elektrolytkonzentration in mol l^{-1}
ν_+ Zahl der Kationen
ν_- Zahl der Anionen, in die der Elektrolyt zerfällt
Z_+, Z_- Ladung der Ionen

Bei aus zwei einwertigen Ionen zusammengesetzten Elektrolyten sind Äquivalentleitfähigkeit und molare Leitfähigkeit somit identisch; bei Elektrolyten mit z. B. zweiwertigen Ionen ist die molare Leitfähigkeit doppelt so groß wie die Äquivalentleitfähigkeit.
Mit sinkender Konzentration strebt $\varkappa$ gegen Null, während sich Λ_{ev} einem Grenzwert $\Lambda_{ev\infty}$ nähert, der sich additiv aus den entsprechenden Einzelionenäquivalentleitfähigkeiten zusammensetzt:

$$\Lambda_{ev\infty} = \Lambda_{+\infty} + \Lambda_{-\infty} \tag{3.1.52}$$

$\Lambda_{+\infty}$ Ionenäquivalentleitfähigkeit des Kations bei sehr großer Verdünnung
$\Lambda_{-\infty}$ Ionenäquivalentleitfähigkeit des Anions bei sehr großer Verdünnung

$\Lambda_{ev\infty}$ erhält man durch Extrapolation der Meßwerte für Λ_{ev} bei verschiedenen Konzentrationen auf die Konzentration Null. Zwischen Ionenäquivalentleitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung besteht weiterhin folgender Zusammenhang:

$$\Lambda_{-\infty} = t_- \Lambda_{ev\infty} \tag{3.1.53}$$

$$\Lambda_{+\infty} = (1 - t_-)\,\Lambda_{ev\infty} \tag{3.1.54}$$

t_- Überführungszahl des Anions

Da die Überführungszahlen ebenfalls experimentell zu ermitteln sind (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie), können daraus die Werte für die Ionenäquivalentleitfähigkeiten berechnet werden.

3.1.7. Dielektrisches Verhalten

Bringt man zwischen die Kondensatorplatten einen unpolaren Stoff, bei dem alle Ionisierungsbedingungen vermieden werden, so vergrößert sich die Kapazität gegen-

über der im Vakuum (C_0) um das ε-fache

$$C = \varepsilon C_0; \qquad \varepsilon = \frac{C}{C_0} \tag{3.1.55}$$

ε stellt die Dielektrizitätskonstante (DK) der in das Kondensatorfeld gebrachten Substanz dar und definiert ein Kapazitätsverhältnis, das als relative Größe stets dimensionslos ist. Die relative Dielektrizitätskonstante ist nach MAXWELL [3.1.17] mit den elektrischen und magnetischen Feldkonstanten (ε_0, ε_1, μ_{m1}, μ_{m2}) durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\varepsilon = n^2 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \frac{\mu_{m_1}}{\mu_{m_2}} \tag{3.1.56}$$

n Brechungsindex

Da bei den interessierenden Stoffen μ_{m1}/μ_{m2} nicht wesentlich von 1 abweicht, vereinfacht sich Gleichung (3.1.56) zu

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}} \tag{3.1.57}$$

Die elektrischen Feldkonstanten ε_0 und ε_1 (der Index 0 bezieht sich dabei auf das Vakuum, der Index 1 auf die Materie) sind als absolute Dielektrizitätskonstanten nicht dimensionslos (Angabe in A s/V m). Im Meßkondensator ist nach Beschicken mit Substanz infolge des Auftretens von Wirkkomponenten die Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und Ladestrom kleiner als $\pi/2$. Es treten dielektrische Verluste auf, und der Kondensator entnimmt Energie aus dem Wechselstromkreis. Dabei ist es üblich, nicht den tatsächlichen Phasenwinkel φ anzugeben, sondern den Tangens des Verlustwinkels $\delta = 90° - \varphi$ [3.1.18]. Der $\tan\delta$ wird als dielektrischer Verlustfaktor bezeichnet.
Für $\tan\delta$ gilt [3.1.17]:

$$\tan\delta = \frac{\varkappa}{\varepsilon\varepsilon_0\omega} \tag{3.1.58}$$

$\varkappa$ spezifische Leitfähigkeit
ε relative DK
ε_0 elektrische Feldkonstante im Vakuum ($8{,}859 \cdot 10^{-12}$ A s/V m)
ω $2\pi f$

Das elektrische Feld vermag die Stoffeigenschaften einer Substanz in bestimmter Form zu beeinflussen. Bringt man zwischen die Platten eines Kondensators einen Stoff, so entstehen im elektrischen Feld durch dielektrische Polarisation Ladungen, die die Ladungen an den Kondensatorplatten teilweise kompensieren. Dadurch wird die Feldstärke erniedrigt und damit die Kapazität im gleichen Verhältnis vergrößert. Grundsätzlich gibt es für das Zustandekommen der dielektrischen Polarisation zwei Ursachen [3.1.17, 3.1.18]:

a) Verschiebungs- oder Deformationspolarisation

Die Moleküle des Dielektrikums besitzen ursprünglich keine Dipole. Die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen fallen zusammen. Durch den Einfluß des elektrischen Feldes werden Dipole erzeugt, da die Ladungen innerhalb der Moleküle verschoben werden. Die positiven Ladungsschwerpunkte werden zur negativen Kondensatorplatte, die negativen zur positiven Platte hingezogen. Bewirkt das elektrische Feld eine Verschiebung von Elektronen, so spricht man von Elektronenpolarisation, bei einer Verschiebung von Ionen von Ionenpolarisation (oder Atompolarisation). Ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronen bzw. Ionen ist die Polarisierbarkeit α, d. h. das von der Feldstärkeeinheit $\vec{E}$ erzeugte Dipolmoment μ:

$$\mu = \alpha \vec{E} \tag{3.1.59}$$

Die Polarisierbarkeit kann mit Hilfe der CLAUSIUS-MOSOTTIschen Gleichung ermittelt werden:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha \tag{3.1.60}$$

P_M wird als Molpolarisation bezeichnet und hat wie α die Dimension eines Volumens, N_L bedeutet die LOSCHMIDTsche Zahl, M das Molgewicht und ϱ die Dichte.

b) Orientierungspolarisation

Viele Moleküle besitzen bereits ein permanentes Dipolmoment. Die Dipole sind infolge der Wärmebewegung regellos verteilt. Das Dipolmoment ergibt sich zu

$$\mu = el \text{ oder bei mehratomigen Molekülen}$$
$$\mu = \Sigma el \tag{3.1.61}$$

e Ladung
l Abstand der Ladungsschwerpunkte

Hier wirkt das Feld orientierend auf die vorhandenen permanenten Dipole ein.
Besitzen Moleküle einen eigenen permanenten Dipol μ, so trägt neben der induzierten Polarisation noch die Orientierung dieser Dipole zur resultierenden Polarisation im elektrischen Feld bei, so daß für die die Orientierungspolarisation einschließende Molpolarisation folgender Ausdruck gilt (bei hohen Frequenzen entfällt der Orientierungsanteil wieder):

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \underbrace{\frac{4}{3} \pi N_L \alpha}_{\text{Verschiebungs-Polarisation}} + \underbrace{\frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3kT}}_{\text{Orientierungs-}} \tag{3.1.62}$$

k BOLTZMANN-Konstante
T Temperatur in K

Aus Gleichung (3.1.62) ist zu sehen, daß die Verschiebungspolarisation keine Temperaturabhängigkeit zeigt, während die Orientierungspolarisation temperaturabhängig ist. Diese Tatsache läßt sich sowohl zur graphischen Bestimmung der Polarisierbarkeit α als auch des Dipolmomentes μ nutzen, wenn man die Dielektrizitätskonstante ε oder die Brechungsindizes n [Gl. (3.1.60)] bei verschiedenen Temperaturen kennt [3.1.21].
Bei DK-Messungen sinkt die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Frequenz f von ihrem stationären Wert ε_{ω_0} (für $f = 0$) in einem bestimmten Frequenzgebiet, dem Dispersionsgebiet, auf den optischen Wert $\varepsilon_\infty = n$. Allgemein kennzeichnet die

Dispersion die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge. Normalerweise nimmt mit abnehmender Wellenlänge der Brechungsindex zu. Da hier der Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge abnimmt, wird dieses Gebiet als Gebiet anomaler Dispersion bezeichnet. Dabei verläuft der die Energieaufnahme des Dielektrikums charakterisierende Verlustfaktor $\tan\delta$ über ein Maximum bei $(\varepsilon_{\omega_0} - \varepsilon_\infty)/2$, da die Energieaufnahme besonders groß ist, wenn die zwischen einem Feldwechsel verstreichende Zeit mit der Relaxationszeit vergleichbar wird (Resonanz;

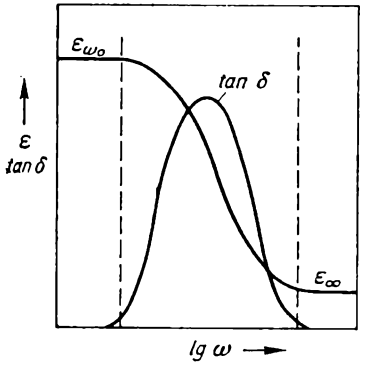


Bild 3.1.9. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustfaktors

Bild 3.1.9), [3.1.16, 3.1.19, 3.1.20]. Bei niedrigen Frequenzen folgt die Orientierungspolarisation noch trägheitslos dem elektrischen Feld. Eine weitere Frequenzerhöhung führt zu einer Dispersion der DK. Dieser Sachverhalt wird durch folgende Gleichung charakterisiert:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi\tau} \tag{3.1.63}$$

ν_0 Frequenz, bei der Dispersion der DK eintritt

Die Relaxationszeit τ ist ein Maß für die zur Einstellung der Dipole im Wechselfeld erforderliche Zeit, bzw. diejenige Zeit, in der die durch ein statisches Feld erzeugte Polarisation nach plötzlichem Abschalten auf den e-ten Teil abklingt.
Da die Orientierung $\mu^2/3kT$ im Dispersionsgebiet nur teilweise und mit einer Phasenverschiebung gegen das elektrische Feld erfolgt, kommt es zu einer Absorption. Um nun den gesamten Frequenzbereich, einschließlich des Dispersionsgebietes mit Absorption, erfassen zu können, definierte DEBYE einen komplexen DK-Wert ε^* [3.1.17, 3.1.18]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{3.1.64}$$

Dabei bedeuten ε' den Realanteil der DK (ist mit dem DK-Wert identisch) und ε'' den Imaginäranteil, der die Energieaufnahme kennzeichnet. ε'' entspricht im Zeigerdiagramm (Bild 3.1.10) dem Wirkstrom I_R, der Realanteil ε' dem kapazitiven Strom I_c (Blindstrom) eines Kondensators (s. S. 106).

Aus diesem Zeigerdiagramm folgt:

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_c} = \frac{1}{R\omega C} \tag{3.1.65}$$

Somit ergibt sich für das Gebiet maximaler Absorption der Verlustfaktor zu

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{3.1.66}$$

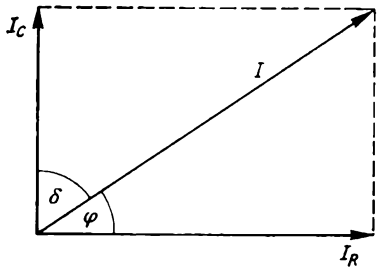


Bild 3.1.10. Zeigerdarstellung von Blindstrom I_C, Wirkstrom I_R und Gesamtstrom I für einen verlustbehafteten Kondensator

3.2. Voltammetrische Methoden

Der Begriff Voltammetrie hat sich heute in der elektrochemischen Analytik fest eingebürgert. Man versteht darunter die Untersuchung des Strom-Spannungsverhaltens von Elektroden in Abhängigkeit von den elektrochemischen Reaktionen, den Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Komponenten und ihre Ausnutzung für analytische Bestimmungen [3.2.1].
Maßgebende Größe für diese Methoden ist also die Charakteristik des Polarisationswiderstandes R_p des Ersatzschaltbildes einer elektroanalytischen Meßzelle (Abschn. 3.1.4.).
Auf Grund des von R_p abhängigen funktionellen Zusammenhanges zwischen Strom und Spannung bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten voltammetrischer Messungen:

a) es wird eine bestimmte Spannung (Potential) vorgegeben und der resultierende Strom gemessen,
b) ein Strom bestimmter Größe (Grenzfall $i = 0$) wird der Meßzelle aufgezwungen und die Potentialänderungen verfolgt.

Beide liefern bei entsprechender Auswahl der Meßbedingungen analytische Aussagen. Zur Interpretation sei der prinzipielle Verlauf von Strom-Potentialkurven für die elektrochemische Reaktion eines korrespondierenden Redoxpaares bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen von oxydierter und reduzierter Form in der Lösung, wie es für Proben unterschiedlicher Konzentration oder im Verlaufe der Titration einer Lösung der Fall ist, betrachtet (Bild 3.2.1).

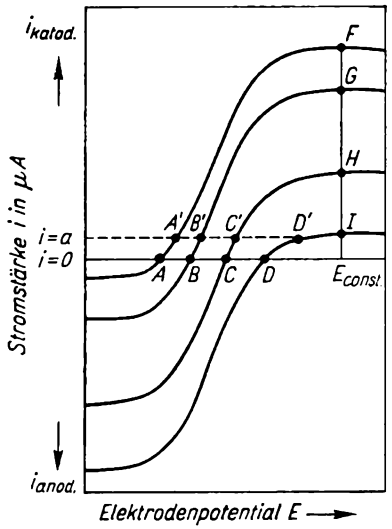


Bild 3.2.1. Zusammenhang zwischen Strom-Potentialkurven und voltammetrischen Methoden

Folgende elektroanalytische voltammetrische Methoden lassen sich daraus herleiten:

a) Es werden bei Nullstrom die Potentiale der Arbeitselektrode gemessen. Diese entsprechen bei den gegebenen Konzentrationen den Schnittpunkten A, B, C, D der *I–E*-Kurven mit der Nullstromachse. Diese Methode ist unter dem Namen Potentiometrie bekannt.

b) Es werden die jeder Konzentration entsprechenden *I–E*-Kurven einzeln aufgenommen und die Stufenhöhe ausgewertet, d. h. also der konzentrationsproportionale Grenzstrom und daraus die jeweilige Konzentration ermittelt. Diese Art der Auswertung entspricht der Polarographie oder allgemein der Voltammetrie.

c) Man legt ein konstantes Potential E_{const}, das im Grenzstromgebiet liegt, an die Arbeitselektrode und mißt den jeweiligen Strom, der in unserem Beispiel demjenigen bei *F*, *G*, *H* und *I* entspricht. Diese Methode nennt man Amperometrie.

d) Man läßt einen konstanten Strom durch die Meßzelle fließen und mißt die sich bei verschiedenen Konzentrationen einstellenden Potentiale an der Arbeitselektrode gegenüber einer Bezugselektrode. Ist die Arbeitselektrode z. B. Katode, so entsprechen die bei $i_{const} = a$ gemessenen Potentiale den Werten in *A'*, *B'*, *C'* und *D'*. Diese Methode heißt Potentiometrie bei konstantem Strom.

e) Wird der Zelle ein konstanter Strom aufgezwungen, der größer als der den vorliegenden Konzentrationen entsprechende Grenzstrom ist ($i_{const} = b$) und die Potentialänderung in Abhängigkeit von der Zeit registriert, so handelt es sich um die chronopotentiometrische Methode.

Die hier beschriebenen Zusammenhänge lassen sich auch gut in einem dreidimensionalen Modell mit den Koordinaten Strom, Potential und Konzentration darstellen [3.2.2]. Die genannten Methoden entsprechen dann Schnitten durch das Modell

entweder bei Nullstrom, bei konstanter Konzentration, bei konstantem Potential oder bei konstantem Strom.
Setzt man die Methoden zur Indizierung maßanalytischer Bestimmungen ein (dies trifft besonders für die unter a), c) und d) genannten Arbeitsweisen zu), so bezeichnet man sie allgemein als voltammetrische Titrationen, die speziell noch, leider unterschiedlich, detaillierter benannt werden (Abschn. 3.2.7.).

3.2.1. Potentiometrische Messungen

3.2.1.1. Grundlagen

Obwohl die Potentiometrie noch häufig getrennt von den voltammetrischen Methoden behandelt wird, erscheint eine Einordnung unter diese berechtigt, da das Meßsignal aus einem konkreten Punkt der Strom-Potentialkurve resultiert, demjenigen bei $i = 0$ (Bild 3.2.1). Somit ist die Potentiometrie die praktisch stromlose Messung von Zellspannungen geeignet zusammengestellter galvanischer Zellen [3.2.3]:

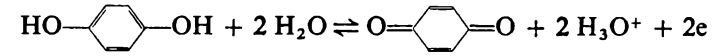
$$\underbrace{\text{Arbeitselektrode/Meßlösung}}_{\text{Meßelektrode}} \;//\; \underbrace{H_3O^+(a = 1\ \text{mol}\,l^{-1})/H_2(p = 0{,}101\ \text{MPa})/\text{Pt}}_{\text{Bezugselektrode}} \qquad (3.2.1)$$

Sie kann einmal zur Ermittlung der Aktivität eines Lösungspartners (Direktpotentiometrie) und andererseits zur Äquivalenzpunktindizierung von Titrationen (potentiometrische Titrationen) durch Messung der Änderung des Elektrodenpotentials der Meßelektrode in Abhängigkeit von der zugesetzten Maßlösungsmenge dienen.
Das Elektrodenpotential einer Elektrode, gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode (eine platinierte Platinwasserstoffelektrode mit $P_{H_2} = 0{,}101$ MPa und $a_{H_3O^+} = 1\ \text{mol}\,l^{-1}$, deren Elektrodenpotential für alle Temperaturen definitionsgemäß gleich Null gesetzt wird), ergibt sich entsprechend der NERNSTschen Gleichung [Gl. (3.1.5)].
Ausgehend von den an der Phasengrenze der Elektroden durchtretenden, potentialbestimmenden Ladungsträgern, den Ionen oder Elektronen, unterscheidet man zwischen Ionenelektroden und Redoxelektroden (Tab. 3.2.1). Den einfachsten Aufbau der für die Potentiometrie verwendeten Ionenelektroden haben die sogenannten Elektroden 1. Art. Sie stellen eine Kombination Element/Elektrolytlösung dar. Bei den Elektroden 2. Art ist an dem Elektrodenvorgang noch eine zweite feste Phase in Form eines schwerlöslichen Salzes beteiligt, so daß z. B. die Aktivität des potentialbestimmenden Kations über das Löslichkeitsprodukt von der Aktivität des an der Bildung des schwerlöslichen Salzes beteiligten Anions abhängt (Tab. 3.2.1). Der Begriff »ionenselektive Elektrode (Sensor)« ist jedoch im engeren Sinne nur für die Glaselektrode und die Membranelektroden gebräuchlich, bei denen ebenfalls Kationen bzw. Anionen durch die Phasengrenze der Elektroden treten [3.2.4].
Eine Redoxelektrode besteht aus einer weitestgehend indifferenten Arbeitselektrode (z. B. Pt) und einer Lösung, die ein korrespondierendes Redoxpaar enthält (Tab. 3.2.1).

Tabelle 3.2.1. Elektrodenarten

Bezeichnung der Elektrode	Elektrodensystem	Gleichgewichtsreaktion	Elektrodenpotential (25 °C)
1. *Ionenelektroden*			
1.1 Elektroden 1. Art Silberelektrode	$Ag/Ag^+(x\ Mol)/$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	$E = E^{\ominus}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}$
1.2 Elektroden 2. Art Silberchloridelektrode	$Ag/AgCl, Cl^-(x\ Mol)/$	$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e$	$E = E^{\ominus}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}$ $= E^{\ominus}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059 \lg (K^L_{AgCl}/a_{Cl^-})$
			$E = E^{\ominus}_{AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$
Kalomelelektrode	$Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-(x\ Mol)/$	$2\ Hg + 2\ Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = E^{\ominus}_{Hg_2Cl_2} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}$
Antimonelektrode	$Sb/Sb_2O_3, OH^-(x\ Mol)/$	$2\ Sb + 6\ OH^- \rightleftharpoons 2\ Sb(OH_3) + 6e$	$E = E^{\ominus}_{Sb(OH)_3} - 0{,}059 \lg a_{OH^-}$
2. *Redoxelektroden*	$Pt/Ox(x_1\ Mol), Red\ (x_2\ Mol)/$	$Ox + ze \rightleftharpoons Red$	$E = E^{\ominus}_{Red/Ox} + (0{,}059/z) \lg (a_{Ox}/a_{Red})$
Wasserstoffelektrode	$Pt, H_2/H_3O^+(x\ Mol)/$	$H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + H_2O$	$E = E^{\ominus}_{H_2/H_3O^+} + 0{,}059 \lg (a_{H_3O^+}/\sqrt{p_{H_2}})$
Sauerstoffelektrode	$Pt, O_2/H_3O^+(x\ Mol)/$	$O_2 + 4\ H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6\ H_2O$	$E = E^{\ominus}_{O_2/H_2O} + (0{,}059/4) \lg p_{O_2} a^4_{H_3O^+}$

Für die im allgemeinen pH-abhängigen organischen Redoxsysteme, z. B. Chinon/Hydrochinon,



$$\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—OH} + 2\,H_2O \rightleftharpoons \text{O=C}_6\text{H}_4\text{=O} + 2\,H_3O^+ + 2e \qquad (3.2.2)$$

gelten prinzipiell die gleichen Beziehungen wie für anorganische Redoxsysteme, sofern sie der Elektrode ein Gleichgewichtspotential erteilen [3.2.3, 3.2.5]. Die elektronenleitende Phase vermittelt den reversiblen Übergang der Elektronen [3.2.6].
Bei der Beteiligung von Gasen an der potentialbestimmenden Reaktion wird das Elektrodenpotential druckabhängig. Eine derartige Meßelektrode wird häufig auch als Gaselektrode bezeichnet (Tab. 3.2.1).
Als Bezugselektroden werden im allgemeinen Elektroden 2. Art eingesetzt, da sie im Gegensatz zur Standardwasserstoffelektrode eine unkomplizierte Handhabung gestatten und eine relativ gute Potentialkonstanz bei Stromfluß aufweisen. Bei Kenntnis ihrer Standardpotentiale $E_{\text{Bez.}}$ kann man das gegen sie gemessene Potential E der jeweiligen Meßelektrode in das auf die Standardwasserstoffelektrode bezogene Potential E_H umrechnen:

$$E_H = E + E_{\text{Bez.}} \qquad (3.2.3)$$

Analoge Verhältnisse, wie sie bei den Elektroden 2. Art vorliegen, kann man bei den für die pH-Wertmessung geeigneten Oxidelektroden (Tab. 3.2.1) annehmen. Sie besitzen gegenüber der für den gleichen Zweck verwendeten Glaselektrode eine weitaus größere mechanische Stabilität, jedoch schlechtere Reproduzierbarkeit. Bei der Glaselektrode gehen Kationen von der einen zur anderen Phase ohne Beteiligung von Elektronen über. Es ist gelegentlich für sie, speziell für die auf Protonen ansprechende Glaselektrode, der Name »Protode« vorgeschlagen worden. Glaselektroden müssen durch Einquellen der Innen- und Außenfläche des Glases in Wasser erst meßbereit gemacht werden. An jeder Glaselektrode treten zwei Einzelpotentiale auf, und zwar einmal zwischen Innenlösung und der inneren Kieselsäuregelschicht und zum anderen zwischen der äußeren Gelschicht und der Außenlösung. Zwischen den beiden Gelschichten befindet sich die kompakte Glasschicht, in der allein die Alkaliionen des Gitters den Ladungstransport übernehmen. Je dicker diese Glasschicht ist, um so größer ist der elektrische Widerstand der Glaselektrode. Aus meßtechnischen Gründen muß man daher bestrebt sein, den Elektrodenglaskörper möglichst dünn zu halten. Weiterhin kann man durch den Zusatz von Schwermetalloxiden zu den Elektrodengläsern üblicher Zusammensetzung (Schaffung von Unordnungszentren) die Leitfähigkeit dieser Gläser auf das 15fache steigern [3.2.7].
Jede Gelschicht steht mit der angrenzenden Lösung in einem Ionenaustausch, an dem neben Protonen auch andere einwertige Kationen teilnehmen können. Je nach Glaszusammensetzung werden diese Kationen mit unterschiedlicher Selektivität eingetauscht [3.2.8, 3.2.9]; im gleichen Maße spricht auch die Glaselektrode unterschiedlich stark auf die einwertigen Kationen wie z. B. K^+, Na^+ [3.2.10 bis 3.2.13], Ag^+ [3.2.12] oder die zweiwertigen Kationen, insbesondere die Erdalkaliionen [3.2.14 bis 3.2.16] an.

Bei den heutigen hoch H_3O^+-empfindlichen Glaselektroden handelt es sich vorwiegend um Lithiumbariumsilicatgläser. Alkaliempfindliche Glaselektroden werden vornehmlich aus Lithium- und Natriumaluminiumsilicatgläsern hergestellt [3.2.17, 3.2.18].

Als veränderliches Anzeigepotential fungiert bei den Glaselektroden allein das an der Phasengrenze äußere Gelschicht/Außenlösung auftretende Einzelpotential. Das Einzelpotential zwischen innerer Gelschicht und Innenlösung ist durch die Füllung der Glaselektrode mit einer bestimmten Pufferlösung, mit gestättigter KCl-Lösung oder dgl., festgelegt. Es hat keinen Einfluß auf die Elektrodenfunktion, sondern bewirkt je nach der Art der Innenfüllung lediglich eine Parallelverschiebung der Potentiallage.

Für den Fall des Ansprechens der Glaselektrode auf nur ein einwertiges Kation erhalten wir die Beziehung

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+(Lsg.)}}{a_{K^+(Gel.)}} \tag{3.2.4}$$

bzw.

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(Lsg.)}}{a_{H^+(Gel.)}} \tag{3.2.5}$$

$E^{\ominus}$ setzt sich aus dem Asymmetriepotential der Glaselektrode und dem durch die Innenfüllung festgelegten Potential an der Phasengrenze Innenlösung/innere Gelschicht zusammen. Da nach erfolgter Formierung der Glaselektrode der Ausdruck $a_{K^+(Gel.)}$ konstant ist, kann man ihn mit in das erste Glied einbeziehen, und man erhält

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{K^+(Lsg.)} \tag{3.2.6}$$

Die NERNST-Spannung ($= (RT/F) \ln 10$) erreicht bei den Glaselektroden allerdings nicht immer den theoretischen Wert von 59,15 mV für 25 °C [3.2.19].

In den letzten Jahren sind eine Reihe anderer ionenselektiver Elektroden entwickelt worden, die auf einzelne Ionen mehr oder weniger bevorzugt ansprechen. Trotz der zum Teil noch nicht befriedigenden zeitlichen Stabilität des Elektrodenpotentials und der Lebensdauer werden sie auf Grund der relativ hohen Selektivität auch in der Praxis mehr und mehr eingesetzt. Man macht sich hier das Verhalten bestimmter Materialien (schwerlösliche Niederschläge, Ionenaustauscherharze, flüssige Ionenaustauscher) zunutze, in geeigneter Membranform an der Phasengrenze Membran/Meßlösung entsprechend der Selektivität des Austauschermaterials Potentiale auszubilden [3.2.4, 3.2.20 bis 3.2.23].

Ausgehend vom Membranmaterial differenziert man zwischen Festkörpermembranelektroden und Flüssigmembranelektroden. Die homogenen Festkörpermembranen bestehen aus einem Einkristall oder einem Preßling eines schwerlöslichen Salzes. Die heterogenen Festkörpermembranen erhält man durch Fixierung eines schwerlöslichen Niederschlages in einer inerten Matrix [3.2.4]. Abgesehen von der nicht

universell anwendbaren Schmelztechnik [3.2.21] gibt es im wesentlichen dafür zwei Methoden. In einem Fall läßt man die gelösten membranbildenden Substanzen in einer geeigneten Matrix, meist werden Gelatine [3.2.24] oder Agar-Agar [3.2.25] verwendet, gegeneinander diffundieren. Die Membrane bildet sich in der Berührungszone beider Substanzen, und die Matrix dient gleichzeitig als Träger für die in diesem Fall mechanisch recht instabilen Membranen. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß der zunächst ausgefällte, filtrierte und getrocknete Niederschlag mit Hilfe eines Bindemittels, wie z. B. Paraffin [3.2.26], Silicongummi [3.2.27], Polystyrol [3.2.28], Polyethylen oder Polypropylen [3.2.29], in Membranform gebracht wird. PUNGOR und Mitarbeiter entwickelten z. B. chlorid-, bromid-, iodid-, cyanid- und sulfidselektive Elektroden auf Gummimembranbasis. Auch Polyacrylamid, Keramik und Pergament wurden schon eingesetzt. Auf dieser Grundlage werden u. a. auf Chlorid-, Bromid-, Iodid-, Rhodanid-, Sulfid-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Silberionen ansprechende Elektroden hergestellt [3.2.4].

Eine Flüssigmembran besteht aus einer inerten Matrix (z. B. PVC-Folie oder Filterpapier) und einer Lösung der ionenspezifischen Substanz in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel. Die ionenselektive Membrankomponente kann sowohl ein elektrisch geladener als auch ein neutraler Ligand sein. Auf Chlorid-, Nitrat-, Perchlorat-, Bortrifluorid-, Kalium-, Ammonium-, Kupfer-, Calcium- und Magnesiumionen ansprechende Flüssigkeitsmembranelektroden sind beschrieben und kommerziell erhältlich.

Beim Vorliegen folgender Konzentrationsmeßzelle:
Ag/AgCl, KCl/Standardlösung (a_1)/Membran/Maßlösung (a_2)/KCl, AgCl/Ag ergibt sich das Membranpotential E_M nach Einstellung des DONNAN-Gleichgewichtes [3.2.30] bei 25 °C zu

$$E_M = \frac{0{,}0591}{Z_\pm} \lg \frac{a_1}{a_2} \tag{3.2.7}$$

$Z_\pm$ Ladung des zu bestimmenden Ions
a_1 Ionenaktivität der Standardlösung
a_2 Ionenaktivität der Maßlösung

Eine spezifizierte Form höchster Selektivität stellt die Enzymelektrode dar. Hierzu wird eine der oben beschriebenen Membranen mit einer Enzymschicht überzogen. Durch das Enzym wird die zu bestimmende organische Substanz in Ionen zersetzt, auf die die ausgewählte Membran selektiv anspricht [3.2.4].

3.2.1.2. Meßtechnik

Nach den Ausführungen im Abschnitt 3.1.3.1. ist die Zellspannung U_{Zelle} einer Meßkette gleich der Summe der Galvanispannungen und somit gleich der Differenz der auf eine Bezugselektrode bezogenen Elektrodenpotentiale E (Bild 3.2.2):

$$|U_{Zelle}| = |E_1 - E_2| \tag{3.2.8}$$

Eine analoge Betrachtung, wie sie im Abschnitt 3.1.5. für eine von außen an zwei Elektroden angelegte Spannung [Gl. (3.1.29a)] durchgeführt wurde, läßt leicht einsehen, daß die von einer galvanischen Zelle gelieferte Spannung unter Stromfluß um den Spannungsabfall IR_i am inneren Widerstand R_i der Zelle kleiner sein wird, als die Differenz der Elektrodenpotentiale. Die bei Stromdurchgang gemessene Spannung wird als Klemmenspannung U_{Kl} bezeichnet. Somit ist

$$U_{Kl} = U_{Zelle} - IR_i \tag{3.2.9}$$

R_i setzt sich wieder aus Elektrolyt- und Polarisationswiderständen zusammen. Eine exakte Zellspannungsmessung ist also nur möglich, wenn I gleich Null ist. Dies kann durch Gegenschaltung einer entsprechenden Spannung (POGGENDORFsche Kompensationsschaltung) oder durch Verwendung von Meßgeräten mit hohem Eingangswiderstand erreicht werden, da der insgesamt in einem Stromkreis fließende Strom durch Innen- und Außenwiderstände R_a nach

$$I = \frac{U_{Zelle}}{R_a + R_i} \tag{3.2.10}$$

bestimmt wird und damit Gleichung (3.2.9) in

$$U_{Kl} = U_{Zelle} - \frac{U_{Zelle} R_i}{R_a + R_i} \tag{3.2.11}$$

$$U_{Kl} = U_{Zelle}\left(1 - \frac{R_i}{R_a + R_i}\right) \tag{3.2.12}$$

$$U_{Kl} = \frac{R_a}{R_a + R_i} U_{Zelle} \tag{3.2.13}$$

übergeht, so daß eine exakte Zellspannungs- und somit Potentialmessung ebenfalls möglich ist, wenn $R_a \gg R_i$ wird, wobei R_a unter den Meßbedingungen dem Eingangswiderstand des Meßverstärkers entspricht. Als Meßverstärker kommen heute Röhrenvoltmeter, Zerhacker- und Schwingkondensatorenverstärker zur Anwendung. Auf Grund ihres hohen Eingangswiderstandes von 10^8 bis 10^{15} Ohm erreicht man mit ihnen eine praktisch stromlose Messung. Der äußere Widerstand R_a sollte um mindestens drei Zehnerpotenzen größer als der innere Widerstand R_i sein. Diese Bedingung ist meist erfüllt. Große Innenwiderstände, die sich störend bemerkbar machen können, treten hauptsächlich bei Messungen mit Glaselektroden und in nichtwäßrigen Systemen auf.

Neben diesen rein physikalischen Betrachtungen zur Bedingung der stromlosen Messung läßt sich diese aus einem weiteren Gesichtspunkt herleiten.

Das als Zellspannung gegen eine Bezugselektrode gemessene Elektrodenpotential soll Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse in der zu untersuchenden Lösung machen. Da aber eine Elektrode nur auf die an ihrer Oberfläche (Phasengrenze) herrschenden Konzentrationsverhältnisse anspricht, ergibt sich für den oben ge-

nannten Fall die Forderung, daß die Konzentrationsverhältnisse im Lösungsinneren gleich denen auf der Elektrodenoberfläche sein müssen. Dies ist aber nur gewährleistet, wenn an der Phasengrenze keine Konzentrationsänderungen gegenüber der Lösung infolge elektrolytischer Oxydations- oder Reduktionsvorgänge auftreten, also bei äußerer Stromlosigkeit.

3.2.1.3. Anwendungen potentiometrischer Messungen

DIREKTPOTENTIOMETRIE. Eine direkte Aktivitäts- bzw. Konzentrationsbestimmung von Kationen oder Anionen in einer Meßlösung, z. B. eine Aktivitätsbestimmung von Cl^--Ionen mittels folgender Meßkette:

$$\underset{\uparrow\, g_{\mathrm{Diff.}}}{\mathrm{Ag/AgCl\,(ges.),\ KCl}(x)//\mathrm{H_3O^+}(a = 1\,\mathrm{mol\,l^{-1}})/\mathrm{H_2}\ (\mathrm{p} = 0{,}101\ \mathrm{MPa}),\ \mathrm{Pt}} \qquad (3.2.14)$$

müßte bei Kenntnis der Standardelektrodenpotentiale beider Elektroden möglich sein. Die Aktivität der Cl-Ionen a_{Cl^-} würde sich aus dem ermittelten Elektrodenpotential E wie folgt ergeben:

$$p\mathrm{Cl} = -\lg a_{\mathrm{Cl}^-} = \frac{E - E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl}}}{0{,}059} = \frac{E - 0{,}224}{0{,}059} \qquad (3.2.15)$$

Die für eine Kombination solcher Elektroden ermittelten Zellspannungswerte setzen sich jedoch meist aus mindestens 3 Galvanispannungen zusammen. An der Grenzfläche zweier Elektrolytlösungen bildet sich infolge der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Anionen und Kationen eine zusätzliche Galvanispannung aus, die als Diffusionsspannung $g_{\mathrm{Diff.}}$ (auch Überführungsspannung genannt) bezeichnet wird. Die Stellen in einer Meßkette, an denen Diffusionsspannungen auftreten, werden durch einen Doppelschrägstrich gekennzeichnet [Gl. (3.2.14; 3.2.16)]. Meßketten ohne Diffusionsspannungen liegen nur dann vor, wenn Meß- und Bezugselektrode in einen gemeinsamen Elektrolyten tauchen. Die Diffusionsspannung kann die Zellspannung einer Meßkette sowohl vergrößern als auch verkleinern, je nachdem, in welcher Richtung sie orientiert ist (Bild 3.2.2). Sie kann nur für den einfachsten Fall, wenn zwei Lösungen aneinandergrenzen, die den gleichen Elektrolyten in verschiedenen Konzentrationen enthalten, berechnet werden [3.1.7]. Deshalb versucht man, die Diffusionsspannung im allgemeinen durch Zwischenschaltung einer KCl- oder NH_4NO_3-Elektrolytbrücke weitestgehend zu eliminieren [3.1.7].

$$\underset{\uparrow\, g_{\mathrm{Diff.}}}{\mathrm{Ag/AgCl\,(ges.),\ KCl}(x)//\mathrm{NH_4NO_3\ (ges.)}}\underset{\uparrow\, g_{\mathrm{Diff.}}}{//\mathrm{H_3O^+}(a = 1\,\mathrm{mol\,l^{-1}})/\mathrm{H_2}\ (\mathrm{p} = 0{,}101\ \mathrm{MPa}),\ \mathrm{Pt}} \qquad (3.2.16)$$

Aus den nahezu gleichen Überführungszahlen von NH_4^+- und NO_3^--Ionen resultieren zwei kleine Diffusionsspannungen, die entgegengesetzt sind und sich dadurch weitgehend kompensieren können (Bild 3.2.2). Da jedoch keine vollständige Eliminierung der auch noch konzentrationsabhängigen Diffusionsspannungen gelingt, gilt:

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl}} + 0{,}059 p\mathrm{Cl} + \sum g_{\mathrm{Diff.}} \qquad (3.2.17)$$

und die so ermittelten Werte wären mehr oder weniger fehlerbehaftet. Des weiteren ist zu beachten, daß das Potential durch die Aktivität der betreffenden Komponente bestimmt wird, den Analytiker aber meist der Konzentrationswert interessiert. Deshalb erfolgt für analytische direktpotentiometrische Messungen eine Eichung des verwendeten Elektrodensystems mit Lösungen bekannter Konzentration (möglichst auch der annähernd gleichen Ionenstärke wie die anschließend zu untersuchenden Lösungen) und Aufstellung einer Eichkurve (Potential gegen Konzentration), aus welcher dann über den gemessenen Potentialwert der unbekannten Lösung deren Konzentration ermittelt wird. Führt man die Messungen diskontinuierlich durch,

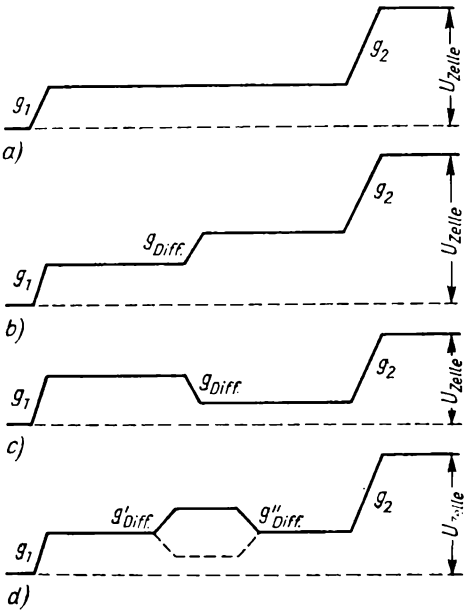


Bild 3.2.2. Einfluß der Galvanispannungen auf die zu messende Zellspannung einer galvanischen Zelle
a) Meßkette ohne Diffusionsspannung
b) und c) Meßkette mit Diffusionsspannung
d) Meßkette mit KCl- oder NH_4NO_3-Elektrolytbrücke

erreicht man gleiche Ionenstärke durch Zusatz gleicher Mengen eines relativ konzentrierten, nicht potentialbestimmenden Elektrolyten sowohl zu den Eich- als auch den Probelösungen. Dies ist bei kontinuierlichen potentiometrischen Messungen (z. B. im Reaktionsgefäß oder in Rohrleitungen), wie sie für prozeßanalytische Belange wünschenswert sind, nicht möglich, und deshalb muß beachtet werden, daß eine Änderung der Konzentration der nicht potentialbestimmenden Ionen (Änderung der Ionenstärke und damit des Aktivitätskoeffizienten) trotz gleichbleibenden Gehalts der zu kontrollierenden Ionenart die Größe des gemessenen Potentials beeinflussen kann.

POTENTIOMETRISCHE TITRATIONEN. Der potentiometrischen Indikation einer maßanalytischen Bestimmung sind die Reaktionen zugänglich, an denen zumindest eine Ionenart beteiligt ist, deren Konzentrationsänderung bei Titratorzusatz mit einer

geeigneten Elektrode (Indikatorelektrode) verfolgt werden kann (Neutralisations-, Fällungs-, Komplexbildungs- und Redoxreaktionen). Simultanbestimmungen sind unter bestimmten Bedingungen möglich.

Betrachtet man z. B. die Reaktion zwischen zwei verschiedenen Redoxpaaren $\nu_1\text{Red} + \nu_2\text{Ox}' = \nu_3\text{Ox} + \nu_4\text{Red}'$, die potentiometrisch indiziert werden soll unter Einsatz einer Meßkette der Form:

$\text{Pt/Meßlösung//NH}_4\text{NO}_3$ (ges.)$//\text{H}_3\text{O}^+$ ($a = 1\ \text{mol l}^{-1}$)$/\text{H}_2$, Pt, so stellt sich nach jeder Zugabe des Titrators Ox' ein entsprechendes Gleichgewicht [Gl. (2.1.33c)] ein. Das Elektrodenpotential wird vor dem Äquivalenzpunkt am einfachsten nur durch das Titrandsystem [Gl. (2.1.33a)] charakterisiert, da die zugegebene Menge Ox' nahezu vollständig zu Red' umgesetzt wird. Nach dem Äquivalenzpunkt wird das Elektrodenpotential durch das Titratorsystem [Gl. (2.1.33b)] beschrieben, da praktisch alles Red zu Ox umgesetzt wurde und die Konzentrationen von Red und Ox annähernd konstant bleiben. In der Nähe des Äquivalenzpunktes [Übergang vom Geltungsbereich der Gleichung (2.1.33a) zum Geltungsbereich der Gleichung (2.1.33b)] erhält man beim Auftragen von E als Funktion des zugegebenen Volumens V an Ox' einen Sprung, der von der Differenz zwischen $E^\ominus$ und $E^{\ominus\prime}$ abhängt (Bild 3.2.3, Kurve 1). Das Potential im Äquivalenzpunkt kann nach Gleichung (2.4.17) errechnet werden. Redoxtitrationen in organischen Lösungsmitteln gewinnen mehr an Bedeutung. Allerdings ist zu beachten, daß solche Lösungsmittel gegen Oxydationsmittel unbeständig sein können. Eine der bekanntesten Redoxtitrationen dieser Art ist die Wasserbestimmung nach K. FISCHER [3.2.31].

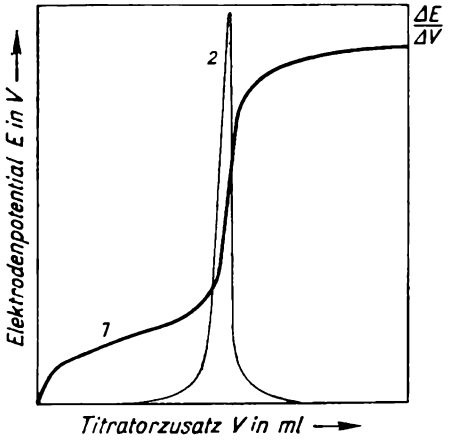


Bild 3.2.3. Potentiometrische Titrationskurve für eine Redoxtitration
$1E = f(V)$, $2\Delta E/\Delta V = f(V)$

Das Hauptanwendungsgebiet der Titrationen in wasserfreiem Medium liegt bei der Analyse von organischen Säuren und Basen im weitesten Sinne. Die Säure-Base-Titrimetrie in derartigen Medien hat erhebliche Vorteile. Das organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch kann die Löslichkeit der Analysenprobe verbessern sowie die Titration selbst schwacher Säuren oder Basen ermöglichen. Weiter-

hin wird durch die Anwendung die Analyse von Verbindungen, die mit Wasser chemisch reagieren können, möglich. Meßtechnische Schwierigkeiten ergeben sich aus dem im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen im allgemeinen höheren Innenwiderstand und dem Auftreten größerer Diffusionsspannungen [3.2.32, 3.2.33].
Der Endpunkt der Titration kann auf verschiedene Weise ermittelt werden. Gewöhnlich zeichnet man eine Kurve auf, die die gemessenen Potentialwerte als Funktion der zugesetzten Menge Titrator darstellt (Bild 3.2.3). Man erhält eine S-förmige Kurve, deren Symmetriepunkt bei symmetrischem Verlauf den Titrationsendpunkt angibt. Man kann auch die 1. Ableitung dieser Kurve ($\Delta E/\Delta V$ gegen V in ml) aufzeichnen, die im Endpunkt ein scharfes Maximum aufweist (Bild 3.2.3, Kurve 2). Die sogenannte Differentialmethode ermöglicht es, den Quotienten $\Delta E/\Delta V$ direkt zu messen [3.2.34].
F. L. HAHN und G. WEILER [3.2.35] bilden die 1. und 2. Differenz, nachdem sie die Maßlösung in gleichen kleinen Volumenschritten zugesetzt haben, und berechnen so das Äquivalenzvolumen V:

$$V = V_2 + \Delta V \frac{x_2 - x_1}{(x_2 - x_1) + (x_2 - x_3)} \tag{3.2.18}$$

Folgendes Schema soll die Bedeutung der einzelnen Symbole erläutern:

TITRATIONSWERTE

ml Titrator	E	
V_1	E_1	$x_1 = E_2 - E_1$
V_2	E_2	$x_2 = E_3 - E_2$
V_3	E_3	$x_3 = E_4 - E_3$
V_4	E_4	

Es muß gelten:

$$x_1 \leqq x_2 \geqq x_3$$
$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_3 - V_2 = V_4 - V_3$$

Diese Auswertung gilt für unovalente oder symmetrische Reaktionen. Ähnliche Betrachtungen sind auch für unsymmetrische Titrationskurven möglich [3.2.36].
Obwohl keine Linearität zwischen Meßsignal und Konzentration besteht, hat es nicht an Versuchen gefehlt, eine der linearen Titrationskurve (s. S. 63) analoge graphische Darstellung zu erhalten.
G. GRAN [3.2.37] trägt bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base die Funktion φ und bei der Titration einer starken Base mit einer starken Säure die Funktion ψ'

$$\varphi = (T_v + v)\, a_{H_3O^+} = (T_v + v)\, 10^{-pH} = (T_v + v) \cdot 10^{\frac{EF}{2{,}303RT}} \tag{3.2.19}$$

$$\varphi = (T_v + v)\, a_{OH^-} = (T_v + v)\frac{Kw}{a_{H_3O^+}} \tag{3.2.20}$$

$$\varphi' = \frac{\varphi}{Kw} = (T_v + v) \cdot 10^{pH} = (T_v + v) \cdot 10^{-\frac{EF}{2{,}303RT}} \tag{3.2.21}$$

T_v Ausgangsvolumen des Titranden
v Volumen der zugegebenen starken Base bzw. Säure

über den Titratorzusatz v auf. Durch Extrapolation von φ bzw. φ' auf 0 erhält man das gesuchte Äquivalenzvolumen. Wird eine schwache Säure oder Base titriert, so müssen die Protolysekonstanten berücksichtigt werden [3.2.38]. Auf mögliche Fehler bei der Benutzung dieser Auswertmethoden verweisen BURDEN und EULER [3.2.79].
Die Aufnahme des gesamten Potentialverlaufs während der Titration erübrigt sich bei den sogenannten Umschlagsmethoden. Dabei kombiniert man die Meßelektrode mit einer Umschlagselektrode oder schaltet eine entsprechende Spannung entgegen. Die Potentialdifferenz zur Meßelektrode verringert sich im Verlaufe der Titration immer mehr, um im Äquivalenzpunkt Null zu werden. Als Umschlagselektrode wird eine Elektrode, bestehend aus gleicher Arbeitselektrode und austitrierter Meßlösung, verwendet. Im Falle der Gegenschaltung einer Spannung ist eine genaue Kenntnis des Elektrodenpotentials am Äquivalenzpunkt notwendig.
Die genaue Kenntnis des Elektrodenpotentials im Äquivalenzpunkt und gute Potentialkonstanz der Elektroden sind ebenfalls Voraussetzungen für potentiometrische Titrationen mit Hilfe von Titrierautomaten, bei denen der Potentialwert vorher eingestellt werden muß, bei dessen Erreichen die Titration selbständig abgebrochen werden soll. Universeller anwendbar sind Geräte, bei denen die Größe der mit Zugabe des Titrators einhergehenden Potentialänderung ($\Delta E/\Delta V$) zur Steuerung verwendet wird, sogenannte Derivativ-Titrimeter [3.2.39]. Sie sind so konstruiert, daß im Maximum der Potentialänderung, also am Titrationsendpunkt, der weitere Zufluß des Titrators unterbrochen wird. Die Derivativ-Titrimeter haben den Vorteil, daß auch solche Elektrodensysteme angewendet werden können, deren Elektrodenpotential wenig reproduzierbar ist, da nur die Tatsache wesentlich ist, daß im Endpunkt der Titration ein Potentialsprung zustande kommt, nicht aber die Konstanz des Äquivalenzpunktpotentials selbst.

3.2.2. Polarographie [3.2.41]

3.2.2.1. Grundlagen

Unter Polarographie im weitesten Sinne versteht man die Aufzeichnung und Auswertung von Strom-Spannungs- bzw. Strom-Potentialkurven, die unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode als Arbeitselektrode und einer Bezugselektrode erhalten werden (Abschn. 3.1.5.). Die Kurven haben prinzipiell einen Verlauf, wie er schon im Bild 3.1.7 oder 3.1.8 dargestellt wurde, jedoch treten infolge der ständigen Tropfenneubildung an der Quecksilbertropfelektrode Stromoscillationen auf (Bild 3.2.4).

Aus der Lage der Kurve bezüglich der Potentialachse kann man auf die Art des Stoffes schließen (charakteristisch ist hierbei die Abszisse des Wendepunktes, das sogenannte Halbstufenpotential $E_{1/2}$), die Höhe der Stufe ist proportional der Konzentration [ILKOVIČ-Gleichung (3.1.36)]. Befinden sich mehrere Depolarisatoren (z. B. Kationen) gemeinsam in einer Lösung, so entstehen mehrere Stufen bei den jeweils charakteristischen Potentialwerten. Der Grenzstrom der jeweils vorhergehenden Stufe ist Grundstrom für die folgende (Bild 3.2.4). Da die *I*–*E*-Kurven die Charakteristik des Polarisationswiderstandes R_{p1} an der Arbeitselektrode darstellen sollen, bedeutet dies unter Bezugnahme auf das Ersatzschaltbild (Abschn. 3.1.4.), daß R_{p1} sehr viel größer als R_{p2} (Polarisationswiderstand der Bezugselektrode) und R_L (Elektrolytwiderstand) sehr klein [Gl. (3.1.29)] sein muß. Dadurch ergeben sich bestimmte Forderungen an Arbeitselektrode, Grundelektrolyt und Bezugselektrode.

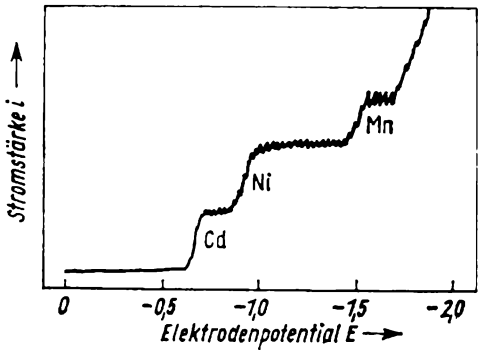


Bild 3.2.4. Polarogramm bei Anwesenheit mehrerer Depolarisatoren (»Polarographisches Spektrum«)

ARBEITSELEKTRODEN. Die Arbeitselektrode muß polarisierbar sein, die Bezugselektrode dagegen darf bei Stromfluß keine Polarisationserscheinungen zeigen. Das erreicht man dadurch, daß die Arbeitselektrode eine kleine Oberfläche besitzt, während man für die Bezugselektrode eine große Oberfläche wählt, an der eine entsprechend geringere Stromdichte herrscht (Abschn. 3.1.3.2.). Ist das Oberflächenverhältnis etwa 1 : 100, so ist ausreichend gewährleistet, daß die Bezugselektrode bei Stromfluß nicht polarisiert wird. Bis heute ist die Quecksilbertropfelektrode die meist verwendete Elektrode in der Polarographie. Sie besteht aus einer dickwandigen Glaskapillare mit einem inneren Durchmesser von etwa 0,05 bis 0,1 mm, die über einen Schlauch mit dem Quecksilbervorratsbehälter verbunden ist. Die Tropfzeit liegt gewöhnlich bei 3 bis 5 Sekunden. Die Tropfzeit und die Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers sind wichtige Kapillarkonstanten, mit deren Hilfe man die Oberfläche der Tropfelektrode berechnen kann.

Die Vorteile der Quecksilbertropfelektrode bestehen im wesentlichen darin, daß der elektrochemische Vorgang durch das regelmäßige Abtropfen des Quecksilbers immer an einer völlig reinen Oberfläche verläuft. Damit erhält man auch bei längerer Elektrolysedauer streng reproduzierbare Ergebnisse. Bei den Tropfelektroden erweist sich die SMOLERsche Elektrode als besonders günstig. Sie besteht aus einer Kapillare,

die kurz vor der Mündung um etwa 45° abgebogen ist. Mit ihr erhält man eine kürzere Tropfzeit und somit auch geringere Oszillationen in den Strom-Spannungs-Kurven. Die SMOLERsche Kapillare wird besonders bei der Untersuchung von Strom-Zeit-Abhängigkeiten am Hg-Tropfen eingesetzt, da dann bei Messungen am 2. und den folgenden Tropfen eine Verarmung der Lösung an Depolarisator in Elektrodennähe gegenüber dem ersten Tropfen nicht eintritt.

GRUNDELEKTROLYT. Die Wahl eines geeigneten Grundelektrolyten ist meist die wichtigste, nicht selten auch die schwierigste Aufgabe bei der Ausarbeitung polarographischer Bestimmungen. Der Grundelektrolyt (auch Leitsalz, Zusatz- oder indifferenter Elektrolyt genannt) hat mehrere Aufgaben zu erfüllen:

a) Er sorgt durch Herabsetzen des Widerstandes der Lösung dafür, daß der Spannungsabfall iR_L klein gehalten wird (R_L klein). Dies ist bei einer Elektrolytgesamtkonzentration von etwa 0,1 mol/l gegeben.
b) Er hat zu verhindern, daß die Depolarisatoren (Kationen oder Anionen) durch Überführung zur Elektrode gelangen. Ist die Konzentration des Grundelektrolyten 50 bis 100mal so groß wie die des Depolarisators, so ist dies gewährleistet. Seine Ionen dürfen nicht mit dem Quecksilber reagieren. Die Reduktion des Kations des Grundelektrolyten soll bei möglichst negativen Potentialen erfolgen, da durch sie der Anwendungsbereich durch den starken Endanstieg der *I–E*-Kurve (kein Grenzstrom, da Konzentration sehr hoch) begrenzt wird.
c) Organische Substanzen müssen meist in gepufferten Lösungen untersucht werden. Der Grundelektrolyt kann also zusätzlich einen Puffer enthalten oder aus ihm bestehen.
d) Sehr oft werden durch Zugabe eines geeigneten Komplexbildners, der auch selbst Grundelektrolyt sein kann, Ionen entweder maskiert oder die Halbstufenpotentiale durch Komplexbildung in gewünschter Richtung verschoben.

Als Grundelektrolyte finden häufig Verwendung: Chloride, Chlorate und Perchlorate der Alkalien und Erdalkalien, Alkalisulfate, Natrium- und Kaliumcarbonat, quartäre Ammoniumbasen und -salze und Alkalihydroxide (besonders Lithiumhydroxid). Bei Verwendung von Lithiumsalzen als Grundelektrolyt beispielsweise erstreckt sich der zur Verfügung stehende Spannungsbereich bis -2 V, bei Tetraalkylammoniumsalzen bis $-2{,}6$ V (GKE).
Als Lösungsmittel dient gewöhnlich Wasser. Bei der Untersuchung organischer Stoffe wird man aber oft zu einem organischen Lösungsmittel greifen müssen, das auch im Gemisch mit Wasser verwendet werden kann. Dazu gehören Alkohole (besonders Methanol, Ethanol, auch Propanol und einige Glycole sowie deren Derivate), des weiteren Aceton und Dioxan. Als nichtwäßrige Lösungsmittel dienen Eisessig, Acetonitril, Dimethylformamid, konz. H_2SO_4, flüssiges Ammoniak und auch geschmolzene Salze. Als geeignete Leitsalze für diese Lösungsmittel haben sich Tetraalkylammoniumsalze und einige Salze des Lithiums bewährt [3.2.40]. In dem häufig verwandten Lösungsmittelgemisch Methanol–Benzen (1 : 1) dienen als Grund-

elektrolyten 0,1 N H_2SO_4, LiCl, LiOH und $LiOCH_3$. Organische Lösungsmittel müssen besonders sorgfältig gereinigt werden, da sie häufig Verunreinigungen enthalten, die im untersuchten Bereich anodische und katodische Stufen liefern.
Wasserstoff hat am Quecksilber eine sehr hohe Überspannung (über 1 V), so daß sogar die Alkaliionen an der Tropfelektrode abgeschieden werden können. Insgesamt steht bei Verwendung von Tetraalkylammoniumsalz als Grundelektrolyt ein Spannungsbereich von $-2{,}6$ bis $+0{,}4$ V (GKE) zur Verfügung. Ab $+0{,}4$ V geht dann das Quecksilber anodisch in Lösung.

BEZUGSELEKTRODEN. Als Bezugselektroden eignen sich besonders Elektroden 2. Art (Abschn. 3.2.) wie die Kalomelelektrode, die Quecksilber(I)-sulfatelektrode und die Silberchloridelektrode. Diese Elektroden dürfen nur einen geringen Widerstand besitzen, um die Strom-Spannungskurve nicht zu verfälschen. Der Wert der polarographischen Halbstufenpotentiale wird gegen eine Bezugselektrode, meist die Kalomelelektrode, angegeben. Auch eine Quecksilberschicht am Boden des Gefäßes kann als Bezugselektrode dienen. Allerdings hängt ihr Potential von der Zusammensetzung des Grundelektrolyten ab. Ist dieser z. B. 1 M KCl-Lösung, so hat Bodenquecksilber das Potential der N-Kalomelektrode, vorausgesetzt, daß die Lösung mit Hg(I)-Ionen gesättigt ist. Füllt man Bodenquecksilber in das polarographische Gefäß, so wird die Bedingung zunächst nicht gegeben sein, d. h., das Potential des Bodenquecksilbers ändert sich so lange, bis (bei geschlossenem Stromkreis) die entsprechende Quecksilbermenge in Lösung gegangen und die Bildung von Hg_2Cl_2 auf der Oberfläche erfolgt ist. Bodenquecksilber wird deshalb hauptsächlich bei quantitativen Bestimmungen als Bezugselektrode dienen, bei denen nicht die Lage des Halbstufenpotentials, sondern nur die Höhe des Grenzstromes von Bedeutung ist.

POLAROGRAPHISCHE STRÖME. Je nachdem, ob von den Teilschritten der gesamten elektrochemischen Reaktion (Abschn. 3.1.3.2.) die Diffusion oder die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion am langsamsten abläuft, ob Adsorption eintritt oder ob ein katalytischer Vorgang vorliegt, spricht man von einem Diffusionsstrom, von kinetischen, von Adsorptions- und katalytischen Strömen. Dabei sind Übergänge möglich. Zur Unterscheidung der einzelnen Stromarten benutzt man die Abhängigkeit von der Depolarisatorkonzentration und der Behälterhöhe und untersucht den Einfluß des pH-Wertes, der Konzentration, der Pufferlösung und der Temperatur [3.2.41].

DIFFUSIONSSTROM. Ist die Diffusion der Teilchen zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so wird durch sie die Stromstärke begrenzt, und man spricht von einem Diffusionsstrom. Die Höhe des Stromes wird durch die ILKOVIČ-Gleichung [Gl. (3.1.34)] beschrieben. Sie gilt in dieser Form für den mittleren Strom. Während man nämlich z. B. mit Hilfe eines Oscillographen die wirkliche Abhängig-

keit des momentanen Stromes von der Zeit verfolgen kann, erhält man bei den gewöhnlichen polarographischen Aufnahmen den mittleren Strom, da das Galvanometer oder der Schreiber den schnellen Stromänderungen nicht folgen kann. Es werden Schwankungen um diesen mittleren Strom registriert. Bei der Ableitung der ILKOVIČ-Gleichung wurde die Krümmung des Quecksilbertropfens noch nicht berücksichtigt. Die unter Beachtung dieser Tatsache von KOUTECKÝ [3.2.43] abgeleitete Gleichung hat folgendes Aussehen:

$$I_d = 0{,}627zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C(1 + 3{,}4D^{1/2}m^{-1/3}t^{1/6}) \tag{3.2.22}$$

Die nach Gleichung (3.2.22) berechneten Werte liegen um 10% höher als die, die sich aus der einfachen ILKOVIČ-Gleichung ergeben. Die experimentell gefundenen Werte erfüllen jedoch mit größerer Genauigkeit Gl. (3.1.34). Wie sich gezeigt hat, gilt die exakte ILKOVIČ-Gleichung nur, wenn der sogenannte Verarmungseffekt ausgeschaltet ist. Man versteht darunter die Übertragung der Konzentrationspolarisation von einem Tropfen auf den anderen, d. h., wenn ein neuer Tropfen entsteht ist die Konzentration an der Oberfläche nicht die gleiche wie im Innern der Lösung. Der Tropfen wächst in eine gegenüber dem Lösungsinneren an Depolarisator verarmte Lösung hinein. Die Übertragung der Konzentrationspolarisation läßt sich durch Verwenden einer unter 45° abgewinkelten oder einer nach oben gerichteten und leicht geneigten Kapillare vermeiden. Der abfallende Tropfen nimmt die Lösung von der Kapillarenmündung fast vollständig mit. Für die weiteren Betrachtungen soll die einfache ILKOVIČ-Gleichung (3.1.34) benutzt werden, da man gewöhnlich mit senkrecht nach unten gerichteten Kapillaren arbeitet. Die nach der erweiterten Gleichung zu erwartenden höheren Ströme werden dabei durch die Übertragung der Konzentrationspolarisation kompensiert.

In der analytischen Praxis sind diese Belange zudem von untergeordneter Bedeutung, da gewöhnlich Eichverfahren angewendet werden.

Aus der ILKOVIČ-Gleichung ergibt sich ein weiteres Kriterium für einen Diffusionsstrom, nämlich seine charakteristische Abhängigkeit von der Behälterhöhe H. Die Ausflußgeschwindigkeit m ist der Höhe H des Quecksilberbehälters direkt, die Tropfzeit t ihr umgekehrt proportional:

$$m = k'H \tag{3.2.23}$$

$$t = k'' \frac{1}{H} \tag{3.2.24}$$

In die ILKOVIČ-Gleichung eingesetzt, ergibt sich

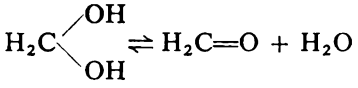
$$I_d = Km^{2/3}t^{1/6} = (k'H)^{2/3}\left(\frac{k''}{H}\right)^{1/6} \tag{3.2.25}$$

$$I_d = k\sqrt{H} \tag{3.2.26}$$

Der Diffusionsstrom ist also der Quadratwurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule direkt proportional.

KINETISCHE STRÖME. Bei den kinetischen Strömen wird der Grenzstrom durch die Geschwindigkeit einer in Elektrodenumgebung ablaufenden chemischen Reaktion bestimmt. Dabei unterscheidet man in bezug auf die Durchtrittsreaktion zwischen vorgelagerten, parallellaufenden und nachfolgenden Reaktionen. Bei der vorgelagerten Reaktion entsteht die polarographisch aktive Form aus der inaktiven, mit der sie sich in einem mobilen Gleichgewicht befindet. Im Falle der parallellaufenden Reaktion wird das Produkt der Elektrodenreaktion chemisch sehr schnell zum ursprünglichen Depolarisator regeneriert, und bei einer nachfolgenden Reaktion geht das primäre Depolarisationsprodukt in eine polarographisch weniger aktive oder inaktive Form über.

Aus dem umfangreichen Gebiet der kinetischen Ströme sei hier nur die vorgelagerte chemische Reaktion etwas näher betrachtet. Hier kann z. B. die Dehydratationsgeschwindigkeit den Strom bestimmen, es kann auch die Dissoziationsgeschwindigkeit von Komplexen oder die Geschwindigkeit sein, mit der sich Säureanionen mit Wasserstoffionen rekombinieren u. a. m. Ein Beispiel ist die polarographische Reduktion des Formaldehyds, bei der die Dehydrationsgeschwindigkeit den kinetischen Strom bestimmt. Formaldehyd liegt in wäßriger Lösung in der polarographisch inaktiven hydratisierten Form vor, die mit dem freien Aldehyd (polarographisch aktive Form) im Gleichgewicht steht:



Durch die Reduktion des freien Aldehyds zu Methanol wird das Gleichgewicht in der Umgebung der Elektrode gestört und Formaldehyd durch Dehydratation des Methylenglycols nachgebildet. Für den Analytiker ist von Bedeutung, daß auch zwischen kinetischem Strom und Konzentration eine lineare Abhängigkeit besteht: Charakteristisch für den reinen kinetischen Strom sind Unabhängigkeit von der Behälterhöhe, hoher Temperaturkoeffizient (10 bis 30% je Grad gegenüber etwa 1,5% beim Diffusionsstrom) und seine Abhängigkeit vom pH-Wert.

ADSORPTIONSSTRÖME. Adsorptionsströme treten auf, wenn der Depolarisator oder sein elektrochemisches Umwandlungsprodukt an der Tropfelektrode adsorbiert wird. Findet Adsorption der oxydierten Form statt und wird die reduzierte Form nicht adsorbiert, dann muß während des Elektrodenvorgangs zusätzlich die Adsorptionsenergie überwunden werden. Es ist also insgesamt eine größere Energie erforderlich als zur Reduktion der freien Moleküle. Auf dem Polarogramm erscheinen zwei Stufen. Die erste entspricht der Reduktion der freien Moleküle und ist durch Diffusion bestimmt, die zweite wird durch die Reduktion der adsorbierten Teilchen hervorgerufen und wächst zu einem Grenzwert, der der voll besetzten Elektrode entspricht. Liegt der umgekehrte Fall vor, daß also die reduzierte Form adsorbiert wird, so entsteht eine Adsorptionsvorstufe, da dann bei der Reduktion eine geringere Energie aufgewandt werden muß, als zur Reduktion der freien Form nötig wäre.

Nach Erreichen des Grenzwertes der Adsorptionsvorstufe erscheint bei negativeren Potentialen die Reduktionsstufe der freien Form (Bild 3.2.5).
Der Adsorptionsstrom ist der Behälterhöhe direkt proportional. Besonders charakteristisch ist die Temperaturabhängigkeit. Durch die mit steigender Temperatur steigende Desorption wird die Adsorptionsstufe kleiner und verschwindet schließlich ganz. Die Konzentrationsabhängigkeit ist nur in einem bestimmten Bereich linear.

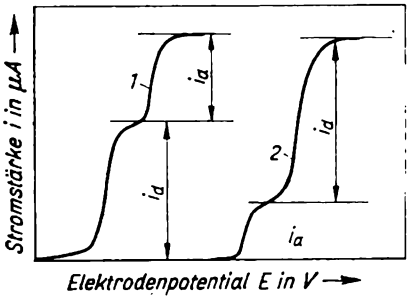


Bild 3.2.5. Polarographische Adsorptionsströme
1 Adsorptionsnachstufe
2 Adsorptionsvorstufe

KATALYTISCHE STRÖME. Die katalytischen Ströme entstehen in Gegenwart von Stoffen, die die Wasserstoffüberspannung katalytisch herabsetzen. Die Wasserstoffstufe wird dadurch zu positiveren Potentialen verschoben, je nach der Menge des katalytisch wirkenden Stoffes die gesamte Stufe oder nur ein Teil derselben. Mit steigender Katalysatorkonzentration nähern sich die katalytischen Ströme einem Grenzwert. Sie sind stark pH-abhängig und wachsen mit steigender Pufferkonzentration. Die Abhängigkeit von der Behälterhöhe und der Temperatur ist verschieden. Für analytische Zwecke muß eine Eichkurve benutzt und bei geringen Konzentrationen gearbeitet werden.

POLAROGRAPHISCHE MAXIMA. Auf polarographischen Kurven wird man sehr oft in einem bestimmten Potentialbereich die sogenannten Maxima beobachten, die eine Erhöhung des Stromes über den zu erwartenden Grenzstrom hinaus darstellen und völlig reproduzierbar sind. Ursache dafür ist eine Strömung der Lösung im elektrodennahen Raum, die zu einer Verringerung der Diffusionsschicht führt. Dadurch gelangt eine größere Depolarisatormenge zur Elektrode. Je nachdem, ob die Wirbelbildung in der Lösung durch Potentialunterschiede am Quecksilbertropfen oder durch ein schnelles Einströmen des Quecksilbers in den Tropfen hervorgerufen wird, spricht man von Maxima erster oder zweiter Art. Sie können sowohl bei katodischen als auch bei anodischen Diffusionsströmen entstehen und treten nur bei den tropfenden Elektroden auf, Maxima 1. Art allerdings auch am hängenden Tropfen. Sie erscheinen nicht an Festelektroden.
Maxima 1. Art haben die im Bild 3.2.6, Kurve 2, dargestellte charakteristische Gestalt. Der Strom beginnt am ansteigenden Teil der polarographischen Kurve steil anzuwachsen, bis der eigentliche Diffusionsstrom um ein Vielfaches überschritten

ist (die Höhe ist bei den einzelnen Depolarisatoren unterschiedlich) und fällt dann plötzlich auf die Höhe des Diffusionsstromes zurück. Bei den Maxima 1. Art unterscheidet man weiter zwischen positiven und negativen Maxima, je nachdem, ob das Maximum bei Potentialen des positiven oder des negativen Astes der Elektrokapillarkurve erscheint. Im elektrokapillaren Nullpunkt selbst werden Maxima 1. Art nicht beobachtet.
Eine Auswertung der polarographischen Kurve ist in Gegenwart der Maxima nicht möglich. Man kann sie jedoch durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe völlig unterdrücken und erhält dann den normalen Diffusionsstrom. Zur Maximadämpfung verwendet man Gelatine, hochmolekulare Säuren, Alkohole, Farbstoffe, Netzmittel, Zellulosederivate und Kolloide. Der Stoff, der als Maximadämpfer wirken soll, muß an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden, und seine Wirksamkeit erstreckt sich auch nur auf den Potentialbereich, in dem er adsorbiert vorliegt.

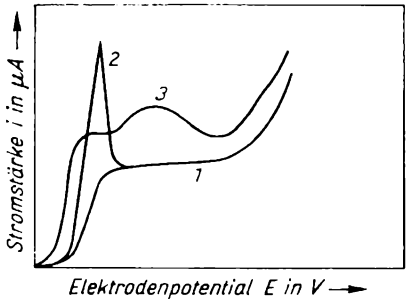


Bild 3.2.6. Polarographische Maxima
1 Polarogramm ohne Maximum,
2 Maximum 1. Art, 3 Maximum 2. Art

Maxima 2. Art (Bild 3.2.6). Durch das schnelle Ausströmen des Quecksilbers setzt sich die Oberfläche vom Scheitel zum Hals des Tropfens in Bewegung und reißt die Lösung mit. Maxima 2. Art erstrecken sich über einen größeren Potentialbereich und fallen nicht wieder auf den Grenzstrom ab. Sie sind daher in ihrer Form leicht mit einer normalen polarographischen Stufe zu verwechseln. Maxima 2. Art lassen sich durch Verringern der Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers vermeiden oder durch oberflächenaktive Stoffe unterdrücken.
Da die Höhe der Maxima mit der Konzentration eines oberflächenaktiven Stoffes sinkt, lassen sich oberflächenaktive Stoffe, die selbst einer Elektrodenreaktion nicht unterliegen, über eine Eichkurve polarographisch bestimmen. Maxima 2. Art sind dabei noch um etwa eine Zehnerpotenz empfindlicher als die 1. Art.

KAPAZITÄTSSTROM. Auch wenn kein Depolarisator in einer Grundlösung vorhanden ist, registriert man bei der Aufnahme einer Strom-Spannungskurve einen geringen Stromfluß. Dieser wird durch Aufladung der Doppelschicht der Elektrode hervorgerufen (Kapazitäts- oder Ladestrom). Er ist bei einer Quecksilbertropfelektrode größer als an einer stationären Elektrode, da jeder Tropfen neu aufgeladen werden muß. Er liegt bei 10^{-7} AV^{-1} und begrenzt das Nachweisvermögen der

Polarographie, da ab einer Depolarisatorkonzentration von etwa 10^{-5} mol l^{-1} die polarographischen Stufen so klein sind, daß sie vom Kapazitätsstrom stark deformiert und nicht mehr auswertbar sind.
Die Richtung des Kapazitätsstromes hängt davon ab, ob das angelegte Potential positiver oder negativer als das des elektrokapillaren Nullpunktes ist (Bild 3.2.7).

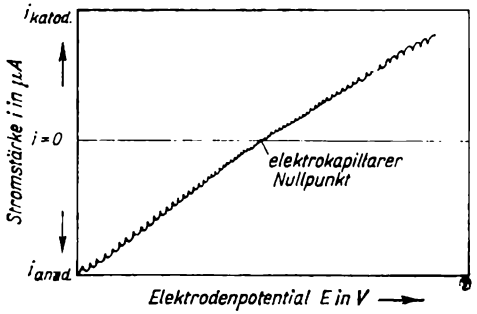


Bild 3.2.7. Kapazitätsstrom an einer Quecksilbertropfelektrode

Die unterschiedliche Neigung des anodischen und katodischen Astes resultiert aus der stärkeren Deformierbarkeit der Anionen. Dadurch nähern sie sich mehr der Elektrodenoberfläche, und die Kapazität der Doppelschicht ist größer als die im katodischen Bereich.

3.2.2.2. Meßtechnik [3.2.44]

Eine einfache polarographische Meßanordnung besteht aus einer Gleichspannungsquelle, einem Potentiometer, das innerhalb eines bestimmten Bereiches eine beliebige Spannung einzustellen gestattet, einem Galvanometer und der eigentlichen polarographischen Meßzelle mit Quecksilbertropfelektrode und Bezugselektrode, die im einfachsten Fall aus einer Quecksilberschicht am Boden des Gefäßes bestehen kann.
Bei dieser Meßanordnung wird eine polarographische Kurve punktweise aufgenommen. Kommerzielle Polarographen gestatten die automatische Aufzeichnung

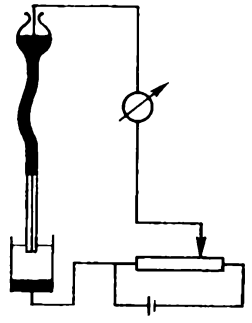


Bild 3.2.8. Prinzipielle polarographische Meßanordnung

der *I–E*-Kurven. Das Potentiometer wird von einem Synchronmotor angetrieben, dadurch ein sich änderndes Potential an die Arbeitselektrode angelegt und der fließende Strom in Abhängigkeit von diesem registriert. Die Aufzeichnung des Stromverlaufes erfolgt heute im allgemeinen nach entsprechender elektronischer Umformung mittels Kompensationsbandschreibern, nur noch selten mit Drehspulinstrumentenschreibern oder Spiegelgalvanometern und Phototrommel.
Wichtige meßtechnische Gesichtspunkte bei der Polarographie sind Verbesserung des Auflösungsvermögens und weitgehende Eliminierung des Kapazitätsstromes.

DERIVATIVPOLAROGRAPHIE. Liegen die Halbstufenpotentiale zweier benachbarter polarographischer Stufen weniger als 150 mV auseinander, so verschmelzen sie im normalen Gleichstrompolarogramm oft zu einer Stufe. Auflösung kann dann die sogenannte Derivativpolarographie bringen, bei der durch eine geeignete Schaltung di/dE gegen E registriert wird. Die Halbstufenpotentiale müssen hier nur um etwa 50 mV auseinanderliegen, um die Anwesenheit beider Depolarisatoren zu erkennen. Man erhält peakförmige Kurven, deren Maximum beim jeweiligen Halbstufenpotential liegt, da dort die Änderung des Stromes mit dem Potential am größten ist.

KAPAZITÄTSSTROMKOMPENSATION. Zur Unterdrückung des Kapazitätsstromes schaltet man ihm einen mit dem Arbeitselektrodenpotential linear ansteigenden Strom entsprechender experimentell ermittelter Größe entgegen. Eine solche Einrichtung ist an allen Polarographen vorhanden. Da aber Linearität des Kapazitätsstromes nur näherungsweise [Gl. (3.2.35)] gegeben ist, führt die Kompensation nur bedingt zur erfolgreichen Eliminierung.

TAST-POLAROGRAPHIE. Hier wird der Strom nur in einem kurzen Zeitintervall gegen Ende des Tropfenlebens registriert. In diesem Intervall ist auf Grund charakteristischer Strom–Zeit-Abhängigkeit des Diffusions- und des Kapazitätsstromes (Bild 3.2.9) das Verhältnis Diffusionsstrom zu Kapazitätsstrom wesentlich günstiger als bei der üblichen Messung des mittleren Stromes während der gesamten Lebensdauer des Tropfens.

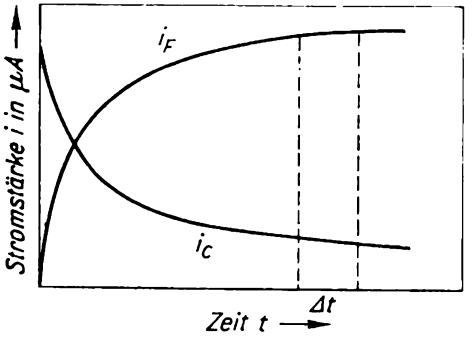


Bild 3.2.9. Zeitabhängigkeit des FARADAYschen Stromes (i_F) und des Kapazitätsstromes (i_C) im Verlauf eines Tropfenlebens
Δt Meßzeit bei Tastpolarographie

DIFFERENZ- ODER DIFFERENTIALPOLAROGRAPHIE. Sie arbeitet mit zwei Tropfelektroden, von denen eine in die Lösung eintaucht, die den Grundelektrolyten einschließlich Depolarisator enthält, während sich die andere in einer Lösung des Grundelektrolyten befindet. Durch eine entsprechende Schaltung wird nur die Differenz der Ströme in Abhängigkeit von dem an beide gleichzeitig angelegten Potential gemessen und auf diese Weise der Kapazitätsstrom ausgeschaltet. Wichtig ist hierbei jedoch, daß die Elektroden völlig synchron tropfen.

3.2.2.3. Anwendung polarographischer Messungen [3.2.45]

Der polarographischen Bestimmung ist jeder Stoff zugänglich, der sich anodisch oxydieren oder katodisch reduzieren läßt, also sowohl Ionen als auch Moleküle. In einigen Fällen lassen sich auch Stoffe bestimmen, die keine elektrochemische Reaktion an der Tropfelektrode eingehen, aber durch Ausnutzung von Adsorptionserscheinungen quantitativ erfaßt werden können. Für analytische Zwecke können Depolarisatoren im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-6} mol l^{-1} eingesetzt werden, die am häufigsten gewählte Konzentration liegt bei 10^{-3} bis 10^{-4} mol l^{-1}.
Neben dem Einsatz in der Analytik gestattet die Polarographie Untersuchungen auf dem Gebiet der chemischen und elektrochemischen Kinetik. Des weiteren können Gleichgewichte und Adsorptionsprobleme verfolgt werden. Die Polarographie wird auch zur Lösung von Strukturfragen, z. B. bei organischen und Komplexverbindungen, herangezogen. Für analytische Belange interessieren hauptsächlich zwei Gesichtspunkte hinsichtlich der Auswertung: erstens die qualitative Auswertung des Polarogramms, also die Bestimmung des Halbstufenpotentials, und zweitens die quantitative Auswertung, also die Bestimmung der Stufenhöhe.

BESTIMMUNG DES HALBSTUFENPOTENTIALS UND DER STUFENHÖHE. Die linearen Teile der polarographischen Kurve vor und nach dem Stufenanstieg werden verlängert und eine den Abstand dieser Geraden halbierende Gerade wird ermittelt. Deren Schnittpunkt mit der Kurve gibt die Lage des Halbstufenpotentials an (Bild 3.1.7). Das zugehörige Potential bezieht sich auf das Potential der verwendeten unpolarisierbaren Gegenelektrode, oft Bodenquecksilber. Für eine vergleichbare Angabe des Halbstufenpotentials muß das Potential der Gegenelektrode gegen eine definierte Bezugselektrode gemessen werden, oder man kann der zu polarographierenden Lösung Tl_2SO_4-Lösung zusetzen und das Polarogramm nochmals aufnehmen. Da das Halbstufenpotential des Thalliums, unabhängig von der Lösungszusammensetzung, $-0{,}49$ V gegen die Normal-Kalomelelektrode ist, läßt sich aus einem Vergleich das Halbstufenpotential des zu bestimmenden Stoffes gegenüber der Normal-Kalomelelektrode angeben.
Zur Ermittlung der Stufenhöhe gibt es, je nach Form der polarographischen Kurve, mehrere Möglichkeiten [3.2.44]. Am exaktesten kann sie erfolgen, indem das Polarogramm einmal nur von der Grundlösung und zum anderen von der Grundlösung

mit Depolarisator aufgenommen wird und bei einem Potential im Grenzstrombereich des Depolarisators die Stufenhöhe als Differenz zwischen Grundstrom und Depolarisatorgrenzstrom ausgemessen wird. Für Routinebestimmungen ermittelt man aber z. B. die Stufenhöhe h an einem einzigen Polarogramm, indem man im Halbstufenpotential eine Gerade parallel zur Ordinate zieht und als Stufenhöhe den Abstand der Schnittpunkte dieser Geraden mit den Verlängerungen der geradlinigen Äste der polarographischen Kurve vor und nach dem Stufenanstieg ausmißt (Bild 3.1.7).

KONZENTRATIONSBESTIMMUNGEN. Um die Diffusionskoeffizienten und andere Parameter nicht bestimmen zu müssen, errechnet man die Konzentration nicht nach der ILKOVIČ-Gleichung, sondern vergleicht die Stufe der Probe mit der Stufe einer Lösung von bekannter Konzentration. Dies kann mittels verschiedener Eichmethoden geschehen (s. S. 25).

Die Methode der Eichkurve wird für größere Serien benutzt, in denen die Konzentration relativ stark schwankt. Die Werte der Grenzströme werden graphisch gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. Die Probe muß dann bei denselben Bedingungen (Kapillare, Behälterhöhe, Temperatur) aufgenommen und der ihr entsprechende Konzentrationswert der Eichkurve entnommen werden.

Bei der Methode der Standardzugabe wird zum bekannten Volumen der Lösung des zu bestimmenden Depolarisators ein definiertes Volumen einer Lösung bekannter Konzentration gefügt. Die Kurven werden vor und nach der Zugabe registriert. Die Stufenhöhe der zu bestimmenden Probe, die das Volumen V hat, sei h; nach Zugabe von A ml der Lösung der bekannten Konzentration C sei die Stufenhöhe h'. Daraus berechnen wir die unbekannte Konzentration x nach

$$\frac{h}{h'} = \frac{x}{(xV)/(V + A) + (CA)/(V + A)} \tag{3.2.27}$$

$$x = \frac{hC}{h' + (V/A)(h' - h)} \tag{3.2.28}$$

Bei der Eichlösungsmethode werden das Polarogramm der Probe und das einer Lösung bekannter Konzentration getrennt aufgenommen, und aus dem Stufenverhältnis wird die unbekannte Konzentration berechnet. Wichtig ist für alle Eichmethoden, daß die Stufenhöhen der Probe und der Lösungen bekannter Konzentration nach der gleichen Methode bestimmt werden.

LOGARITHMISCHE ANALYSE. Die Strom-Potentialkurve kann auch im Hinblick auf die Anzahl der bei der elektrochemischen Reaktion umgesetzten Elektronen ausgewertet werden. Für eine reversible Reaktion gilt Gleichung (3.1.42). Schreiben

wir sie in der Form

$$(E - E_{1/2}) \frac{z}{0{,}059} = \lg \frac{I_d - I}{I} \tag{3.2.29}$$

so sieht man, daß bei der graphischen Darstellung von $\lg (I_d - I)/I$ gegen E eine Gerade erhalten wird, aus deren Anstieg z errechnet werden kann.
Diese Auswertung ist nur für reversible elektrochemische Reaktionen möglich. Bei einer irreversiblen Reaktion ist die so ermittelte Elektronenzahl geringer, als der wirklich umgesetzten entspricht, da die Steilheit der polarographischen Kurve auch vom Durchtrittsfaktor α abhängt (Abschn. 3.1.3.3.).

3.2.3. Voltammetrie an Festelektroden mit linear ansteigender Spannung (Peak-Voltammetrie)

Bei der Polarographie unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode wird zwar auch eine linear ansteigende Spannung an die Meßzelle gelegt. Die zeitliche Spannungsänderung ist jedoch so gering (2 V/5 bis 15 min), daß die Spannung über den jeweiligen Zeitpunkt der Strommessung als konstant angesehen werden kann. Punktweise und registrierend aufgenommene Polarogramme unterscheiden sich daher auch nicht in der Kurvenform, sondern zeigen in Verlauf und Grenzstromhöhe gleiches Verhalten.
Die nachfolgend beschriebenen Methoden arbeiten mit höheren Potentialänderungsgeschwindigkeiten und stationären Elektrodenoberflächen, so daß die angelegte Spannung und die Art ihrer Änderung die Form der Strom-Potentialkurve beeinflußt.

3.2.3.1. Grundlagen

Die Voltammetrie mit sich relativ schnell ändernder angelegter Spannung kann man prinzipiell in zwei Varianten einteilen, die sogenannten »single-sweep-« und die »multi-sweep«-Methoden [3.1.24]. Erstgenannte bestehen darin, daß die Strom-Potentialkurve nur im Verlaufe *eines* an die Meßzelle gelegten Spannungsimpulses (z. B. eines Sägezahnimpulses im Falle der hier zu erläuternden Peak-Voltammetrie) registriert, bei »multi-sweep«-Methoden dagegen während der Registrierzeit eine größere Anzahl von Spannungsimpulsen angelegt wird. In beiden Fällen sind die gebräuchlichsten Formen Sägezahn- (⩘), Dreieck- (∧) oder Rechteck- (⊓) Impulse. Entsprechend ihrer analytischen Bedeutung werden in den folgenden Abschnitten nur die »single-sweep«-Methoden mit Sägezahnimpulsen (Voltammetrie mit linear ansteigender Spannung) und mit Dreieckimpulsen (cyclische Voltammetrie) behandelt, wobei in dem zur Verfügung stehenden Rahmen auf eine mathematische Behandlung verzichtet werden muß und nur eine phänomenologische Darstellung erfolgen kann.

Nimmt man die *I–E*-Kurve einer elektrochemisch aktive Substanz enthaltenden ruhenden Grundelektrolytlösung unter Verwendung einer Fest- und einer Bezugselektrode auf, so ergibt sich ein Voltamgramm der im Bild 3.2.10 dargestellten Form.

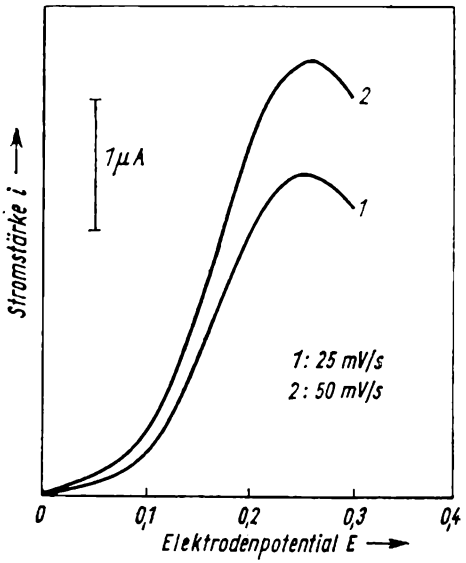


Bild 3.2.10. Peakvoltamgramme der anodischen Oxydation einer 10^{-4} M $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung an einer Platinstiftelektrode

Nach Erreichen des Reduktions- (oder Oxydations-) Potentials der in der Lösung enthaltenen elektrochemischen aktiven Komponente erfolgt ein steiler Stromanstieg bis zum Peak, hervorgerufen durch die Umladung der an der Elektrodenoberfläche befindlichen Teilchen und die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigendem Potential. In Elektrodennähe verarmt dadurch die Lösung an der reagierenden Komponente, die resultierende Diffusionsschichtdicke δ wächst immer weiter an, und dementsprechend $\left(i \sim \frac{C}{\delta}\right)$ sinkt der Strom ab. In gerührter Lösung dagegen wird die Diffusionsschichtdicke konstant gehalten und der Strom erreicht einen Grenzwert. Die Peakstromhöhe i_p ist eine konzentrationsproportionale Größe und kann analytisch genutzt werden. Durch mathematische Behandlung des Diffusionsproblems erhielten RANDLES [3.2.46] und ŠEVČIK [3.2.47] folgende Beziehung:

$$i_p = kOz^{3/2}D^{1/2}CV^{1/2} \qquad (3.2.30)$$

C Konzentration der elektrochem. aktiven Substanz
z Zahl der ausgetauschten Elektronen
O Elektrodenoberfläche
D Diffusionskoeffizient
V Geschwindigkeit der Potentialänderung
k sogenannte RANDLES-ŠEVČIK-Konstante

Der Peakstrom hängt also auch von der Größe der Potentialänderungsgeschwindigkeit ab (Bild 3.2.10). Das Voltamgramm charakterisierende stoffspezifische Größen sind das Peak-(E_p) und das Halbpeakpotential ($E_{p/2}$).
Nach MATSUDA und AYABE [3.2.48] gelten für eine reversible elektrochemische Reaktion folgende Zusammenhänge:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{0{,}057}{z} \tag{3.2.31}$$

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0{,}029}{z} \tag{3.2.32}$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} - \frac{0{,}028}{z} \tag{3.2.33}$$

wobei $E_{1/2}$ das Halbstufenpotential des betreffenden Systems an der Quecksilbertropfelektrode darstellt. Für irreversible elektrochemische Reaktionen gilt

$$E_{p/2} - E_0 = \frac{0{,}048}{\alpha z} \tag{3.2.34}$$

α Durchtrittsfaktor
z Zahl der bei der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ausgetauschten Elektronen

3.2.3.2. Meßtechnik

Zur Aufnahme von Peakvoltamgrammen können kommerzielle Gleichstrompolarographen verwendet werden. Da bei diesen die Sägezahnspannung meist über ein mechanisch angetriebenes Potentiometer geliefert wird und die Registrierung mit Kompensationsschreibern erfolgt, sind die erreichbaren Potentialänderungsgeschwindigkeiten nicht sehr groß (bis etwa 100 mV s^{-1}), für analytische Bestimmungen edoch ausreichend. Für höhere Potentialänderungsgeschwindigkeiten werden Sägezahngeneratoren zur Impulserzeugung und Oscillographen zur Registrierung eingesetzt.
Zur Durchführung der Katodenstrahlpolarographie sind speziell dafür entwickelte Polarographen (Synchronisation mit Quecksilberelektrode usw.) erforderlich.

3.2.3.3. Analytische Anwendungen

Diese Art der Voltammetrie gestattet gegenüber der klassischen Polarographie eine Steigerung des Nachweisvermögens um mindestens eine Zehnerpotenz (10^{-6} bis 10^{-7} mol/l). Ursache hierfür ist der geringere Kapazitätsstromanteil. Der Kapazitätsstrom wird allgemein durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I_c = E\frac{dC_D}{dt} + \frac{dE}{dt}\left(C_D + \frac{dC_D}{dE}E\right) \tag{3.2.35}$$

E Potential der Elektrode, bezogen auf den elektrokapillaren Nullpunkt

Der erste Summand gibt den Anteil an, der auf die Änderung der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist und bei der Polarographie mit der Quecksilbertropfelektrode den Kapazitätsstrom bestimmt. Bei Verwendung von Festelektroden (konstante Oberfläche; $dC_D/dt \rightarrow 0$) entfällt dieser. Da außerdem die Peakstromstärken mit der Potentialänderungsgeschwindigkeit anwachsen, resultiert ein relativ geringerer Kapazitätsstromanteil als bei der normalen Gleichstrompolarographie. Eine beliebige Steigerung des Nachweisvermögens durch Erhöhung der Potentialänderungsgeschwindigkeit gelingt jedoch nicht, da dann der durch dE/dt bedingte Kapazitätsstrom [Gl. (3.2.35)] zu stark ansteigt. Sind die zu bestimmenden Konzentrationen klein, muß auch die Potentialänderungsgeschwindigkeit geringer gewählt werden. Weiterhin gestattet die Methode, unter Verwendung von »inerten« Festelektroden solche anodischen elektrochemischen Reaktionen der analytischen Bestimmung zugänglich zu machen, die an der Quecksilberelektrode infolge Auflösung des Elektrodenmaterials nicht erfaßt werden können. Hervorzuheben ist auch die kurze Zeit, in der das konzentrationsproportionale Signal erhalten wird. Erwähnt sei noch, daß auch die Quecksilbertropfelektrode Anwendung finden kann, wenn dE/dt groß ist (> 500 mV/s) und der Sägezahnimpuls nur zu einem bestimmten Zeitpunkt des Tropfenlebens angelegt wird. In dieser Zeit ändert sich die Oberfläche des Quecksilbertropfens kaum und es liegt eine quasistationäre Elektrode vor. Die *I–E*-Kurve wird mittels eines Oscillographen registriert und diese spezielle Methode der Peakvoltammetrie daher Katodenstrahlpolarographie genannt.

Den genannten Vorteilen stehen, wie bei jeder Methode, auch Nachteile gegenüber. So bringt die sich nicht erneuernde Oberfläche durch Vergiftungs- und Passivierungserscheinungen Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Meßsignale, und

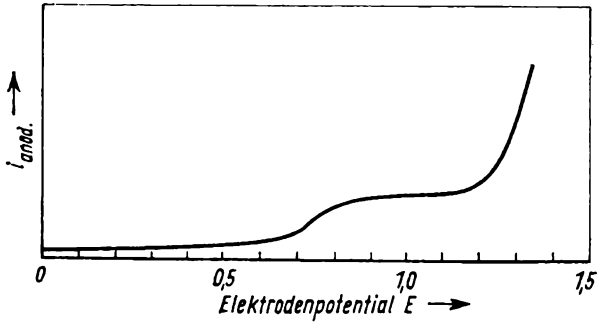


Bild 3.2.11. Voltamgramm einer Platinelektrode in 0,1 M K_2SO_4-Lösung

chemische bzw. elektrochemische Regenerierungen der Elektroden sind zwischen den einzelnen Messungen häufig erforderlich [3.2.48]. Selbst »inerte« Edelmetallelektroden aus Platin und Gold zeigen bei höheren Stromempfindlichkeiten kein peakfreies Grundelektrolytvoltamgramm, so daß diese Peaks das Nachweisvermögen für die bei diesen Potentialen elektrochemisch aktiven Komponenten beeinflussen. Das Voltamgramm einer Platinelektrode in 0,1 M K_2SO_4-Lösung, zeigt Bild 3.2.11. Von 0 bis +0,7 Volt fließt nur ein geringer Strom, der der Aufladung der elektrochemi-

schen Doppelschicht entspricht. Der Stromanstieg ab 0,7 V resultiert aus einer Belegung der Elektrode mit Sauerstoff und der Endanstieg bei +1,3 V aus der anodischen Sauerstoffentwicklung. Die quantitative Auswertung der Peakvoltamgramme kann ebenfalls erschwert sein, wenn mehrere Peaks auftreten, da der Grundstrom zur Vermessung des zweiten bzw. aller folgenden infolge Peaküberlappungen nicht einfach festzulegen ist.

3.2.4. Voltammetrie mit Dreieckspannung (cyclische Voltammetrie)

3.2.4.1. Grundlagen

Die hierbei gegenüber der vorangehend besprochenen Peakvoltammetrie mit Sägezahnspannung angelegte Dreiecksspannung liefert bei Registrierung des *I–E*-Verhaltens der Meßzelle ein sogenanntes cyclisches Voltamgramm (Bild 3.2.12), das sich aus dem Teil für den Potentialvorlauf (AB; ansteigender Ast der Dreieckspannung) und demjenigen für den Potentialrücklauf (CD; abfallender Ast) zusammensetzt.

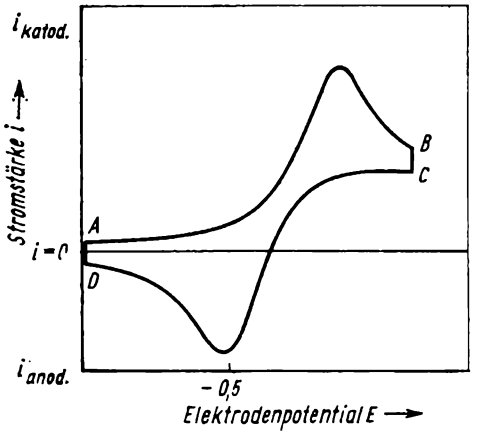


Bild 3.2.12. Cyclisches Voltamgramm einer 10^{-4} M Cd^{2+}-Lösung

Der Verlauf von A nach B entspricht im dargestellten Falle dem Peakvoltamgramm für die Reduktion des Cadmiumions und ist wie im Abschnitt 3.2.3.1. zu interpretieren. Im Punkt B hat die Spannung den Maximalwert der angelegten Dreieckspannung erreicht und fällt nun linear wieder ab, wobei sich auch die Kapazitätsstromrichtung umkehrt (BC). Anschließend wird beim Potentialrücklauf noch weiterhin Cd^{2+} reduziert, der entsprechende FARADAYsche Strom ist beim gleichen Potential jedoch kleiner als beim Potentialvorlauf, da inzwischen die Cadmiumionenkonzentration in Elektrodennähe weiter abgenommen, δ sich weiter vergrößert hat. Der nun folgende anodische Peak resultiert aus der Oxydation des beim katodischen Vorgang abgeschiedenen Cadmiums und in D ist wieder das Anfangspotential des Sägezahnimpulses erreicht.

Die Meßtechnik ist die gleiche wie für die Peak-Voltammetrie, nur daß anstelle des Sägezahngenerators ein Dreieckspannungsgenerator oder ein Gleichstrompolarograph mit Potentialvor- und Potentialrücklauf verwendet wird.

3.2.4.2. Anwendungen

Das Anwendungsgebiet der cyclischen Voltammetrie liegt weniger in Richtung quantitativer Bestimmung als vielmehr bei auch analytisch interessierenden Fragestellungen wie: auftretende Reaktionsprodukte bei der elektrochemischen Reaktion, Reversibilität der Elektrodenreaktion, Verhalten von Elektrodenoberflächen u. ä. [3.2.48].

3.2.5. Inverse Voltammetrie

3.2.5.1. Grundlagen

Mit Hilfe der Voltammetrie an Festelektroden mit linear ansteigender Spannung lassen sich noch Konzentrationen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-7} mol l^{-1} bestimmen. Eine weitere Steigerung erzielt man durch elektrolytische Anreicherung des zu bestimmenden Stoffes an einer stationären Elektrode. Nach der Anreicherung liegt der Stoff in einer bis zu 1000fach höheren Konzentration auf der Elektrodenoberfläche vor als in der ursprünglichen Lösung.
Dieses Verhältnis bezeichnen wir als Anreicherungsfaktor. Der eigentliche Bestimmungsvorgang besteht in der Ablösung des vorher abgeschiedenen Stoffes von der Elektrodenoberfläche (»stripping analysis«). Der dabei fließende Strom ist entsprechend dem Anreicherungsfaktor wesentlich größer als der ursprüngliche Spitzenstrom ohne Voranreicherung. Dem bei der Anreicherung fließenden Strom ist er entgegengerichtet, daher die Bezeichnung inverse Voltammetrie. Die registrierte Kurve entspricht also der des Potentialrücklaufes bei cyclischer Voltammetrie unter Zwischenschaltung einer »Potentialstillstandszeit« (der sogenannten Anreicherungszeit) im Punkt B des Bildes 3.2.12. Um einen regelmäßigen raschen Transport des Stoffes an die Elektrodenoberfläche zu gewährleisten, wird die Lösung während des Elektrolysevorganges gerührt, wobei die Rührgeschwindigkeit reproduzierbar gestaltet werden muß. Eine Änderung derselben beeinflußt die Spitzenströme sehr stark. Wie NEEB [3.2.49] festgestellt hat, sind bei hohen Umdrehungszahlen (ab 1500 U/min) die Spitzenströme von der Rührgeschwindigkeit unabhängig. Im allgemeinen scheidet man den Stoff bei der Voranreicherung, ausgenommen einige spezielle Verfahren [3.2.50], nicht quantitativ ab, sondern elektrolysiert nur eine gewisse Zeit. Die Größe des Auflösungsstromes steigt anfangs linear mit der Elektrolysedauer an, strebt jedoch später einem Grenzwert zu. Die theoretische Berechnung der Strom-Spannungskurven, die bei der Ablösung erhalten werden, ist recht schwierig [3.2.51, 3.2.52].

3.2.5.2. Arbeitselektroden und Meßtechnik [3.2.51]

Zur Herstellung der am häufigsten verwendeten stationären Quecksilberelektroden sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Man kann einen oder mehrere aus einer normalen Tropfelektrode fallende Tropfen an einem Platin- oder Golddraht aufhängen. Durch Auffangen des Tropfens in einem Näpfchen wird eine größere Stabilität gegenüber mechanischen Einflüssen (Rühren) erzielt. Auch an einem Platindraht elektrolytisch abgeschiedenes Quecksilber kann benutzt werden. In verschiedenen Varianten wird auch eine Elektrode verwendet, bei der das Quecksilber aus einer Kapillare tritt und nicht abfällt. Die von KEMULA konstruierte Elektrode besteht aus einer Kapillare von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser. Mit Hilfe einer in das Quecksilber tauchenden Schraubnadel wird eine definierte Quecksilbermenge herausgepreßt. Die Kapillare wird siliconiert, um ein Eindringen der Elektrolytflüssigkeit zu vermeiden. Bei Verwendung dieser sogenannten Quecksilberextrusionselektroden macht sich die Erscheinung der Rückdiffusion der abgeschiedenen Metalle bemerkbar [3.2.53]. Begünstigt durch lange Anreicherungszeiten und Verwendung kleiner Quecksilbertropfen kann das abgeschiedene Metall auch in die Quecksilberfüllung der Elektrode eindringen. Diese Kontaminierung des Quecksilbers ist mitunter sehr schwer rückgängig zu machen. Es müssen auf jeden Fall zunächst mehrere Tropfen gebildet und abgestreift werden, ehe man einen reinen Quecksilbertropfen erhält.
Zur Erreichung reproduzierbarer Ergebnisse ist es wichtig, die Anreicherungsbedingungen sehr konstant zu halten. Dazu gehören Anreicherungspotential, Anreicherungszeit, Rührgeschwindigkeit und Temperatur.
Für den Auflösungsvorgang bedient man sich neben der schon erwähnten Methode des kontinuierlich veränderlichen Potentials auch der Ablösung bei konstantem Potential und bei konstantem Strom. Neben dem konventionellen Gleichstrompolarographen werden auch Oscillographen [3.2.54] und Square-Wave-Polarographen [3.2.55, 3.2.56] eingesetzt. Eine Kombination von derivativer Pulspolarographie und inverser Voltammetrie führt bei der Bestimmung von Cadmium zu einer Nachweisgrenze von $5 \cdot 10^{-11}$ mol l^{-1} [3.2.57]. Es wurde ermittelt, daß sich die Nachweisvermögen der Verfahren derivative Pulspolarographie ohne Voranreicherung (A), Kombination von inverser Voltammetrie und Gleichstrompolarographie (B) und Kombination von inverser Voltammetrie und derivativer Pulspolarographie (C) wie 1 : 5 : 100 verhalten. Elemente deren Peakpotentiale sich um 60 mV unterscheiden, können noch deutlich getrennt werden. Für analytische Zwecke wird jedoch vorwiegend die Ablösung des angereicherten Stoffes bei kontinuierlich veränderlichem Potential durchgeführt. Als Spannungsquelle bei der Anreicherung und zum Aufzeichnen der Ablösungskurven kann man dabei jeden beliebigen Polarographen verwenden.

3.2.5.3. Analytische Anwendungen

Neben einer Reihe von Metallen, die man an einer inerten Platin- oder Goldelektrode, meist jedoch an einer stationären Quecksilberelektrode abscheiden kann,

lassen sich auch Nichtmetalle (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}) in Form von schwerlöslichen Niederschlägen auf der Elektrodenoberfläche anreichern. Man polarisiert dazu beispielsweise eine stationäre Quecksilberelektrode bei einem positiven Potential, das zur Bildung von Quecksilber(I)ionen ausreicht. Diese bilden dann mit dem in der Lösung vorhandenen Anion (z. B. Cl^-) einen schwerlöslichen Niederschlag (Hg_2Cl_2). Beim Bestimmungsvorgang verändert man das Potential nach negativen Werten, so daß eine Reduktion zu Quecksilber stattfindet. Der dabei fließende Strom ist in diesem Falle katodisch. Auf diese Weise lassen sich auch Chromat-, Molybdat-, Vanadat- und Wolframationen bis zu Konzentrationen von 10^{-7} mol l^{-1} herab bestimmen, da sie mit Quecksilber ebenfalls schwerlösliche Verbindungen bilden [3.2.58]. Tabelle 3.2.2 zeigt zusammenfassend die verschiedenen Anreicherungs- und Bestimmungsmöglichkeiten bei der inversen Voltammetrie.

Tabelle 3.2.2. Anreicherungs- und Bestimmungsmöglichkeiten bei der inversen Voltammetrie

Zu bestimmender Stoff in der Lösung	Anreicherungsvorgang	Bestimmungsvorgang
Me^+	an Metall- und Graphitelektroden $Me^+ \rightarrow [Me^0]_s$	$[Me^0]_s \rightarrow Me^+$ (anodisch)
Me^+	an Quecksilberelektrode $Me^+ \rightarrow [Me^0(Hg)]_s$	$[Me^0(Hg)]_s \rightarrow Me^+$ (anodisch)
A^-	an elektrolytisch oxydierbarer Metallelektrode (z. B. Hg, Ag) $[Me^0]_s \rightarrow Me^+$ (Oxydation) $Me^+ + A^- \rightarrow [MeA]_s$ (Bildung des schwerlöslichen Niederschlages)	$[MeA]_s \rightarrow [Me^0]_s + A^-$ (katodisch)

Weiterhin sind indirekte Verfahren möglich. Quecksilber, Platin, Silber und Gold lassen sich in Gegenwart von Sulfid indirekt bestimmen, da bei Anwesenheit dieser Metalle die Höhe des Sulfidpeaks abnimmt, entsprechend der Bildung schwerlöslicher Metallsulfide [3.2.59]. Ebenso können Verdrängungsreaktionen ausgenutzt werden, wie beispielsweise der Austausch von Blei im Bleikomplexonat durch Eisen(III). Das dem Eisen äquivalente freigesetzte Blei läßt sich auf normalem Wege inversvoltammetrisch bestimmen [3.2.60]. Cobalt und Nickel verdrängen das Cadmium aus seinen Nitriltriessigsäure- bzw. EDTE-Komplexen [3.2.61], die Seltenen Erden (z. B. Lanthan, Lutetium und Neodymium) das Zink aus seinen Diethylentriaminpentaessigsäure- und EDTA-Komplexen [3.2.62].

Das Hauptanwendungsgebiet der inversen Voltammetrie liegt in der Spurenanalyse. Die erzielten Nachweisgrenzen liegen in manchen Fällen bei 10^{-9} bis 10^{-10} mol l^{-1}. Das Verfahren wird weniger durch meßtechnische Unzulänglichkeiten begrenzt als vielmehr durch den Blindwert der Grundlösung und der verwendeten Reagenzien. Diese müssen einen hohen Reinheitsgrad aufweisen, der oftmals erst nach langwierigen Prozeduren erreicht wird.

3.2.6. Chronopotentiometrie (Voltammetrie bei konstantem Strom)

3.2.6.1. Grundlagen

Bei dieser Methode wird der Zelle, bestehend aus Arbeitselektrode und Gegenelektrode, ein konstanter Strom aufgezwungen und die Änderung des Potentials der Arbeitselektrode gegen eine Bezugselektrode in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.
Betrachtet man ein reversibles System, so wird das Potential der Arbeitselektrode durch das Verhältnis der Konzentrationen (Aktivitäten) von oxydierter und reduzierter Form auf der Elektrodenoberfläche entsprechend

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)_{x=0} \tag{3.2.36}$$

bestimmt. Fungiert die Arbeitselektrode als Katode, so bewirkt der konstante Strom eine Reduktion der oxydierten Form, das Verhältnis $(C_{Ox}/C_{Red})_{x=0}$ wird kleiner, und das Potential ändert sich mit der Zeit in negativer Richtung. Durch Diffusion gelangen weitere Ionen der oxydierten Form zur Elektrodenoberfläche. Liegt die angelegte Stromdichte jedoch über der Grenzstromdichte der Anfangskonzentrationen, so reicht die zur Elektrodenoberfläche gelangende Menge nicht zur »Absättigung« des Stromes aus, die Konzentration auf der Elektrodenoberfläche wird Null, und das Potential der Elektrode entsprechend Gleichung (3.2.36) würde minus unendlich. Der aufgezwungene Strom lädt aber die Elektrode nur bis zu einem Potential, bei dem ein neuer Reduktionsvorgang stattfinden kann, auf. Die Chronopotentiogramme haben somit prinzipiell folgendes Aussehen (Bild 3.2.13). Die Zeit vom Beginn der Elektrolyse bis zur plötzlichen starken Potentialänderung ($(C_{Ox})_{x=0} = 0$) wird als Transitionszeit τ bezeichnet. Die Quadratwurzel aus der Transitionszeit ist der Totalkonzentration proportional.
Es gilt die SANDsche Gleichung

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z F D^{1/2} C}{2i} \tag{3.2.37}$$

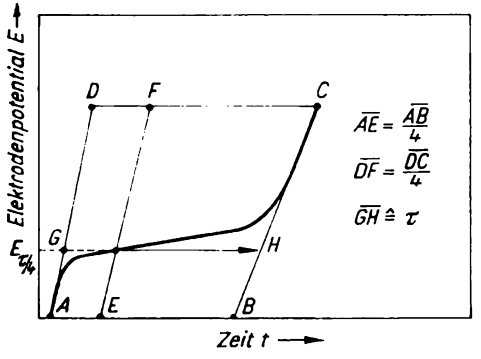


Bild 3.2.13. Chronopotentiogramm mit Darstellung der Ermittlung des Viertelstufenpotentials $E_{\tau/4}$ und der Transitionszeit τ

und bei i = const und der meist erfüllten Annahme, daß der Diffusionskoeffizient von der Konzentration unabhängig ist:

$$\tau^{1/2} = KC \tag{3.2.38}$$

Hierauf beruhen die analytischen Anwendungen der Chronopotentiometrie. Die Gleichung gilt auch für irreversible Prozesse, wenn in dem anwendbaren Potentialbereich eine Elektrodenreaktion eintreten kann.
Die Gleichung der Potential-Zeit-Kurve für einen reversiblen Prozeß unter der Bedingung, daß die Reaktionsprodukte löslich sind, lautet [3.1.8]:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \tag{3.2.39}$$

$E_{\tau/4}$, auch Viertelstufenpotential genannt, ist bei Verwendung einer Hg-Arbeitselektrode mit dem polarographischen Halbstufenpotential identisch.

3.2.6.2. Meßtechnik

Die Meßanordnung (Bild 3.2.14) besteht im einfachsten Falle aus einer stabilisierten Spannungsquelle, die in Reihe mit einem veränderlichen Hochohmwiderstand, einem Galvanometer und der Meßzelle geschaltet wird. Der Zellwiderstand ist gegenüber dem Hochohmwiderstand R vernachlässigbar klein, so daß entsprechend $I = U/R$ ein konstanter Strom fließt. Elektronische Stromregelungen werden ebenfalls angewendet [3.1.8]. Die Aufnahme der E–t-Kurve erfolgt mit einem Oscillographen oder bei längeren Transitionszeiten mit einem Schreiber geringer Trägheit.

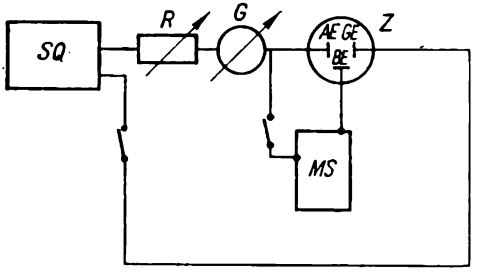


Bild 3.2.14. Chronopotentiometrische Meßanordnung
SQ stabilisierte Spannungsquelle (100 bis 300 V), G Galvanometer, Z Meßzelle, AE Arbeitselektrode, GE Gegenelektrode, BE Bezugselektrode, MS Meßverstärker mit Schreiber, R Hochohmwiderstand

Als Arbeitselektrode werden meist Quecksilber-Pool-Elektroden, die bei der Invers-Voltammetrie beschriebenen stationären Quecksilberelektroden, aber auch Platin- und Graphitelektroden verwendet [3.2.63, 3.2.64].

3.2.6.3. Anwendung der Chronopotentiometrie

Zur analytischen Bestimmung von Konzentrationen hat die Chronopotentiometrie nicht die Bedeutung wie die Polarographie erlangt, da die Verwendung der mit vielen Vorteilen ausgezeichneten Quecksilbertropfelektrode nicht oder nur mit hohem

apparativem Aufwand möglich ist. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß bei Anwesenheit mehrerer reduzierbarer oder oxydierbarer Stoffe zwar getrennte Potentialstufen entstehen, wenn die $E_{\tau/4}$-Werte sich um mehr als 100 mV unterscheiden, die Transitionszeiten für eine Komponente jedoch von der Konzentration des vor ihr umgeladenen Stoffes abhängen und beträchtlich lang werden können. Liegen z. B. 2 Stoffe vor, so gilt

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z_2 F D_2^{1/2} C_2}{2i} \tag{3.2.40}$$

ist $C_1 = C_2$, $z_1 = z_2$ und $D_1 = D_2$, so ergibt sich $\tau_2 = 3\tau_1$. Günstigere Verhältnisse werden bei Verwendung sägezahnförmiger Stromimpulse erzielt [3.2.65]. Die Chronopotentiometrie besitzt aber auch Vorteile gegenüber der Polarographie. Die Zeit einer Bestimmung kann sehr kurz (0,001 bis 30 s) gehalten werden, durch Variierung der Stromdichte können Transitionszeit und Konzentration einander angepaßt, und bei automatischer Transitionszeitmessung kann auf die Registrierung der E–t-Kurven verzichtet werden.

Der Schwerpunkt für die Chronopotentiometrie als analytische Methode liegt bei Stoffen, die sich bei positiven Potentialen anodisch oxydieren lassen, da hier Polarographie unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode infolge Auflösung des Hg nicht mehr möglich ist. Eine Zusammenfassung über die Anwendung der Chronopotentiometrie für analytische Probleme wird von DAVIS [3.2.64] gegeben. Zur graphischen Ermittlung der $E_{\tau/4}$-Werte und der Transitionszeiten aus den E–t-Kurven sei ebenfalls auf diese Literatur verwiesen [3.2.64], (Bild 3.2.13). Die Untersuchung von kinetischen Vorgängen und Adsorptionserscheinungen wird von PAUNOVIČ [3.2.66] behandelt.

3.2.7. Voltammetrische Titrationen

3.2.7.1. Potentiostatische Polarisationstitrationen (Amperometrische Titrationen)

AMPEROMETRISCHE TITRATION MIT EINER POLARISIERBAREN ELEKTRODE. Bei dieser Methode, die in der Literatur auch unter den Bezeichnungen Grenzstromtitration, polarographische und polarometrische Titration zu finden ist, wird der Stromfluß in Abhängigkeit vom Maßlösungszusatz zwischen einer unpolarisierbaren und einer polarisierbaren Elektrode gemessen. Man wählt eine anzulegende Spannung, die im Grenzstromgebiet des Titranden (Td) oder (und) des Titrators (Tr) liegt (Abschn. 3.1.5.). Je nach dem voltammetrischen Verhalten der Stoffe, die an der der Titration zugrunde liegenden chemischen Reaktion Td + Tr → R beteiligt sind, ergeben sich verschiedene Titrationskurven. Diese Zusammenhänge sind im Bild 3.2.15 dargestellt. Entsprechendes gilt bei Betrachtungen der anodischen Strom-Spannungskurven. Man erkennt, daß die häufig anzutreffende Formulierung, wie z. B. Titrand polarographisch aktiv, Titrator polarographisch inaktiv, relativ ist und diese Aussage

von der angelegten Spannung abhängt (Titrator bei E_{A1} polarographisch inaktiv, bei E_{A2} polarographisch aktiv). Die dargestellten Titrationskurven sind idealisiert. In der Praxis sind die Titrationskurven in der Nähe des Äquivalenzpunktes mehr oder weniger gekrümmt, da die Konzentration des Titranden und damit der Strom bei Zugabe eines Überschusses an Titrator noch weiter absinkt (MWG). Die experimentelle Titrationskurve geht also in die idealisierte über, wenn die Gleichgewichtskonstante der ablaufenden chemischen Reaktion gegen unendlich geht. Praktisch ermittelt man den Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt der Verlängerung der beiden geradlinigen Teile der Titrationskurve. Tritt der Fall auf, daß überhaupt keine geradlinigen Äste erhalten werden, so liegt es daran (falls die Gleichgewichtskonstante der ausgenutzten chemischen Reaktion nicht zu klein ist), daß das Volumen der zugegebenen Maßlösung (V_M) gegenüber dem Probenvolumen (V_P) zu groß ist, also ein Verdünnungsfehler auftritt, und die gemessenen Stromwerte müssen nach $i_{korr.} = i_{gemessen}((V_M + V_P)/V_P)$ korrigiert werden.

Die Meßanordnung besteht aus einer regelbaren Spannungsquelle (Akku und Potentiometer), mit der ein Galvanometer und die Meßzelle in Reihe geschaltet sind. Als Arbeitselektroden werden die Quecksilbertropfelektrode, starre oder rotierende Platin- und Graphitelektroden verwendet.

Zu beachten ist, daß die Messung an der Quecksilbertropfelektrode in ungerührter Lösung erfolgen muß, während an starren Elektroden unter Rühren gemessen wird. Die verwendete Bezugselektrode muß einen geringen Widerstand haben (keine Bezugselektroden mit Fritte oder eingeschmolzenem Asbestfaden).

Die Apparatur kann wesentlich vereinfacht werden, wenn die *I*-*E*-Kurve einer der beteiligten Komponenten schon bei 0 Volt gegen die Bezugselektrode das Grenzstromgebiet erreicht hat. Dann kann die Titration ohne äußere Spannung durchgeführt werden, d. h., die Meßzelle wird nur mit einem Galvanometer verbunden.

Die Indizierung einer maßanalytischen Bestimmung ist möglich, sobald die beteiligten Komponenten eine der im Bild 3.2.15 dargestellten Strom-Potential-Charakteristiken aufweisen. Eine ausführliche Zusammenstellung über Vorteile der amperometrischen Titration und ihre Anwendung zur Bestimmung anorganischer und organischer Stoffe wird von KONOPIK [3.2.67] gegeben.

AMPEROMETRISCHE TITRATION MIT ZWEI POLARISIERBAREN ELEKTRODEN. Die Meßanordnung entspricht der im Abschn. 3.2.7.1. schon genannten Schaltung, nur wird die Bezugselektrode durch eine zweite, meist gleichartige, polarisierbare Elektrode ersetzt. Als erster gab SALAMON [3.2.68] eine »galvanometrische Titration« genannte Methode an, wobei an zwei Platinelektroden eine Spannung von 0,1 V angelegt und bei der Titration von Chlorid mit Silbernitrat die Stromänderung verfolgt wurde. Bekannter wurde das Verfahren durch FOULK und BAWDEN [3.2.69] unter dem Namen »dead-stop-Methode«. GUZMAN und RANCANO [3.2.70] bezeichnen sie als Depolarometrie. Ursprünglich wurde nur eine sehr geringe Spannung an die Elektrode gelegt und der Endpunkt ohne Aufnahme einer Titrationskurve durch plötzlichen Stromfluß oder durch Stromlosigkeit indiziert (»Tot-Punkt«).

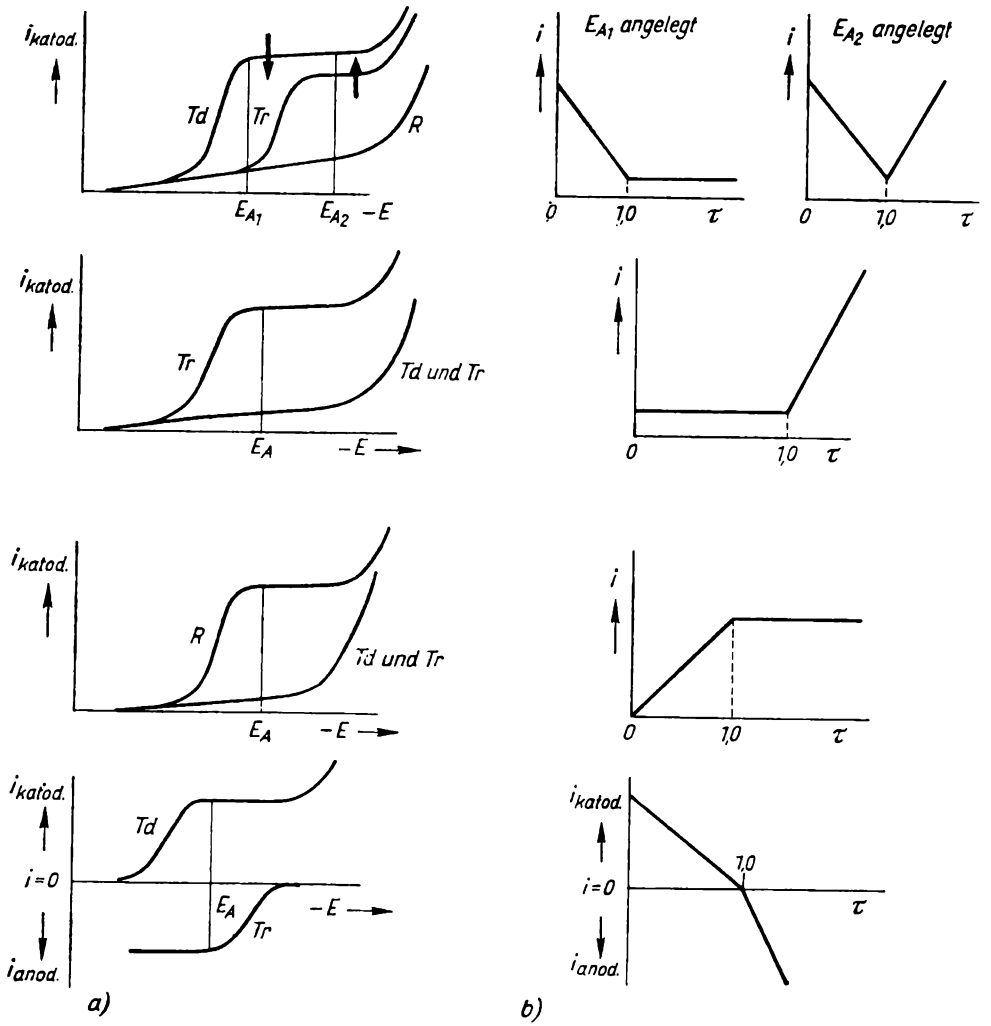


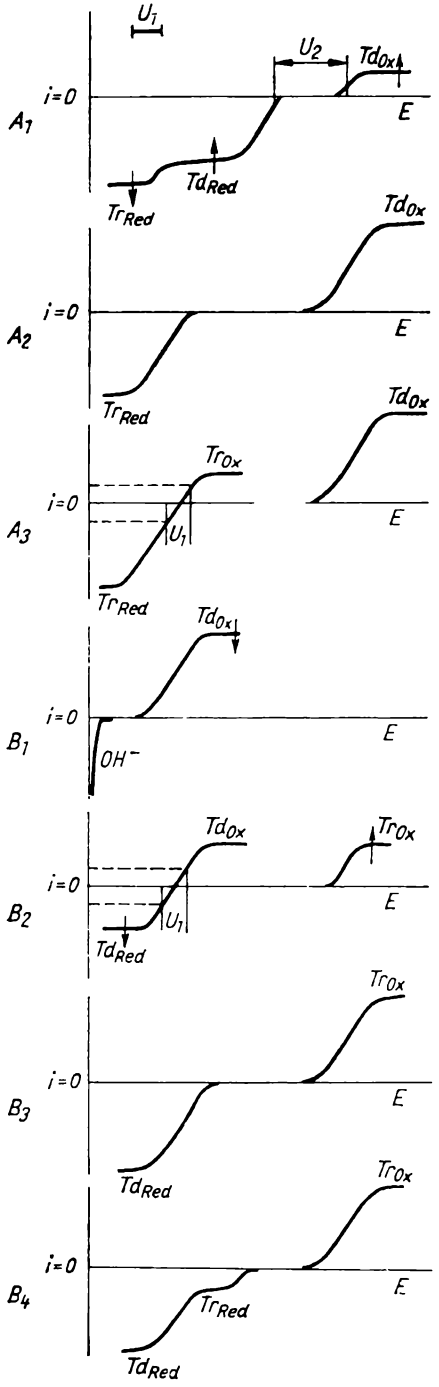
Bild 3.2.15. Zusammenhang zwischen Strom-Potentialkurven und Titrationskurven bei der amperometrischen Titration mit einer polarisierbaren Elektrode

a) *I–E*-Kurven für die einzelnen Komponenten

b) resultierende amperometrische Titrationskurve

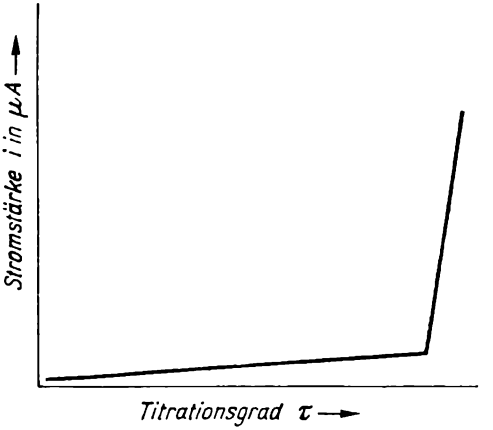
Td Titrand, R Reaktionsprodukt, Tr Titrator, τ Titrationsgrad

Zur Interpretation müssen, wie bei allen voltammetrischen Titrationen, die *I–E*-Kurven der an der Titration beteiligten Partner herangezogen werden. Bei dieser Methode ist der elektrochemische Vorgang an der zweiten Elektrode nicht mehr, wie es an der unpolarisierbaren Bezugselektrode der Fall ist, von der Lösungszusammen-



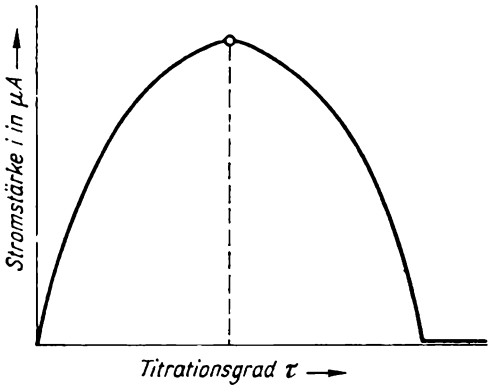
Titrationskurve 1

$Td_{Red} + Tr_{0x} \longrightarrow Td_{0x} + Tr_{Red}$



Titrationskurve 2

$Td_{0x} + Tr_{Red} \longrightarrow Td_{Red} + Tr_{0x}$



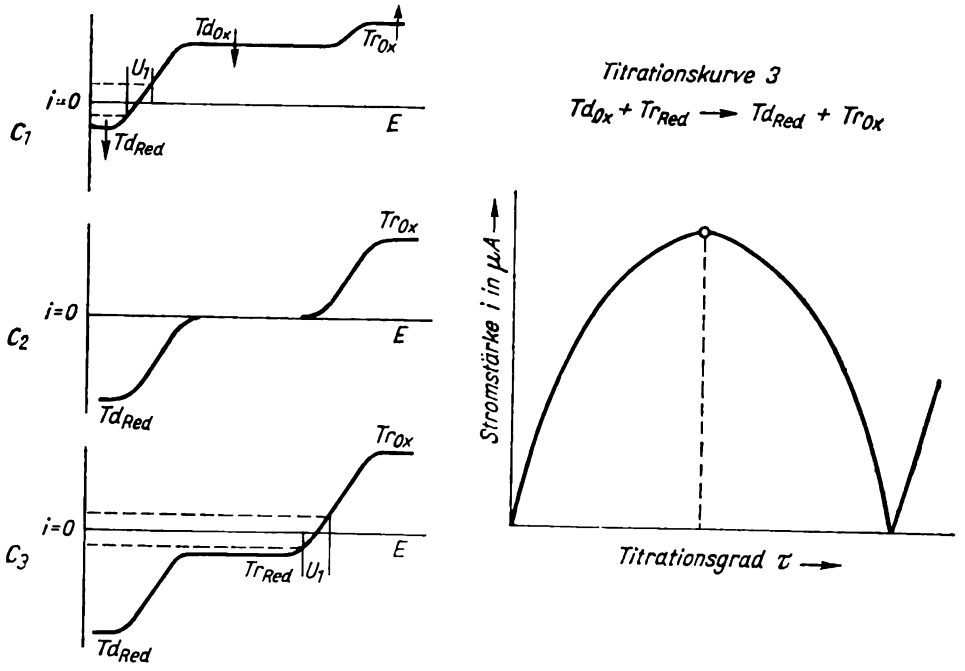


Bild 3.2.16. Zusammenhang zwischen Strom-Potentialkurven und Titrationskurven bei der amperometrischen Titration mit zwei polarisierbaren Elektroden

setzung unabhängig. Der an der Anode und an der Katode ablaufende Vorgang wird durch die in der Lösung vorhandenen Depolarisatoren bestimmt. Deshalb müssen die anodisch-katodischen Strom-Potentialkurven betrachtet werden.

Für eine an zwei Elektroden angelegte Spannung gilt wieder Gleichung (3.1.29a). Ein Stromfluß ist jedoch nur möglich, wenn jede der beiden Elektroden ein solches Potential erreicht, daß an ihnen eine elektrochemische Reaktion abläuft. Diese Betrachtungen sollen auf die Verhältnisse während einer Titration übertragen werden. Aus den sich für die einzelnen Titrationsphasen ergebenden anodisch-katodischen Strom-Potentialkurven (Bild 3.2.16) lassen sich Rückschlüsse auf den Verlauf der Titrationskurven unter Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden ziehen. Bildet der Titrator (z. B. (Tr_{Ox}) mit seiner korrespondierenden Form (Tr_{Red}) ein reversibles Redoxpaar (z. B. I_2/I^-) und der Titrand (Td_{Red}) ein irreversibles System (Td_{Red}/Td_{Ox}), so liegen bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes die reduzierte und oxydierte Form des Titranden neben der reduzierten Form des Titrators vor. Somit ergeben sich die im Bild 3.2.16 für A_1 dargestellten *I–E*-Kurven. Wird eine Spannung U_1 (= 50 mV) an die Elektroden gelegt, so ist kein Stromfluß möglich, da diese nicht ausreicht, um eine gleichzeitige Katoden- (Reduktion von Td_{Ox}) und Anodenreaktion (Oxydation von Tr_{Red} oder Td_{Red}) zu ermöglichen. Dazu wäre

mindestens die in A_1 eingezeichnete Spannung U_2 erforderlich. Im Äquivalenzpunkt ist, bei Annahme vollständiger Reaktion, die Konzentration der reduzierten Form des Titranden Null, die Konzentration der reduzierten Form des Titrators weiter gewachsen, aber ein Stromfluß aus den eben genannten Gründen ebenfalls nicht möglich (Bild 3.2.16, A_2). Sofort nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes sind oxydierte und reduzierte Form des Titrators (reversibel, A_3) anwesend und ein Stromfluß möglich, da jetzt die angelegte Spannung U_1 ausreicht, um eine gleichzeitige Anoden- und Katodenreaktion zu bewirken. Der Äquivalenzpunkt wird also durch einen plötzlich auftretenden Stromfluß indiziert oder durch Auswertung der aufgenommenen Titrationskurve 1 (Bild 3.2.16) ermittelt.

Die gleichen Interpretationen sind durchzuführen, wenn die korrespondierenden Redoxpaare des Titrators (Tr_{Red}) ein irreversibles und die des Titranden (Td_{Ox}) ein reversibles System darstellen. Die *I–E*-Kurven (B_1, B_2, B_3, B_4) und die resultierende Titrationskurve sind im Bild 3.2.16 wiedergegeben. Vor Beginn der Titration (Darstellung B_1) kann bei angelegter Spannung U_1 kein Strom fließen. Sobald etwas Titrator zugesetzt wurde, entsteht etwas reduzierte Form des Titranden, ein reversibles System (vgl. B_2) liegt vor, und es fließt ein Strom. Aus der Darstellung B_3 ergibt sich, daß im Äquivalenzpunkt kein Strom fließt und auch nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes die Spannung U_1 nicht ausreicht, um einen Stromfluß hervorzurufen. Das Erreichen eines Strommaximums bei halbem Umsatz in der hier zutreffenden Titrationskurve 2 bedarf noch einer näheren Erläuterung. Für die Größe des Stromflusses zwischen zwei Elektroden in einem Stromkreis ist nach Gleichung (3.1.29b) unter Vernachlässigung des *IR*-Abfalles der Polarisationswiderstand maßgebend. Es gilt

$$I = \frac{U}{R_p} \tag{3.2.41}$$

Der reziproke Wert des Polarisationswiderstandes wird für Potentiale in der Nähe des Schnittpunktes der *I–E*-Kurve eines reversiblen Redoxsystems mit der Nullstromachse durch die Steigung der *I–E*-Kurve bei $i = 0$, d. h. $(di/dE)_{i=0}$, charakterisiert.

Die Änderung di/dE ist im Wendepunkt der *I–E*-Kurve, d. h. beim Halbstufenpotential $E_{1/2}$, am größten. Bei 50% Titrationsumsatz ($C_{Td_{Ox}} = C_{Td_{Red}}$) liegt der Wendepunkt der anodisch-katodischen *I–E*-Kurven auf der Nullstromachse, so daß $(di/dE)_{i=0}$ ein Maximum und somit auch der Strom einen Maximalwert erreicht (Bild 3.2.17).

Diese Betrachtungen gelten für kleine angelegte Spannungen, d. h., die sich einstellenden Potentiale liegen wie oben gefordert in der Nähe des Kurvenschnittpunktes mit der Nullstromachse. Bei größeren angelegten Spannungen kann $1/R_p$ nicht mehr mit $(di/dE)_{i=0}$ identifiziert werden. Trotzdem erhält man auch Titrationskurven mit einem Strommaximum bei 50% Umsatz, da jetzt der Gesamtstrom durch den Grenzstrom des anodischen oder katodischen Teiles der *I–E*-Kurve bestimmt wird, denn man muß beachten, daß der Gesamtstrom in einem Stromkreis nicht größer sein

kann als der Strom, der an einer Elektrode maximal fließen kann, d. h., der anodische Strom an der einen Elektrode immer gleich dem katodischen Strom an der anderen Elektrode sein muß ($i_{Anode} = |i_{Katode}| = i_{gesamt}$). Damit ergibt sich ein Strommaximum, wenn anodischer und katodischer Grenzstrom gleich groß sind. Dies ist bei 50% Titrationsumsatz der Fall. Vorher bestimmt der kleinere anodische Grenzstrom, danach der jetzt kleinere katodische Grenzstrom den Gesamtstrom.

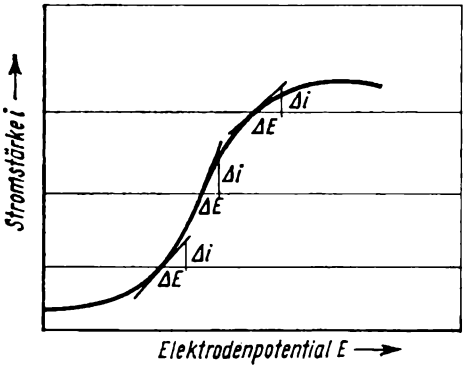


Bild 3.2.17. Zusammenhang zwischen Polarisationswiderstand und Strom-Potentialkurve

Gleichartige Überlegungen lassen leicht die Form der Titrationskurve 3 im Bild 3.2.16 einsehen, die erhalten wird, wenn die korrespondierenden Redoxpaare des Titrators und des Titranden reversible elektrochemische Reaktionen eingehen. Dann ist entsprechend C_3 im Bild 3.2.16 nach dem Äquivalenzpunkt ein Stromfluß möglich. Vor dem Äquivalenzpunkt liegen die schon im vorhergehenden Fall diskutierten Verhältnisse vor. Die hier qualitativ behandelten Zusammenhänge lassen sich auch mathematisch quantitativ erfassen. Dazu muß aber auf spezielle Literatur verwiesen werden [3.1.8, 3.2.71].

Aus den bisherigen Betrachtungen erkennt man, daß auch die Indizierung einer Titration mit dieser Methode möglich ist, wenn, im Gegensatz zu früheren Annahmen, Titrand- und Titratorsysteme irreversibel sind. Die anzulegende Spannung muß nur entsprechend den Strom-Potentialkurven ausgewählt sein und kann je nach Irreversibilität mehrere hundert Millivolt betragen [3.2.72].

Die amperometrische Titration mit zwei polarisierbaren Elektroden, die nur bei kleinerer angelegter Spannung (etwa 10 mV) und ohne Aufnahme einer Titrationskurve als dead-stop-Titration bezeichnet werden sollte, hat mehrere Vorteile. Sie verlangt nur einen geringen apparativen Aufwand. Durch Verwendung von 2 polarisierbaren Elektroden entfällt die für die Bezugselektrode erforderliche Elektrolytbrücke, wodurch sie auch für Titrationen in nichtwäßrigen Systemen gut geeignet ist. Bei reversiblen Systemen verarmt die Lösung durch die ablaufende elektrochemische Reaktion nicht an dem zu bestimmenden Stoff, da die an der Katode reduzierte Menge wieder durch Oxydation an der Anode entsteht. Dies hat vor allem bei der Bestimmung geringer Gehalte Bedeutung. Als Elektroden werden Festelektroden,

meist Platinelektroden, verwendet und die zu titrierenden Lösungen gleichmäßig gerührt oder auch rotierende Festelektroden eingesetzt.

3.2.7.2. Galvanostatische Polarisationstitrationen

Die Methode nutzt ebenfalls den funktionellen Zusammenhang zwischen Strom, Spannung und Konzentration aus, indem der Zelle ein konstanter Strom aufgezwungen und die sich zwischen den beiden Elektroden der Meßzelle einstellende Potentialdifferenz in Abhängigkeit vom Maßlösungszusatz gemessen wird. Sie kann unter Verwendung einer oder zwei polarisierbarer Elektroden durchgeführt werden. Die Bezeichnung dieser Methode in der Literatur erfolgt recht unterschiedlich. Am verwirrendsten scheint der Ausdruck Voltametrie [3.1.7] zu sein, da hier, abgesehen von der Schreibweise, eine Verwechslung mit dem Oberbegriff Voltammetrie möglich ist. Häufig wird sie auch als Polarisations-Spannungs-Titration [3.2.73] bezeichnet, vor allem bei Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden. REILLEY, COOKE und FURMAN [3.2.74] nennen sie derivativ polarographische Titrationen, auch differential polarographische Titration. TEGZE [3.2.75] gebraucht den Namen polaropotentiometrische Titration und WALISCH [3.2.76] zählt sie zur Polarovoltrie. Die auch hier verwendete Bezeichnung potentiometrische Titration bei konstantem Strom setzt sich jedoch immer mehr durch.

POTENTIOMETRISCHE TITRATION BEI KONSTANTEM STROM MIT EINER POLARISIERBAREN ELEKTRODE. Die Meßanordnung besteht wie bei der Chronopotentiometrie (Abschn. 3.2.6.) aus stabilisierter Spannungsquelle, Hochohmwiderstand, Galvanometer und Meßzelle. Mit einem Meßverstärker oder Röhrenvoltmeter wird die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden gemessen. Die Indizierung und der Titrationskurvenverlauf lassen sich am besten wieder mittels Strom-Potentialkurven erläutern. Da eine Bezugselektrode verwendet wird, interessieren nur (Abschn. 3.2.7.1.) die katodischen oder anodischen *I–E*-Kurven, je nachdem, ob die polarisierbare Elektrode Katode oder Anode ist.

Im Bild 3.2.18 sind prinzipielle *I–E*-Kurven eines Titranden dargestellt. Der Titrator reagiert nicht an der Arbeitselektrode. C_0 entspricht der *I–E*-Kurve für die Konzentration des Titranden vor Beginn der Titration, C_1, C_2... den Konzentrationen nach bestimmten Maßlösungszusätzen. Wurde ein Strom der Größe i_c angelegt, so mißt man (Bild 3.2.18) nach den jeweiligen Titratorzusätzen die Potentiale *A*, *B*, *C* und nach dem C_3 entsprechenden Zusatz ein Potential *D*. Es tritt also ein beträchtlicher Potentialsprung von *C* nach *D* auf. Bei weiteren Titratorzusätzen ändert sich das Potential nur noch unwesentlich, und man erhält eine Titrationskurve wie im Bild 3.2.18. Wie man sieht, ist dieser Potentialsprung nicht mit dem Äquivalenzpunkt identisch, denn er setzt schon ein, wenn noch eine Titrandkonzentration vorhanden ist, deren entsprechender Grenzstrom gleich oder kleiner i_c ist. Die Depolarisatorkonzentration langt dann nicht mehr zur »Absättigung« (Abschn. 3.2.6.)

des aufgezwungenen Stromes aus, und deshalb muß noch eine andere elektrochemische Reaktion (H_2-Entwicklung, Abscheidung des Kations des Grundelektrolyten) einsetzen, der z. B. ein Potential von *D* entspricht. Somit ist diese Methode mit einem systematischen Titrationsfehler behaftet. Er wird um so größer, je größer der konstant angelegte Strom ist. Soll der Fehler höchstens 1 % betragen, bedeutet dies,

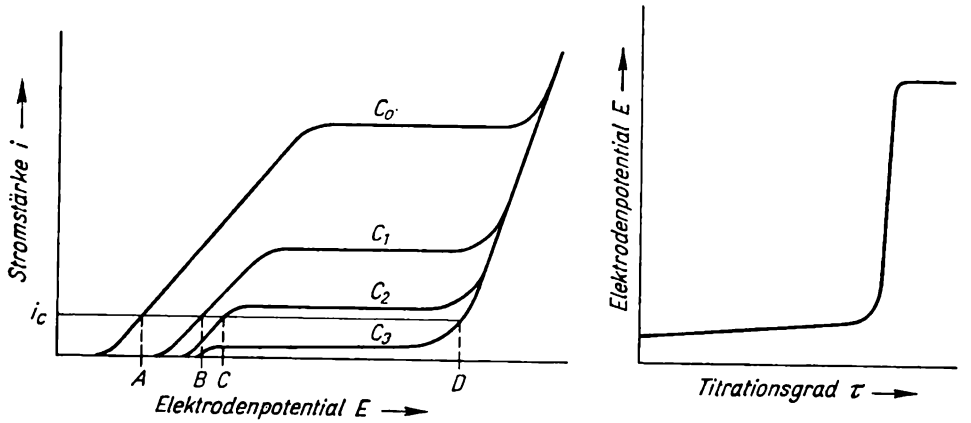
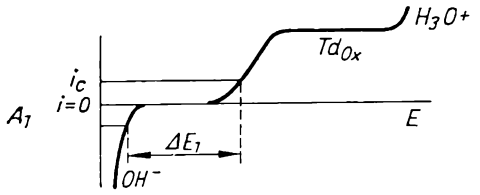
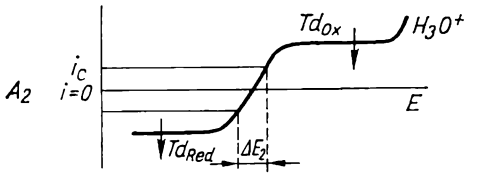


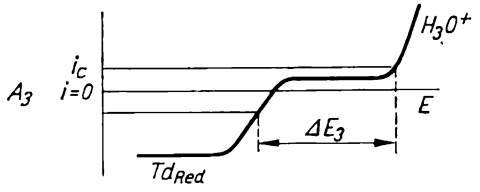
Bild 3.2.18. Zusammenhang zwischen Strom-Potentialkurven und Titrationskurven bei der potentiometrischen Titration mit konstantem Strom und einer polarisierbaren Elektrode

daß der Potentialsprung nach 99% Umsatz einsetzen darf. Da nach obigen Betrachtungen der Sprung eintritt, wenn i_c gleich dem der noch vorhandenen Titrandkonzentration entsprechenden Grenzstrom oder etwas kleiner ist, muß in diesem Fall i_c gleich 1/100 (Verdünnung im Laufe der Titration vernachlässigt) des Grenzstromes vor Beginn der Titration sein; bei 0,1% Titrationsfehler entsprechend 1/1000 usw. Wählt man den anzulegenden Strom dementsprechend, so kann die Methode gegenüber der klassischen potentiometrischen Titration einige Vorteile haben. Systeme, bei denen sich unter den Bedingungen der normalen potentiometrischen Titration das Potential nur sehr langsam oder gar nicht einstellt, erteilen durch den aufgezwungenen Strom der Elektrode sehr schnell ein definiertes Potential. Die Sprünge sind meist weitaus größer als die bei der Nullstrompotentiometrie. Dies ist bei der Verwendung von Titrierautomaten von Bedeutung.
Als Arbeitselektroden werden Quecksilbertropfelektroden in ungerührter oder Festelektroden in gerührter Lösung verwendet.

POTENTIOMETRISCHE TITRATION BEI KONSTANTEM STROM MIT ZWEI POLARISIERBAREN ELEKTRODEN. Die Meßanordnung entspricht der vorangehend dargestellten, nur ist die Bezugselektrode auch durch eine polarisierbare Elektrode ersetzt. Da jetzt an beiden Elektroden, Anode und Katode, der elektrochemische Vorgang von der Lösungszusammensetzung abhängt, liefert die Interpretation der

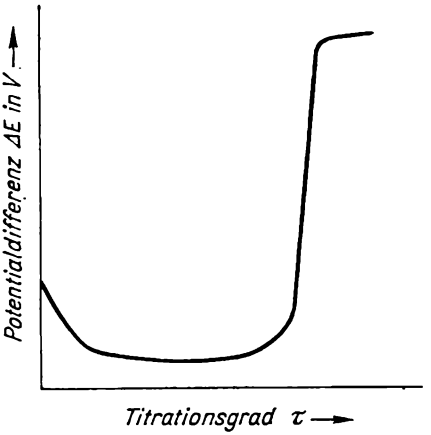


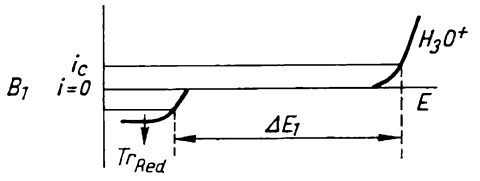


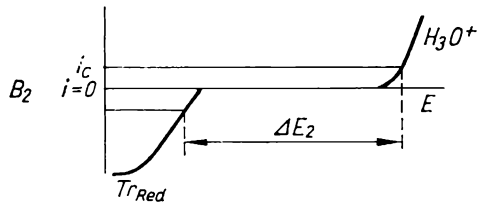


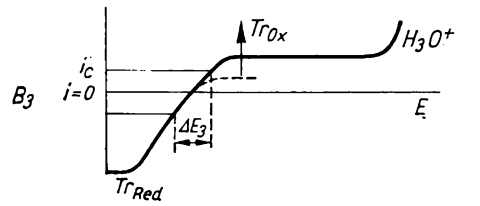
Titrationskurve 1

$Td_{Ox} + Tr_{Red} \longrightarrow Td_{Red} + Tr_{Ox}$



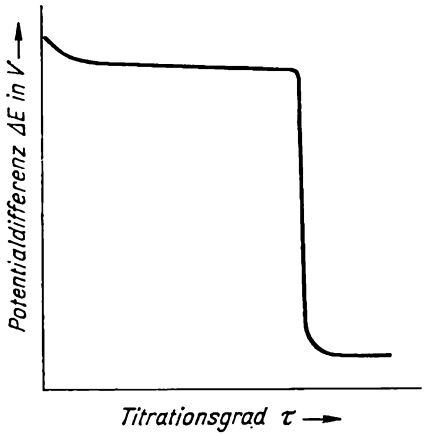






Titrationskurve 2

$Td_{Red} + Tr_{Ox} \longrightarrow Td_{Ox} + Tr_{Red}$



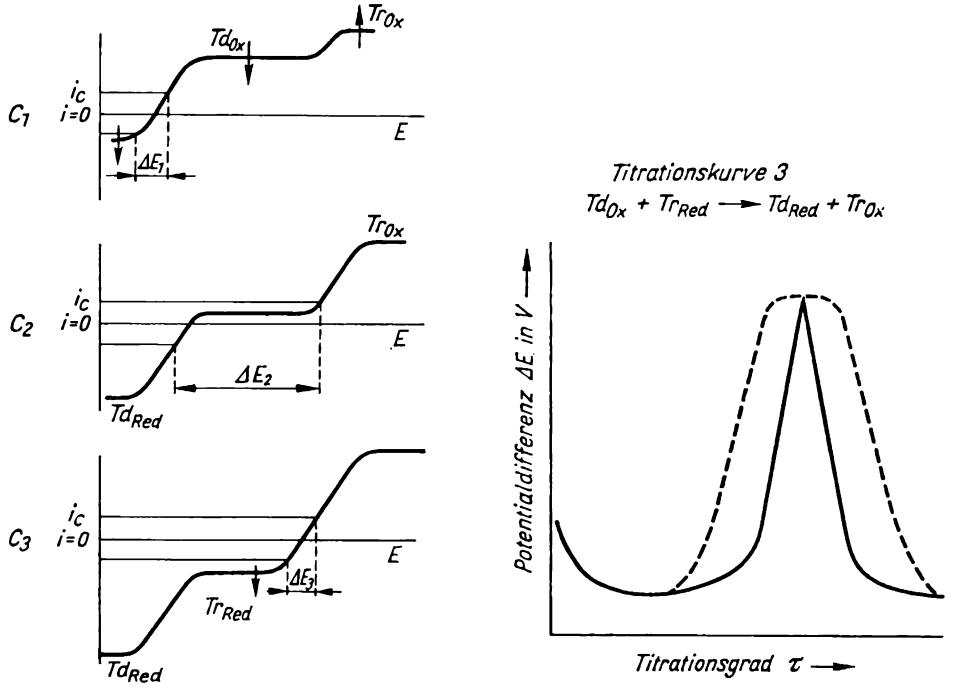


Bild 3.2.19. Zusammenhang zwischen Strom-Potentialkurven und Titrationskurven bei der potentiometrischen Titration mit konstantem Strom und zwei polarisierbaren Elektroden

anodisch-katodischen Strom-Potentialkurven der an der Titration beteiligten Reaktanten Aussagen über den Verlauf der Titrationskurven. Durch den aufgezwungenen Strom muß eine elektrochemische Reaktion an den Elektroden ablaufen. An Hand der *I–E*-Kurven ist festzustellen, welche abläuft, welchem Potential sie entspricht und welche Potentialdifferenz folglich zwischen den Elektroden gemessen werden wird. Wir wollen diese Betrachtungen zuerst für den Fall anstellen, daß die korrespondierenden Redoxpaare des Titranden ein reversibles System bilden und der Titrator nicht elektrochemisch reagiert. Vor Beginn der Titration liegt nur oxydierte Form des Titranden (Td_{Ox}) vor. Als eine durch den angelegten Strom der Größe i_c erzwungene katodische Reaktion ist die Reduktion von Td_{Ox} möglich, als anodische Reaktion in der vorliegenden, wäßrigen Lösung nur die Entwicklung von Sauerstoff (Platinelektrode). Die entsprechenden Potentiale und die daraus resultierende Potentialdifferenz ΔE_1 sind den *I–E*-Kurven zu entnehmen (Bild 3.2.19, A_1). Nach Maßlösungszusatz liegen beide Paare des reversiblen Systems vor, Td_{Ox} wird katodisch reduziert, Td_{Red} anodisch oxydiert, und die zu messende Potentialdifferenz ist ΔE_2 (Bild 3.2.19, A_2). Ist der katodische Grenzstrom von Td_{Ox} infolge weiteren Maßlösungszusatzes unter die Größe von i_c abgesunken, ändert sich das Katodenpotential

auf den für die nun ablaufende Reaktion (Reduktion von H_3O^+) zutreffenden Potentialwert, und ΔE_3 wird gemessen, die sich auch bei weiterem Titratorzusatz nicht ändert. Es tritt also wieder ein plötzlicher Potentialsprung auf und ebenfalls ein Titrierfehler (Bild 3.2.19, A_3), da der Sprung einsetzt, bevor der katodische Grenzstrom Null (entsprechend 100% Umsatz) geworden ist. (Die häufig anzutreffende Behauptung, unter Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden für die potentiometrische Titration bei konstantem Strom sei der Titrierfehler eliminiert, ist also unrichtig. Sie trifft nur für den Fall zu, daß die korrespondierenden Formen von Titrand und Titrator reversible Redoxpaare sind.) Die für die eben diskutierten Verhältnisse geltende Titrationskurve 1 (Bild 3.2.19) besitzt bei halbem Umsatz ein Minimum. Der Grund hierfür ist der gleiche wie für das bei der amperometrischen Titration mit 2 polarisierbaren Elektroden auftretende Maximum. Die Steigung der *I–E*-Kurve ist bei halbem Umsatz am größten. Das bedeutet bei konstanter angelegter Spannung maximalen Stromfluß und umgekehrt bei konstantem Strom minimale Potentialdifferenz.

Für den Fall, daß die korrespondierenden Redoxpaare des Titrators eine reversible elektrochemische Reaktion eingehen, der Titrand voltammetrisch inaktiv ist, gelten die *I–E*-Kurven B_1, B_2 und B_3 im Bild 3.2.19. Vor dem Äquivalenzpunkt liegen oxydierte und reduzierte Form des Titranden (beide inaktiv) und reduzierte Form des Titrators vor. Damit ergeben sich als Katodenreaktion Wasserstoffentwicklung und als Anodenreaktion Oxydation von Tr_{Red} und ΔE_1 als Differenz der Elektrodenpotentiale. Im Äquivalenzpunkt laufen noch (Bild 3.2.19, B_2) die gleichen Elektrodenreaktionen ab, und erst nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes, wenn der Grenzstrom für Tr_{Ox} die Größe des angelegten Stromes i_c (entspricht Titrierfehler) erreicht hat, fällt die Potentialdifferenz auf ΔE_3 ab. Insgesamt erhält man die Titrationskurve 2.

Verhalten sich die korrespondierenden Redoxpaare des Titranden und des Titrators reversibel, so ergibt sich die zu erwartende Titrationskurve aus den *I–E*-Kurven C_1, C_2, C_3 im Bild 3.2.19. Vor dem Äquivalenzpunkt liegen Td_{Ox} und Td_{Red} (reversibel) vor, und ΔE_1 ist klein (C_1). Bei 100%igem Umsatz (Bild 3.2.19, C_2) liegen nur noch Td_{Red} und Tr_{Ox} vor, die die Anoden- bzw. Katodenreaktion eingehen können, und es resultiert die größere Potentialdifferenz ΔE_2. ΔE_2 tritt allerdings schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes auf, nämlich dann, wenn der Grenzstrom für Td_{Ox} kleiner als der konstante angelegte Strom i_c geworden ist. Liegt nach dem Äquivalenzpunkt das reversible System Tr_{Ox}/Tr_{Red} (Bild 3.2.19, C_3) vor, fällt die Potentialdifferenz wieder auf ΔE_3. Allerdings geschieht dies nicht sofort nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes, sondern erst dann, wenn der Grenzstrom für Tr_{Red} (entspricht Titratorüberschuß) größer als i_c geworden ist. Da die Potentialdifferenzzunahme ΔE_2 also schon vor dem eigentlichen Äquivalenzpunkt, die Potentialdifferenzabnahme ΔE_3 aber erst nach dem wahren Äquivalenzpunkt eintritt, weist die entsprechende Titrationskurve 3 in dessen Umgebung ein Plateau (bei sehr kleinem i_c im Äquivalenzpunkt eine Spitze) auf. Wird die Plateaumitte bzw. Spitze der Titrationskurve mit dem Äquivalenzpunkt identifiziert, so ist in diesem speziellen

Fall der Titrationsfehler eliminiert. Die Methode unter Verwendung zweier polarisierbarer Elektroden hat die gleichen Vorteile wie diejenige mit einer polarisierbaren Elektrode und ist außerdem auf Grund des Wegfalles der Bezugselektrode (Elektrolytbrücke) gut für nichtwäßrige Systeme geeignet.
Am Ende der Besprechung voltammetrischer Titrationen sei nochmals darauf hingewiesen, daß zur Entwicklung einer solchen Titration zuerst die Strom-Potential-kurven der beteiligten Reaktanten mit dem zu verwendenden Elektrodensystem aufzunehmen und daraus die optimalen Titrationsbedingungen an Hand der beschriebenen Interpretationen zu ermitteln sind. Zur mathematischen Behandlung der voltammetrischen Titrationen muß auf die Literatur [3.1.8, 3.2.77, 3.2.78] verwiesen werden.

3.3. Elektrogravimetrische und coulometrische Methoden

3.3.1. Elektrogravimetrie

3.3.1.1. Grundlagen

Wird bei einer elektrochemischen Reaktion aus einem an ihr beteiligten Ion an der Elektrode ein fest haftender, schwer löslicher Stoff gebildet, so kann man diesen Vorgang auch folgendermaßen analytisch ausnutzen. Läuft die gewünschte elektrochemische Reaktion so lange ab, bis das zu bestimmende Ion dadurch bis auf eine Konzentration von mindestens 10^{-6} mol l^{-1} aus der Lösung entfernt wurde, läßt sich aus der auf der Elektrode abgeschiedenen Masse (Differenzwägung der Elektrode vor und nach der Elektrolyse) des schwer löslichen Stoffes die enthaltene Menge des betreffenden Ions ermitteln. Diese Methode wird als Elektrogravimetrie bezeichnet. Voraussetzung ist ebenfalls, wie bei anderen gravimetrischen Bestimmungen, daß der abgeschiedene Stoff definierte Zusammensetzung hat und keine Einschlüsse enthält. Grundlagen zur Abschätzung der für die Elektrolyse erforderlichen Spannung sind wieder Gleichung (3.1.29a) und die Strom-Spannungskurven (Abschn. 3.1.5.). Dies soll am Beispiel der elektrogravimetrischen Silberbestimmung näher erläutert werden. Besteht die Elektrolysezelle, wie es bei den meisten elektrogravimetrischen Bestimmungen der Fall ist, aus zwei Platinelektroden (Platinnetzelektrode als Katode, Platinspiralelektrode als Anode) und besteht die zu elektrolysierende Lösung z. B. aus Silbersulfat und Schwefelsäure, so kann bei Stromfluß an der Katode metallisches Silber abgeschieden und an der Anode Sauerstoff entwickelt werden. Das Potential, bei dem Wasser oxydiert wird ($2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4\,e$), ergibt sich nach der NERNSTschen Gleichung zu

$$E = E^{\ominus} + 0{,}059 \lg C_{H^+}$$

$$E = +1{,}23 - 0{,}059\,\mathrm{pH}$$

Da jedoch Sauerstoff an Platin eine Überspannung aufweist, die Sauerstoffentwicklung also erst bei positiveren Potentialen erfolgt, gilt

$$E = +1{,}23 - 0{,}059\,\mathrm{pH} + \eta$$

Bei einem pH-Wert von Null und der für die bei elektrogravimetrischen Bestimmungen gebräuchlichen Stromdichte auftretenden Überspannung von +0,47 V erfolgt die Sauerstoffentwicklung somit bei einem Potential von +1,7 V, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.
Für das Potential, bei dem die Silberionen reduziert werden, ergibt sich entsprechend (nachdem die Pt-Elektrode mit Silber bedeckt ist)

$$E = E^{\ominus} + 0{,}059\,\lg C_{Ag^+} + \eta$$

bzw., da Überspannungen bei Metallabscheidungen meist recht gering sind

$$E = +0{,}8 + 0{,}059\,\lg C_{Ag^+}$$

Für C_{Ag^+} müssen 10^{-6} mol l^{-1} eingesetzt werden, da die Silberionenkonzentration bis auf diesen Wert absinken soll, also erst dann das Gleichgewichtspotential, bei dem kein Umsatz mehr erfolgt, erreicht sein darf. Damit wird

$$E = +0{,}8 + 0{,}059\,\lg 10^{-6} = +0{,}45\ \mathrm{V}$$

Als erforderliche Elektrolysespannung U ergibt sich somit entsprechend Gl. (3.1.29a)

$$U = +1{,}7 - 0{,}45 + IR_L$$

$$U = 1{,}25\ \mathrm{V}$$

(bei Vernachlässigung des Spannungsabfalles im Elektrolyten)

Die für die Abscheidung des Stoffes mindestens benötigte Elektrizitätsmenge ergibt sich aus den FARADAYschen Gesetzen. Diese besagen, daß erstens die abgeschiedenen Stoffmengen der durch einen Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge proportional sind, und zweitens, daß bei einer Elektrolyse verschiedener Stoffe gleiche Elektrizitätsmengen äquivalente Stoffmengen abscheiden. Dabei werden für 1 Mol Äquivalente eines Stoffes 96493 Amperesekunden (≙ 1 FARADAY) benötigt.

EINFLUSS DER STROMDICHTE, DER TEMPERATUR UND DES RÜHRENS AUF DEN VERLAUF DER ELEKTROLYSE. Die Stromdichte bestimmt die Dauer der Elektrolyse. Sie kann jedoch nicht beliebig gewählt werden, da

a) die Stromdichte die Keimbildungsgeschwindigkeit und somit die Struktur und Haftfestigkeit der Niederschläge beeinflußt; mittlere Stromdichten geben gut haftende Abscheidungsprodukte;
b) hohe Stromdichten auch große Konzentrationspolarisation hervorrufen und dadurch das betreffende Ion erst bei Potentialen abgeschieden werden kann, bei denen schon H_3O^+ reduziert wird. Die auftretende Wasserstoffentwicklung führt dann ebenfalls zu schlecht haftenden Überzügen.

Durch Temperaturerhöhung und Rühren und den damit verbundenen rascheren Transport der reagierenden Ionen zur Elektrode können die Konzentrationspolarisation herabgesetzt und die Zeitdauer der Elektrolyse verkürzt werden.

3.3.1.2. Elektrolytische Trennung

Unterscheiden sich die Potentiale zweier Ionen, bei denen sie zum Metall reduziert werden, genügend voneinander, so können sie durch Wahl entsprechender Elektrolysenspannungen nacheinander abgeschieden werden. Im Bild 3.3.1 sind erforderliche Elektrolysespannungen in Abhängigkeit von Art und Konzentration einiger Ionen schematisch dargestellt. Liegen z. B. Ag^+ und Cu^{2+} vor Beginn einer Elektrolyse in Konzentrationen von je 10^{-2} mol l^{-1} vor, so erkennt man, daß bei einer Spannung U_1 die Abscheidung des Silbers beginnt und bei U_2 C_{Ag^+} auf 10^{-6} mol l^{-1} abgesunken ist. Die Reduktion der Cu^{2+}-Ionen beginnt erst bei einer Spannung U_3. Die Trennung beider Stoffe ist also möglich.

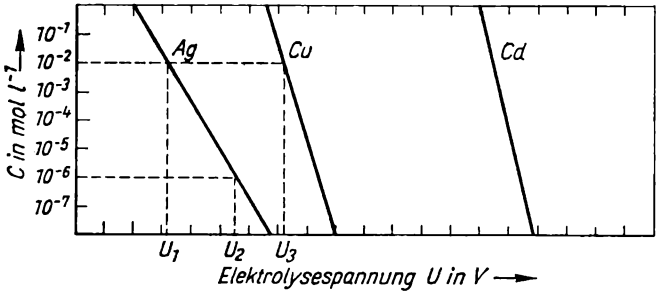


Bild 3.3.1. Abhängigkeit der Elektrolysespannung von der Konzentration der abzuscheidenden Ionen

3.3.1.3. Elektrogravimetrische Bestimmung bei kontrolliertem Potential

Einfache elektrogravimetrische Bestimmungen führt man durch, indem die Elektrolysezelle an eine Gleichspannungsquelle (Akku und Potentiometer) angeschlossen und eine bestimmte Spannung bzw. Stromstärke eingeregelt wird. Spannungsabfall im Elektrolyten und stromdichteabhängige anodische Überspannung bewirken aber, daß von der Elektrolysespannung nicht eindeutig auf das für den Ablauf der gewünschten elektrochemischen Reaktion eigentlich maßgebende Arbeitselektrodenpotential geschlossen werden kann. Daher ist es vorteilhaft, vor allem bei Trennungen, das Arbeitselektrodenpotential zu kontrollieren und durch Regeln der angelegten Spannung entsprechend einzustellen. Dies geschieht unter Verwendung einer Bezugselektrode als dritter Elektrode in einer der Bild 3.1.1 entsprechenden Anordnung.

3.3.1.4. Innere Elektrolyse

Hierbei wird ohne äußere Spannung gearbeitet. Dies ist möglich, wenn man die Pt-Arbeitselektrode mit einer Anode, deren Potential ausreicht, um das zu bestimmende Ion zu reduzieren, kurzschließt (Abschn. 3.2.7.1.). Da die Anode meist in einen anderen Elektrolyten eintauchen muß, wird, um Zementierung zu vermeiden, der Katodenraum durch ein Diaphragma abgetrennt. Als Anoden dienen häufig relativ unedle Metalle in Elektrolyten bestimmten pH-Wertes.

3.3.2. Coulometrische Methoden

3.3.2.1. Grundlagen

Die durch die FARADAYschen Gesetze ausgedrückte Proportionalität zwischen umgesetzter Stoffmenge und verbrauchter Elektrizitätsmenge bildet die Grundlage für zwei Arbeitsweisen. Man kann zunächst aus der an den Elektroden umgesetzten Stoffmenge auf die zur Umsetzung verbrauchte Elektrizitätsmenge schließen. Andererseits erhält man nach Ermittlung der verbrauchten Elektrizitätsmenge eine Aussage über die Menge des umgesetzten Stoffes. Diese Zusammenhänge lassen sich aus der folgenden Gleichung direkt ableiten:

$$\frac{Q}{F} = \frac{Gz}{M} \tag{3.3.1}$$

Q Elektrizitätsmenge in As
G Gewicht des umgesetzten Stoffes in g
z Anzahl der ausgetauschten Elektronen
M Molekulargewicht bzw. Atomgewicht des Stoffes
F FARADAY-Konstante ($=96493\ \mathrm{A\,s\,mol^{-1}}$)

Die erste Möglichkeit liefert ein bequemes Verfahren zur genauen Bestimmung von Elektrizitätsmengen. Auf dieser Basis arbeiten die Gewichts-, Gas- oder Titrationscoulometer, bei denen die Bestimmung des umgesetzten Stoffes auf gravimetrischem, gasanalytischem bzw. volumetrischem Wege erfolgt [3.3.1]. Die coulometrische Analyse im engeren Sinne bedient sich der zweiten Möglichkeit. Da die Elektrizitätsmenge durch das Produkt *it* definiert ist, läßt sich die coulometrische Analyse auf eine Messung von Stromstärke und Zeit reduzieren. Die Coulometrie ist dabei wesentlich universeller einsetzbar als die Elektrogravimetrie, da sie sich nicht nur auf solche Reaktionen beschränkt, bei denen eine schwerlösliche Verbindung auf einer inerten Elektrode abgeschieden wird. Auch Elektrodenreaktionen, die lösliche Reaktionsprodukte liefern, können ausgenutzt werden. Bei Abscheidung fester Niederschläge (z. B. Metalle) braucht ebenfalls die Forderung nach guter Haftbarkeit und Trocknungsfähigkeit nicht erfüllt zu sein.
Wichtigste Voraussetzung für die Übertragung einer Elektrodenreaktion zur coulometrischen Bestimmung ist jedoch, daß sie mit 100%iger Stromausbeute verläuft.

Unter der Stromausbeute verstehen wir dabei das Verhältnis von praktischer während der Elektrolyse entstandener zu theoretisch aus dem FARADAYschen Gesetz ermittelter Stoffmenge. Das bedeutet, daß man experimentelle Bedingungen zu schaffen hat, unter denen störende Primärreaktionen und Sekundärreaktionen ausgeschaltet sind. Primärreaktionen stellen dabei die direkt unter Vermittlung des elektrischen Stromes an der Elektrodenoberfläche stattfindenden Reaktionen dar. Sekundärreaktionen können parallel zu Primärreaktionen ablaufen und bestehen im wesentlichen aus einer chemischen Reaktion des bei der elektrochemischen Umsetzung entstandenen Stoffes mit dem Lösungsmittel. Störende Primärreaktionen können sein:

a) Zersetzung des Lösungsmittels (in wäßriger Lösung: Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung),
b) Reduktion bzw. Oxydation von Fremdstoffen (wenn die Lösung nicht mit Inertgas gespült wurde, kann hier auch gelöster Sauerstoff reduziert werden),
c) Oxydation des Elektrodenmaterials.

Als Beispiel einer Sekundärreaktion sei hier die Rückoxydation des bei einer Elektrolyse von dreiwertigem Chromium in saurer Lösung an Quecksilber entstehenden zweiwertigen Chromiums gemäß der Gleichung

$$Cr^{2+} + H_3O^+ = Cr^{3+} + 1/2\,H_2 + H_2O$$

genannt.
Nach ihrer Arbeitsweise unterscheidet man bei coulometrischen Analysenmethoden die Coulometrie bei konstantem Potential (potentiostatische Coulometrie) und die Coulometrie bei konstantem Strom (galvanostatische Coulometrie, coulometrische Titration).

3.3.2.2. Coulometrie bei konstantem Potential

Bei dieser Ausführungsart der Coulometrie findet der der Bestimmung zugrunde liegende Reduktions- oder Oxydationsvorgang an einer Arbeitselektrode statt, deren Potential gegen eine Bezugselektrode konstant gehalten wird. Dies geschieht mit Hilfe von Potentiostaten [3.3.1].
Grundlage für die Wahl des Potentials ist die betreffende voltammetrische Kurve des zu bestimmenden Stoffes in der verwendeten Grundlösung. Man wählt das Potential bei einer katodischen Reaktion 0,05 bis 0,2 Volt negativer und bei einer anodischen Oxydation den gleichen Betrag positiver als das polarographische Halbstufenpotential der entsprechenden Elektrodenreaktion. Durch eine geeignete Potentialwahl ist es auch möglich, Trennungen von Stoffen zu erreichen, die sich im Halbstufenpotential nur um 200 mV unterscheiden. Diese Selektivität ist ein Hauptvorteil der

potentiostatischen Coulometrie. Im Verlauf der Elektrolyse fällt die Stromstärke im gerührten Elektrolyten exponentiell ab:

$$i_t = i_0 \exp\left(-\frac{DO}{\delta V} t\right) = i_0 \exp(-Kt) \tag{3.3.2}$$

i_t Stromstärke zur Zeit t
i_0 Stromstärke zu Beginn der Elektrolyse
D Diffusionskoeffizient
O Oberfläche der Elektrode
δ Diffusionsschichtdicke
V Volumen der Lösung

Verfolgt man den gesamten Elektrolyseverlauf, so muß man, um mindestens 99,9% der zu bestimmenden Menge zu erfassen, bis zu einer Stromstärke elektrolysieren, die kleiner als 0,1 % von i_0 ist und bestimmt die benötigte Elektrizitätsmenge Q mit einem in Reihe geschalteten Gewichts-, Gas- oder Titrationscoulometer.
In modernen Apparaturen wird die Elektrizitätsmenge Q vorzugsweise mit hoher Präzision durch einen elektromechanischen oder elektronischen Integrator bestimmt. Die Analysendauer kann aber beträchtlich verkürzt werden, wenn die Stromstärke i nur zu einigen beliebigen Zeiten t gemessen wird und die lg i-Werte gegen t graphisch aufgetragen werden. Man erhält dann eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate i_0 und deren Steigung die Konstante K liefert. Die Elektrizitätsmenge Q wird nach

$$Q = \frac{i_0}{2{,}303K} \tag{3.3.3}$$

errechnet. Gleichung (3.3.3) ergibt sich als Flächenintegral der durch Gleichung (3.3.2) beschriebenen Strom-Zeit-Kurve. Aus Gleichung (3.3.2) ergibt sich neben der Tatsache des exponentiellen Abfalls der Stromstärke während der Elektrolyse, daß eine Verringerung der Elektrolysedauer durch eine Vergrößerung des Faktors K erreicht wird. Dies erzielt man durch Vergrößerung des Verhältnisses O/V, durch kleine δ-Werte (möglichst kräftiges Rühren) und durch Vergrößerung von D (Temperaturerhöhung).
Die vielfachen Möglichkeiten der Anwendung der potentiostatischen Coulometrie seien hier an einigen Beispielen dargestellt.
Katodische Reduktionen (an Quecksilber oder Platin):

a) Abscheidung von Metallen: Bi, Co, Cu, Ni, Pb [3.3.2],
b) Wertigkeitsänderungen: Cr(VI) → Cr(III), Fe(III) → Fe(II),
c) organische Nitro- und Halogenverbindungen [3.3.3].

Anodische Oxydationen (an Platin oder Silber):

a) Abscheidung von Cl^-, Br^-, I^- und SCN^- an Silber [3.3.1],
b) Wertigkeitsänderungen:
As(III) → As(V); Cr(II) → Cr(III)
Fe(II) → Fe(III); Tl(I) → Tl(III)

Eine Kombination von Coulometrie und Elektrogravimetrie stellt die sogenannte Coulogravimetrie dar. Bei ihr werden zwei Stoffe gemeinsam abgeschieden, die dazu benötigte Elektrizitätsmenge Q bestimmt und die abgeschiedenen Stoffe ausgewogen (G). Dabei gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{z_1 G_1}{M_1} + \frac{z_2 G_2}{M_2} = \frac{Q}{F} \tag{3.3.4}$$

$$G_1 + G_2 = G \tag{3.3.5}$$

Bei genügend auseinanderliegenden Werten von z_1/M_1 und z_2/M_2 lassen sich daraus G_1 und G_2 berechnen. Auf diese Weise gelang die gemeinsame Bestimmung von Chlorid und Bromid [3.3.4] und von Cadmium und Zink [3.3.5].
Die für die potentiostatische Coulometrie verwendeten Apparaturen und Elektrolysezellen werden ausführlich von ABRESCH und CLAASEN [3.3.1] beschrieben.
Erwähnt werden muß noch, daß die coulometrische Arbeitsweise nicht allein mit einer äußeren Spannungsquelle betrieben werden kann, sondern, wie bei den galvanischen Analysatoren häufig praktiziert [3.3.6, 3.3.7], auch mit einer inneren. Die galvanischen Analysatoren haben in der letzten Zeit zunehmende Bedeutung erlangt, da sie u. a. die kontinuierliche Bestimmung kleiner Mengen an O_2 in inerten Gasen oder, von besonderer Wichtigkeit für die Umweltkontrolle, die Bestimmung von SO_2 in der Luft gestatten.

3.3.2.3. Coulometrische Titration (Coulometrie bei konstantem Strom)

Während bei der potentiostatischen Coulometrie der zu bestimmende Stoff an der Arbeitselektrode selbst elektrochemisch reagiert, erzeugt man bei der coulometrischen Titration bei konstant gehaltenem Strom durch elektrochemische Reaktion ein Reaktionsprodukt, das dann chemisch mit dem zu bestimmenden Stoff reagiert. Es besteht also eine Analogie zur klassischen Titration, nur wird hier der Titrator erst durch Elektrolyse erzeugt. Im einfachsten Falle kann bei konstant gehaltenem Strom die Elektrolysedauer als Maß für die erzeugte Titratormenge verwendet werden. Ein Vorteil besteht dabei darin, daß Urtitersubstanzen und Titereinstellung überflüssig werden. Ebenso sind Verdünnungsfehler ausgeschlossen. Wie bei jeder Titration ist eine Indizierung des Äquivalenzpunktes erforderlich. Der Gehalt des zu bestimmenden Stoffes wird aus der Elektrizitätsmenge (konstante Stromstärke i_c mal Elektrolysedauer t bis zur Erreichung des Äquivalenzpunktes) berechnet, die zur Erzeugung der äquivalenten Titratormenge erforderlich war. Da sich die Stromstärke sehr genau einstellen läßt und Zeitmessungen ebenfalls mit hoher Genauigkeit durchführbar sind, hängt die Genauigkeit der coulometrischen Titration nur von der Genauigkeit der Endpunktsbestimmung ab. Es eignen sich dazu sowohl spektralphotometrische als auch elektrochemische Verfahren. Letztere finden vor allem durch Verwendung der klassischen Potentiometrie, der Polarisations-Spannungs-Titration, der Ampero-

metrie mit einer polarisierbaren Elektrode und der Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elektroden breite Anwendung (Abschn. 3.2.7.). Wollte man den zu bestimmenden Stoff bei konstantem Strom direkt durch elektrochemische Reaktion an der Elektrode quantitativ erfassen, so würde sich das Potential mit abnehmender Konzentration ändern (vgl. Chronopotentiometrie). Es könnte bei Erreichen eines bestimmten Potentials eine andere elektrochemische Reaktion (z. B. Zersetzung des Grundelektrolyten) und damit störende Primärreaktionen (Abschn. 3.3.2.1.) auftreten. Deshalb wendet man das schon kurz beschriebene Prinzip der coulometrischen Titration an, indem der zu bestimmenden Lösung ein Zwischenreagens im Überschuß zugesetzt wird. Dieses Zwischenreagens liefert nun die Primärreaktion. Deren Reaktionsprodukt reagiert dann quantitativ mit dem zu bestimmenden Stoff. Durch den Überschuß an Zwischenreagens ist eine ständige Nachlieferung durch Diffusion gewährleistet, wodurch das Elektrodenpotential annähernd konstant bleibt. Diese Tatsache garantiert wiederum eine 100%ige Stromausbeute. Zur Durchführung des Verfahrens wurden eine Reihe von Apparaturen und automatisierte Verfahren entwickelt, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann [3.3.1]. Wichtig ist die Trennung von Anodenraum und Katodenraum durch ein Diaphragma, um eine elektrochemische Reaktion des erzeugten Titrators an der anderen Elektrode und damit einen Mehrverbrauch zu vermeiden. Bei den meisten coulometrischen Titrationen wird der Titrator im Titriergefäß erzeugt. In besonderen Fällen, z. B. bei Anwesenheit von Fremdsubstanzen, die unter den entsprechenden Bedingungen einer Elektrodenreaktion unterliegen, wird er auch in einer separaten Elektrolysezelle erzeugt und fließt dann in das Titriergefäß [3.3.1].
Da die konstante Stromstärke sehr klein gehalten und die Zeit exakter als kleine Maßlösungsvolumina gemessen werden kann, eignet sich die coulometrische Titration auch sehr gut zur Bestimmung geringer Gehalte, vorausgesetzt, daß ein geeigneter Titrator elektrolytisch erzeugt werden kann. Einige Anwendungsbeispiele seien noch angeführt:

a) Säure-Base-Titrationen: z. B. Sauerstoffbestimmung in Stahl mit coulometrischer Titration des CO_2,
b) Redoxtitrationen: Titration von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Iod und amperometrischer Endpunktsanzeige; Titration von organischen Substanzen mit elektrolytisch erzeugten Halogenen [3.3.1],
c) Fällungen: Bestimmung von Halogeniden und Mercaptanen [3.3.8] mit an einer Silberanode erzeugten Silberionen,
d) Komplexreaktionen: Titration zweiwertiger Metalle mit Komplexon, das durch elektrolytische Reduktion aus Cadmium- oder Quecksilberkomplexonat freigesetzt wird [3.3.9].

3.4. Polarographische Wechselstrommethoden

3.4.1. Grundlagen

Das Prinzip polarographischer Wechselstrommethoden besteht darin, daß an die Meßzelle eine (linear ansteigende) Gleichspannung gelegt, dieser eine Wechselspannung mit konstanter Frequenz sowie kleiner Amplitude überlagert, und der resultierende Wechselstrom registriert wird. Dessen Größe hängt von der Zellimpedanz (Wechselstromwiderstand der Zelle) ab. Sind Impedanz der Bezugselektrode und Leitelektrolytwiderstand zu vernachlässigen, so ist die Impedanz der polarisierbaren Arbeitselektrode die bestimmende Größe im Stromkreis. Da der Wechselstrom über die Grenzfläche der Arbeitselektrode sowohl kapazitiv über die Doppelschicht als auch infolge einer elektrochemischen Durchtrittsreaktion fließen kann, symbolisiert man das Verhalten der polarisierbaren Elektrode durch eine Parallelschaltung der Doppelschichtkapazität und einer FARADAY-Impedanz. Die FARADAY-Impedanz stellt den Wechselstromwiderstand dar, der auf die Durchtrittsreaktion sowie Transportvorgänge zurückzuführen ist.

Befindet sich kein Depolarisator in der Grundlösung, wird der Widerstand der Elektrode durch den Widerstand der Doppelschichtkapazität bestimmt, und die FARADAY-Impedanz kann als unendlich groß angesehen werden. Das Ersatzschaltbild vereinfacht sich auf eine mit einem Widerstand, dem Elektrolytwiderstand, in Serie geschaltete Kapazität. Daher ist die Messung der Doppelschichtkapazität möglich, indem man z. B. mit einer Impedanzmeßbrücke den komplexen Widerstand einer polarographischen Meßzelle bestimmt und auf Grund dieses Ersatzschaltbildes daraus die Grenzflächenkapazität errechnet. Diese ist jedoch vom durch die angelegte Gleichspannung vorgegebenen Potential abhängig (Bild 3.4.1, Kurve 1). Bei den Potentialen der Auflösung des Elektrodenmaterials und der Zersetzung des Leitelektrolyten beruht die Größe des fließenden Wechselstromes vor allem auf den entsprechenden Redoxvorgängen. Die FARADAY-Impedanz ist dann nicht mehr unendlich groß und eine Aussage über die Doppelschichtkapazität nicht mehr möglich.

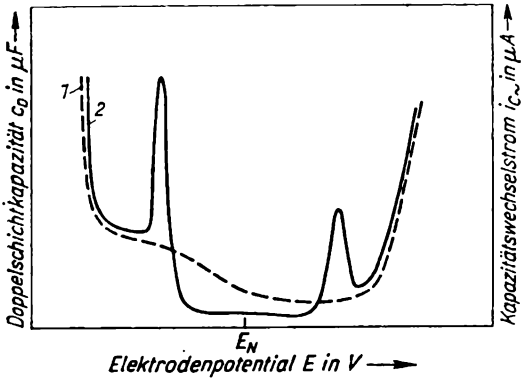


Bild 3.4.1. Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität C_D und des Kapazitätswechselstromes i_c
1 1 M Na_2SO_4-Lösung
2 1 M Na_2SO_4-Lösung + elektroneutrale kapillaraktive Substanz, z. B. höherer Alkohol

Bei Anwesenheit eines Depolarisators tritt mit Erreichen eines Potentials, bei welchem dieser reduziert oder oxydiert wird, ein Redoxwechselstrom auf. Betrachtet man das entsprechende Gleichstrompolarogramm, so erkennt man einen unterschiedlichen Anstieg (I/U) im Kurvenverlauf. Der Polarisations- oder »Gleichstromredoxwiderstand« (I/U) einer Elektrode ist also, ebenso wie der Widerstand der elektrochemischen Doppelschicht, potentialabhängig. Demzufolge ist auch der »Wechselstromredoxwiderstand«, die FARADAY-Impedanz, vom Elektrodenpotential abhängig. Im Bereich des steilsten Kurvenanstieges der gleichstrompolarographischen Kurve (Halbstufenpotential) ruft also eine geringe Potentialänderung (z. B. hervorgerufen durch die überlagerte Wechselspannung) die relativ größte Stromänderung hervor (Bild 3.4.2). Im nahezu waagerechten Teil des Gleichstrompolarogramms ruft eine geringe Potentialänderung keine merkliche Stromänderung hervor, d. h. bei Überlagerung einer Wechselspannung kleiner Amplitude fließt in diesem Bereich kein Wechselstrom.

Bei niedrigen Frequenzen ist die FARADAY-Impedanz oft diffusionsbedingt, wie es auch beim »Gleichstromwiderstand« der Fall ist (vgl. Gleichstrompolarographie). Schon 1896 wurde von WARBURG [3.4.1] durch eine mathematische Ableitung festgestellt, daß der Diffusionsprozeß im Wechselfeld eine Phasenverschiebung des Stromes gegenüber der (sinusförmigen!) Spannung um $+\pi/4$ bewirkt. Die diffusionsbedingte FARADAY-Impedanz bewirkt also die gleiche Phasenverschiebung wie ein RC-Glied.

Die FARADAY-Impedanz besitzt auf Grund der Diffusionsvorgänge eine formal kapazitive Komponente. Der dieser Komponente äquivalente Kondensator wird häufig als »Pseudokapazität« bezeichnet.

Die Doppelschichtkapazität bewirkt im Gegensatz zur FARADAY-Impedanz eine Phasenverschiebung des Stromes gegenüber der Spannung um $+90°$, wenn man annimmt, daß sie sich wie ein verlustfreier Kondensator verhält.

Die FARADAY-Impedanz Z_F und die der Doppelschichtkapazität R_{C_D} hängen auch in unterschiedlicher Weise von der Frequenz ab:

$$|Z_F| \sim \frac{1}{\sqrt{\omega}} \tag{3.4.1}$$

$$R_{C_D} = -\frac{j}{\omega C_D} \tag{3.4.2}$$

Der OHMsche Widerstand des Elektrolyten bewirkt keine Phasenverschiebung und ist auch in den uns interessierenden Tonfrequenzbereichen frequenzunabhängig.

Die FARADAY-Impedanz ist nicht in jedem Falle diffusionsbedingt. Entsprechende Untersuchungen über den Einfluß vor- und nachgelagerter chemischer Reaktionen und die sich daraus ergebende Frequenzabhängigkeit der FARADAY-Impedanz wurden von GERISCHER [3.4.2] durchgeführt. Bei immer stärker steigender Frequenz ist schließlich die Durchtrittsreaktion selbst bestimmend für die Größe der FARADAY-Impedanz. Da die Hin- und Rückreaktionen mit ungleichen Geschwindigkeiten

verlaufen, erfolgt eine gewisse Gleichrichterwirkung, die bei der Doppelschichtkapazität nicht auftritt.
Die Ausnutzung der Gleichrichterwirkung der FARADAY-Impedanz im Gegensatz zur Doppelschichtkapazität führte u. a. zur Entwicklung der sogenannten Hochfrequenz- oder Radiofrequenzpolarographie [3.4.6], ebenfalls durch G. C. BARKER, und der Oberwellenpolarographie [3.4.5].
Auf Grund der bisher beschriebenen unterschiedlichen Eigenschaften der Impedanz der Doppelschichtkapazität und der FARADAY-Impedanz (Potentialabhängigkeit, Phasenverschiebung von Strom und Spannung, Frequenzabhängigkeit, Gleichrichtereffekte) ist es möglich, nur eine dieser Größen messend zu erfassen. Man darf sich aber durch die Vorstellung des Ersatzschaltbildes nicht täuschen lassen, indem man denkt, die FARADAY-Impedanz und die Doppelschichtkapazität seien voneinander unabhängige Größen. Beide dienen, parallel geschaltet, nur als Modell für eine Grenzfläche. Oft versagt auch ein derartig einfaches Modell, und man muß das Ersatzschaltbild erweitern. Bei einer Wechselstromwiderstandsmessung erhält man in jedem Falle die Gesamtimpedanz der Zelle, und man muß durch geeignete Maßnahmen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Eigenschaften von C_D, Z_F und R versuchen, nur eine dieser Größen zu messen.

3.4.2. Wechselstrompolarographie [3.4.3.3.4.4]

Ziel der wechselstrompolarographischen Messung ist es, die FARADAY-Impedanz bzw. meist den entsprechenden FARADAYschen Wechselstrom in Abhängigkeit vom angelegten Gleichstrompotential zu registrieren. Wie im Abschnitt 3.4.1. erläutert und aus Bild 3.4.2 ersichtlich ist, ergibt sich für die FARADAY-Impedanz am gleichstrompolarographischen Halbstufenpotential ein Minimum, d. h. für den aufgezeichneten Wechselstrom ein Maximum. Im Bereich des Anstieges im Gleichstrompolarogramm wird bei Anliegen der positiven Halbwelle der überlagerten Wechselspannung reduzierte Form des Depolarisators oxydiert, während die negative Halbwelle Reduktion der oxydierten Form bewirkt, woraus insgesamt der FARADAYsche Wechselstrom resultiert. Der entstehende Kurvenzug, das Wechselstrompolarogramm des Depolarisators, hat im Idealfall die Gestalt der ersten Ableitung des Gleichstrompolarogramms (Bild 3.4.2). Das Peakpotential ist also hierbei die stoffspezifische Größe und die Peakstromstärke das konzentrationsproportionale Signal. Formal kann man sich das Zustandekommen des Wechselstrompolarogrammes wie die Verstärkung an der Kennlinie einer Triode (der hier das Gleichstrompolarogramm entspricht) erklären. Es ist aber zu beachten, daß bei diesem Prozeß Transportvorgänge (Diffusion) oder Reaktionen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind.
Der wechselstrompolarographische Grundstrom (im Bild 3.2.2 gestrichelt) fließt, wie im vorigen Abschnitt erläutert, in weiten Potentialbereichen nur als Kapazitätswechselstrom, und deshalb hat die Wechselstrom-Potentialkurve die gleiche Gestalt

wie die Doppelschichtkapazitäts-Potentialkurve (Bild 3.4.1). Die »Endanstiege« bei positiven und negativen Potentialen entsprechen jedoch vor allem Redoxvorgängen (Auflösung des Elektrodenmetalls bzw. Abscheidung der Leitelektrolytionen). Der Stromwert für einen wechselstrompolarographischen »Peak« setzt sich stets aus einem Kapazitäts- und einem FARADAY-Stromanteil zusammen. Beide Anteile werden wie Vektoren addiert (Bild 3.1.3). Wie bei der Gleichstrompolarographie begrenzt auch hier der Kapazitätsstrom das Nachweisvermögen der Methode, so

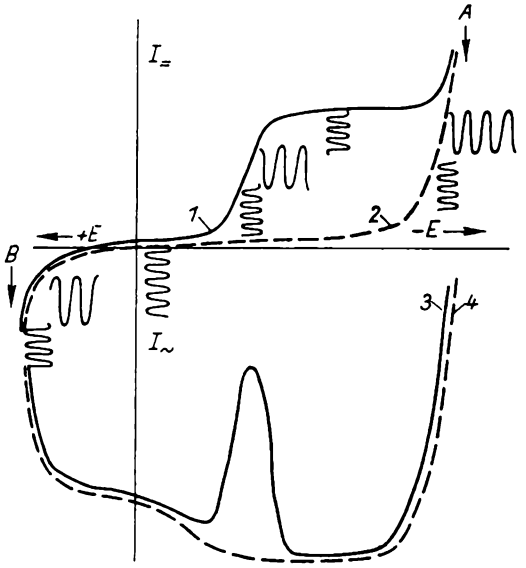


Bild 3.4.2. Schematischer Zusammenhang zwischen Gleich- und Wechselstrompolarogramm
$I_\sim = I_C + I_{F\sim}$
1 Gleichstrompolarogramm von Grundlösung + Depolarisator
2 Gleichstrompolarogramm einer Grundlösung
3 Wechselstrompolarogramm einer Grundlösung + Depolarisator
4 Wechselstrompolarogramm einer Grundlösung
A Abscheidung des Grundelektrolytkations
B Auflösung des Quecksilbers

daß dessen Kenntnis sehr wichtig ist. Für den »reinen« Kapazitätsstrom (gestrichelte Kurve im Bild 3.4.2) ergibt sich folgender Ausdruck:

$$C_D = f(E, t);\ E = f(t)$$

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C_D E)}{dt} = E\frac{dC_D}{dt} + \frac{dE}{dt}\left(C_D + \frac{dC_D}{dE}E\right) \qquad (3.4.3)$$

Gleichung (3.4.3) gilt unter der Annahme, daß die FARADAY-Impedanz sehr groß und der Elektrolytwiderstand sehr klein ist. Der Term $E\,dC_D/dt$ ist auf die ständige Neubildung der Tropfenoberfläche zurückzuführen und entspricht dem aus der Gleichstrompolarographie bekannten Kapazitätsstrom (Abschn. 3.2.3.3.). Bei der Wechselstrompolarographie fließt noch ein zusätzlicher Anteil, der durch den Ausdruck $dE/dt(C_D + (dC_D/dE)\,E)$ charakterisiert wird. Für kleine Wechselspannungsamplituden kann man den Wert für dC_D/dE meist gleich Null setzen. Da in modernen Wechselstrompolarographen durch Anwendung von Frequenzfiltern nur der Strom, der der Frequenz der angelegten Wechselspannung entspricht, registriert wird, kann

man auch den »Kapazitätsgleichstrom« vernachlässigen. Für den aufgezeichneten Grundstrom gilt dann

$$I_c = C_D \frac{dE}{dt} \tag{3.4.4}$$

Bei sinusförmigem Potentialwechsel ergibt sich nach der symbolischen Methode

$$E_\sim = E_{max} \sin \omega t \triangleq E_{max}\, e^{j\omega t} \tag{3.4.5}$$

$$\frac{dE}{dt} = j\omega E_\sim \tag{3.4.6}$$

$$i_c = j\omega C_D E_\sim \tag{3.4.7}$$

Der Kapazitätsstrom hat den Betrag $|C_D \omega E_\sim|$ und eilt dem Potential um 90° voraus (Multiplikation mit j; (Abschn. 3.1.4.). Die Amplitude des an der Elektrode wirkenden Wechselstrompotentials $E_\sim$, das um den Wert des gleichzeitig angelegten »Gleich«-Potentials schwingt, ist infolge des Elektrolytwiderstandes geringer als die angelegte Wechselspannung $U_\sim$. Auf Grund dieser Tatsache und der Voraussetzung, die Doppelschichtkapazität sei ein idealer Kondensator, stellt Gleichung (3.4.7) nur eine grobe Näherung dar. Der Grundstrom ist aber näherungsweise der Doppelschichtkapazität proportional (Bilder 3.4.2 und 3.4.1).

Auf Grund des relativ hohen Kapazitätsstromanteils [Gl. (3.4.7)] liegt die kleinste mit der Wechselstrompolarographie nachweisbare Depolarisatormenge nur bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} [3.4.5]. Somit ist die Gleichstrompolarographie im Hinblick auf das Nachweisvermögen der einfachen Wechselstrompolarographie überlegen.

Zur Wechselstrompolarographie werden meistens Polarographen nach BREYER [3.4.6] eingesetzt. Sie arbeiten prinzipiell so, daß an die Elektrode ein linear wachsendes Potential angelegt und im gleichen Kreis eine Wechselspannung konstanter Amplitude überlagert wird. Den sich ergebenden Wechselstrom registriert man entsprechend der im Bild 3.4.3 dargestellten Prinzipschaltung. Indem man die unterschiedlichen Eigenschaften der FARADAY-Impedanz und der Doppelschichtkapazität ausnutzt (Abschn. 3.4.1.), ist es möglich, den Kapazitätsstromanteil relativ niedrig zu halten. Die phasenselektive Gleichrichtung z. B. ermöglicht eine Trennung des Kapazitätsstroms vom FARADAYschen Strom, da die Doppelschichtkapazität ein Vorauseilen des Kapazitätsstromes um nahezu 90° [Gl. (3.4.7)] und die (diffusionsbedingte) FARADAY-Impedanz nur eine Phasenverschiebung von 45° für den Redoxstrom gegenüber dem Potential bewirkt.

Ein wichtiger Vorteil der Wechselstrompolarographie ist die Anwendungsmöglichkeit auf die Untersuchung von Adsorptionsvorgängen an der tropfenden Quecksilberelektrode, die unter dem Namen Tensammetrie bekannt ist.

Der oberflächenaktive Stoff wird an der Elektrode adsorbiert, wobei dessen Konzentration in der Grenzschicht vom Potential abhängig ist. Am Potential des elektrokapillaren Nullpunkts, bei dem die Doppelschicht ungeladen ist, erreicht diese Grenz-

flächenkonzentration ein Maximum. Bei einem angelegten negativen oder positiven Potential (auf E_N bezogen!) wird die Elektrodenoberfläche negativ bzw. positiv aufgeladen. Je positiver (bzw. je negativer) die Elektrode aufgeladen ist, um so stärker werden die Leitsalzanionen (bzw. -kationen) und die Dipole des Lösungsmittels zur Grenzschicht gezogen. Diesem Einfluß wirkt die Kraft, mit der die grenzflächenaktive Substanz an der Oberfläche haftet, entgegen. In einem positiven bzw. negativen Potentialintervall findet dann eine Verdrängung des oberflächenaktiven Stoffes durch die Lösungsmitteldipole und Leitsalzionen statt. Diese beiden Potentialwerte liegen im Idealfall symmetrisch um den Potentialwert des elektrokapillaren Nullpunkts.

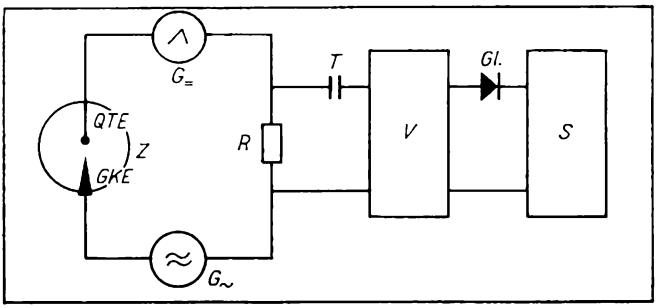


Bild 3.4.3. Prinzipschaltbild eines Wechselstrompolarographen nach BREYER

$G_=$ Gleichspannungsquelle, liefert linear ansteigende Gleichspannung, $G_\sim$ Wechselspannungsquelle, liefert Spannung konstanter Amplitude (< 50 mV), R Arbeitswiderstand, T Trennkondensator, V Verstärker, Gl Gleichrichter (normal oder phasenselektiv), S Schreiber, Z Meßzelle, QTE Quecksilbertropfelektrode, GKE gesättigte Kalomelelektrode

Da hier gewissermaßen ein Gleichgewicht der oben beschriebenen Kräfte vorliegt, findet bei einer überlagerten Wechselspannung eine laufende Adsorption und Desorption statt, die charakteristische Stromspitzen, die sogenannten tensammetrischen Maxima, hervorruft. Die gleichen Maxima werden bei Doppelschichtkapazitätsmessungen erhalten (Bild 3.4.1). Formal entstehen diese Wellen, die keinem Redoxprozeß entsprechen, durch ein starkes Wachstum des Ausdrucks $(dC_D/dE)\,E$ in Gleichung (3.4.3). Da aber auch die Adsorptionsprozesse meist sehr schnell und daher diffusionsbedingt verlaufen [3.4.2], kann man das Zustandekommen der tensammetrischen Wellen mit Gleichung (3.4.3) nur qualitativ und unzureichend beschreiben. Im Bereich der Adsorption ist der Strom erniedrigt, da die Doppelschichtkapazität durch die Anwesenheit des grenzflächenaktiven Stoffes niedriger ist (Bild 3.4.1). Diese Grundstromerniedrigung ist ein sicheres Zeichen der Adsorption. Die Tensammetrie eignet sich vor allem zur analytischen Bestimmung grenzflächenaktiver Substanzen, da die Höhe der tensammetrischen Wellen konzentrationsabhängig ist (meist in Form einer LANGMUIR-Isotherme).

Die FARADAY-Impedanz wächst mit dem Irreversibilitätsgrad (Abschn. 3.1.) der Durchtrittsreaktion. Während die Stufenhöhe einer irreversiblen gleichstrompolaro-

graphischen Kurve diffusionsbedingt ist und ebenso wie die reversible durch die ILKOVIČ-Gleichung beschrieben werden kann, ist die entsprechende wechselstrompolarographische Spitzenstromstärke stark erniedrigt (je nach Irreversibilitätsgrad bis zum Faktor 100). Daraus folgt eine noch geringere Nachweisempfindlichkeit gegenüber dem weiter oben angegebenen Wert. Zur mathematischen Behandlung der Spitzenstromstärke muß auf die Literatur verwiesen werden [3.4.6].

3.4.3. Square-wave-Polarographie [3.4.10]

Im Abschnitt 3.4.1. wurde dargelegt, daß FARADAY-Impedanz und Doppelschichtkapazität ein unterschiedliches Relaxationsverhalten zeigen, daß also nach einem plötzlichen Spannungswechsel der Kapazitätsstrom wesentlich schneller abklingt als der FARADAYsche Strom. Sind R_L der OHMsche Widerstand der Zelle und C_D die Doppelschichtkapazität, so ergibt sich nach Berechnungen von SCHMIDT und STACKELBERG [3.4.11], daß der Kapazitätswechselstrom nach einer Zeit von $5R_LC_D$ auf weniger als 1% abgeklungen ist. Diesen Effekt nutzt man bei der Square-wave- oder auch Rechteckwellenpolarographie aus. Der polarisierenden Gleichspannung wird eine Rechteckspannung kleiner Amplitude (<50 mV) überlagert. Nach einer bestimmten Zeitspanne innerhalb einer Halbperiode der Rechteckfunktion registriert man dann nahezu nur das Signal des FARADAY-Wechselstromes. Kurvenformen und Prinzip ihres Entstehens entsprechen denen der Wechselstrompolarographie. Durch diese Eliminierung des Kapazitätsstromanteiles werden jedoch Nachweisgrenzen von 10^{-7} bis 10^{-8} mol/l erreicht.
Obwohl in der Square-wave-Polarographie der Kapazitätsstrom weitgehend eliminiert wird, erzeugen Tenside, die im zugänglichen Potentialbereich ad- bzw. desorbiert werden, gut ausgeprägte tensammetrische Wellen infolge Potentialabhängigkeit des entsprechenden Gleichgewichts. Die durch die Rechteckwellenpolarisation hervorgerufenen Störungen dieses Gleichgewichts können nur durch Diffusion des Tensids ausgeglichen werden, so daß die Gleichgewichtseinstellung diffusionsgehemmt verläuft und der mit ihr verbundene kapazitive Strom zum Zeitpunkt der Messung noch nicht abgeklungen ist und demzufolge ein Meßsignal liefert [3.4.10]. Somit ist einerseits eine Square-wave-polarographische Tensidbestimmung möglich, andererseits, ebenso wie bei der Wechselstrompolarographie, bei der quantitativen Bestimmung von Depolarisatoren auf tensidfreie Lösungen zu achten. Eine nahezu gleichartige Eliminierung des Kapazitätsstromes unter Überlagerung von Rechteckimpulsen erfolgt bei der sogenannten Pulse-Polarographie [3.4.6].

3.4.4. Oscillographische Polarographie nach Heyrovský und Forejt

Die Methode der Oscillopolarographie nach HEYROVSKÝ und FOREJT [3.4.7 bis 3.4.9] ist mit der Chronopotentiometrie eng verwandt (Abschn. 3.2.6.). Nur verwendet man hier für den vorgegebenen Strom anstelle der Sprungfunktion (Ein-

schaltmessung) die Sinusfunktion oder in neuerer Zeit auch die Rechteckfunktion. Aus diesem Grund wollen wir die Oscillopolarographie den bisher besprochenen Wechselstrommethoden zuordnen, obwohl sie sich von der üblichen Wechselstrompolarographie, bei der die Spannung die unabhängige Veränderliche ist, stark unterscheidet. Der Meßzelle wird ein sinusförmiger Wechselstrom konstanter Stärke aufgezwungen, und der momentane Potentialverlauf oder dessen erste Ableitung werden mit einem Oscillographen registriert. Da die polarisierte Elektrode den größten Widerstand der Zelle darstellt, ist der vom Oscillographen aufgezeichnete Spannungsverlauf gleich dem Potentialverlauf an dieser Elektrode. Noch exakter wird diese Bedingung bei der Anwendung von 3 Elektroden eingehalten, wie es bei der Chronopotentiometrie üblich ist. Leider ist diese Messung bei den zur Zeit handelsüblichen Geräten nicht möglich.

Wir können die Entstehung eines Oscillopolarogramms wieder unter Zuhilfenahme des Ersatzschaltbildes und der gleichstrompolarographischen Kurve erklären (Bild 3.4.4). Die Grenzfläche zwischen der polarisierten Elektrode und der Elektrolytlösung verhält sich bei Abwesenheit eines Depolarisators wie ein Kondensator. Ein sinusförmiger Strom ruft dann einen Potentialverlauf hervor, wie er im Bild 3.4.4, Teil b) eingezeichnet ist. Überschreiten die Potentialwerte die Zersetzungspotentiale des Leitelektrolyten bzw. das Auflösungspotential des Elektrodenmaterials, wird diese Kurve »abgeschnitten«. Der Doppelschichtkondensator wird nicht weiter aufgeladen, da ein FARADAYscher Strom (z. B. Reduktion von K^+, Auflösung von Hg) fließt. Es entsteht ein Kurvenzug, wie er im Bild 3.4.4 dick eingezeichnet ist. Die entsprechenden Redoxvorgänge sind ebenfalls aus dem Bild ersichtlich. In der Mitte der »Verweilung«, z. B. für den Vorgang der Kaliumabscheidung, wechselt der Strom sein Vorzeichen (Bild 3.4.4), und damit läuft statt Reduktion des Kaliumions wieder die Oxydation des als Amalgam vorliegenden Kaliums ab. Ist ein Depolarisator, z. B. ein Kation Me^{3+}, anwesend, das nach der Gleichung

$$e + Me^{3+} \rightleftharpoons Me^{2+}$$

reduziert werden kann, entsteht wie bei der Chronopotentiometrie eine Potentialverweilung nahe am gleichstrompolarographischen Halbstufenpotential. Da bei einer Frequenz von 50 Hz der Strom in sehr kurzer Zeit wieder seine Richtung umkehrt, wird das beim katodischen Prozeß entstandene Ion Me^{2+}, das noch nicht völlig wegdiffundieren konnte, wieder oxydiert. Es entsteht wieder eine Potentialverweilung am gleichen Potential (reversibler Fall). Das ist ein wichtiger Unterschied zur Gleichstrompolarographie, bei der die Oxydationswelle nur auftritt, wenn die reduzierte Form in der Analysenlösung vorhanden ist. Bei einem irreversiblen Redoxsystem liegen in Analogie zur Gleichstrompolarographie die Wellen für die Oxydation und Reduktion bei verschiedenen Potentialwerten. Die Verweilung beim positiven Grenzpotential entspricht, wie der gleichstrompolarographische positive Endanstieg an der Quecksilbertropfelektrode, meist der Auflösung des Quecksilbers. Da die Potentiale der üblichen Bezugselektroden (z. B. die gesättigte Kalomelelektrode) nahe am Potential der Quecksilberauflösung liegen, ist die gleichstrompolarographische

Kurve unsymmetrisch um diesen willkürlich gewählten Bezugs- bzw. Nullpunkt gelagert (Bild 3.4.4). Würde man den Wechselstrom um den Wert Null schwingen lassen, so wäre die Potentialkurve um ΔE im Bild 3.4.4 nach unten verschoben. Das Potential würde den erforderlichen negativen Wert des Abscheidungspotentials des Leitelektrolytkations (K^+ im Bild 3.4.4) nicht erreichen, während im positiven Bereich zu große Mengen Quecksilber aufgelöst werden würden, die das Oscillogramm ebenfalls stören. Man schaltet deshalb eine Gleichstromkomponente zu, die den Nullpunkt des wechselnden Potentials um ΔE in negative Richtung verschiebt. Der positive und negative Potentialbereich liegt dann symmetrisch um diesen neuen Nullpunkt.

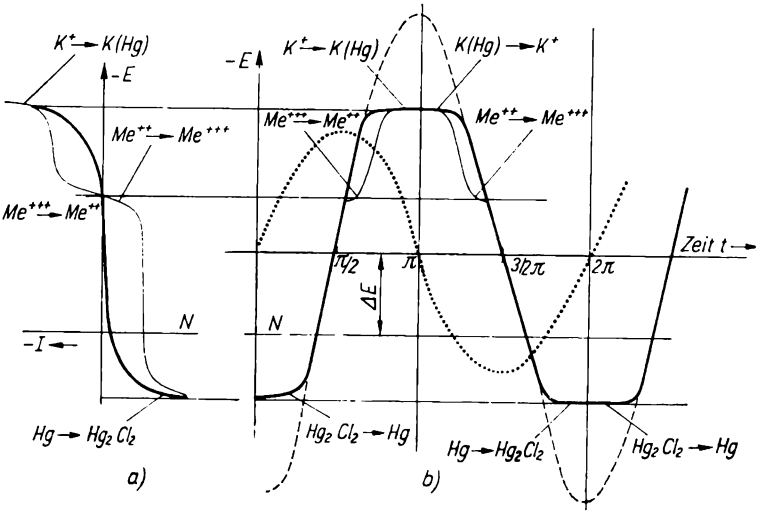


Bild 3.4.4. Zusammenhang zwischen Gleichstrom- und Oscillopolarogramm

a) Gleichstrompolarogramm, um 90° gedreht
— Grundlösung
— Grundlösung mit Me^{3+} und Me^{2+}

b) Oscillopolarogramm (E-t-Kurve)
— Grundlösung
– Grundlösung mit Me^{3+} oder Me^{2+} oder Me^{2+} und Me^{3+}
— Potentialkurve, die am Doppelschichtkondensator entstände, wenn keine Leitelektrolytzersetzung eintreten würde
··· Stromverlauf; man beachte die Phasenverschiebung
N Potential der Bezugselektrode (Nullpotential), ΔE durch Gleichstromkomponente hervorgerufene Potentialverschiebung

Da die Potential-Zeitfunktion an der Elektrode keine Sinusform besitzt, ist die symbolische Rechenmethode (Abschn. 3.1.4.) nicht anwendbar!
In der Praxis zeichnet man meist nicht die Potentialfunktion der Zeit (wie im

Bild 3.4.4), sondern die Funktionen

$$\frac{dE}{dt} = f(t)$$

oder

$$\frac{dE}{dt} = f(E)$$

auf. Die Herleitung dieser Funktionen aus der Potential-Zeitfunktion $E = f(t)$ zeigt Bild 3.4.5. Anstelle der Verweilungen ergeben sich bei Anwesenheit von Depolarisatoren Einschnitte, deren Tiefe von der Konzentration abhängt. Die Registrierung der ersten Ableitung bringt eine Steigerung der Empfindlichkeit mit sich. Oberflächenaktive Substanzen werden analog zur Wechselstrompolarographie durch Einschnitte angezeigt. Auf Grund der Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = \frac{I_c}{C_D}$$

ist bei erniedrigter Doppelschichtkapazität der Wert dE/dt erhöht.

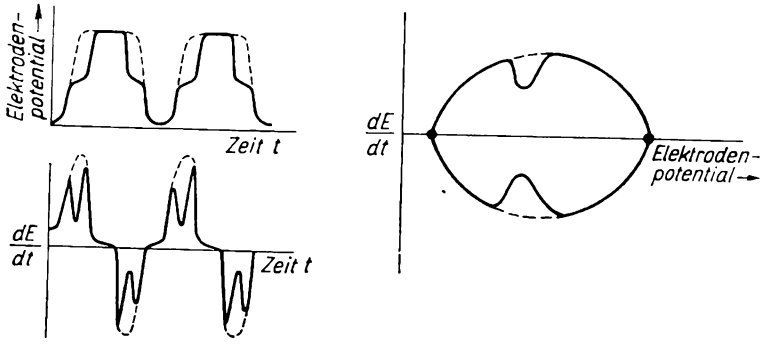


Bild 3.4.5. Möglichkeiten der Aufzeichnung oscillopolarographischer Kurven (die handelsüblichen Geräte zeichnen die Funktion $dE/dt = f(E)$ auf)
Grundlösung
— Grundlösung mit Depolarisator oder oberflächenaktiver Substanz

Die im Oscillopolarogramm erscheinenden Einschnitte entsprechen nur der Ad- oder Desorption und nicht wie die tensammetrische Welle dem ständigen Wechsel zwischen Ad- und Desorption. Die Adsorptionspeaks der anodischen und katodischen Seite stehen sich gegenüber, da die Prozesse der Adsorption und Desorption sehr schnell und damit diffusionsbedingt verlaufen. Mit Hilfe der oscillopolarographischen Methode kann man alle Stoffe, die eine gleichstrompolarographische Stufe ergeben, untersuchen. Außerdem können an den negativen (bzw. positiven) Grenzpotentialen durch Reduktion (bzw. Oxydation) sogenannte Artefakte entstehen, die ihrerseits wieder Einschnitte ergeben. Diese Artefaktbildung ist einerseits vorteilhaft, da sich

auch sonst polarographisch inaktive Stoffe bestimmen lassen, andererseits stört die besonders bei organischen Stoffen auftretende Vielzahl von Einschnitten oft die analytische Anwendung.
Die Vorteile der Oscillopolarographie beschränken sich fast ausschließlich auf qualitative Untersuchungen und halbquantitative Schnellbestimmungen. Man kann das Reversibilitätsverhalten von Redoxsystemen prüfen, ohne daß beide Oxydationsstufen in der zu analysierenden Lösung vorliegen müssen. Es gilt auch hier der Grundsatz, daß die Wechselstrommethoden nur eine, wenn auch wertvolle Ergänzung der Gleichstrompolarographie darstellen.

3.5. Leitfähigkeits- und dielektrische Messungen

3.5.1. Leitfähigkeitsmessungen

3.5.1.1. Grundlagen und Meßtechnik

Aus den im Abschnitt 3.1.6. angeführten Grundlagen ergibt sich, daß bei Anwesenheit verschiedener Elektrolyte in einer Lösung alle Ionen zur Leitfähigkeit beitragen. Damit ist es in solchen Fällen nicht möglich, mittels Leitfähigkeitsmessung eine bestimmte Ionenart zu identifizieren. Man kann jedoch Konzentrationsverhältnisse ermitteln und Konzentrationsänderungen erfassen, indem der Widerstand der Lösung gemessen wird. Entsprechend dem Ersatzschaltbild der Meßzelle (Abschn. 3.1.4.) muß der Elektrolytwiderstand R_L zur bestimmenden Größe der Messung werden. Dafür gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

a) An die Elektroden wird eine Gleichspannung angelegt (R_{C_D} und R_{C_L} für Gleichstrom $\to\infty$). Dann müssen, um den Strom als Funktion von R_L zu messen, die Elektroden einen vernachlässigbar kleinen Polarisationswiderstand haben [Gl. (3.1.29b)]. Dies kann man annähernd durch Verwendung unpolarisierbarer Elektroden (Kalomel- oder Wasserstoffelektroden) erreichen. Auch durch die sogenannte Vierpolmethode wird diese Forderung realisiert [3.5.1, 3.5.2].
b) Die Meßzelle befindet sich in einem Wechselstromkreis. Dann muß zur Messung von R_L die Grenzflächenimpedanz vernachlässigbar klein (R_{C_D} oder R_p sehr klein) und R_{C_L} groß gegenüber R_L werden. Auf Grund des relativ großen Abstandes d der beiden Elektrodenplatten mit der Fläche F ($C_L \sim F/d$; $R_{C_L} = 1/\omega C_L$) ist letzteres gewährleistet, wenn die Frequenz nicht zu hoch gewählt wird. Da es sich bei der Doppelschichtkapazität um einen Molekularkondensator handelt (Abstand $d \approx 10^{-8}$ cm), ist seine Kapazität groß und dementsprechend sein kapazitiver Widerstand klein. Dadurch erfolgt der Stromfluß im allgemeinen über C_D und R_L (bei Abwesenheit von Depolarisatoren ist $R_p \approx \infty$, und durch Verwendung großflächiger Elektroden werden bei dennoch auftretenden FARADAYschen Strömen Polarisationserscheinungen vermieden), so daß sich das vereinfachte Ersatzschaltbild für eine Leitfähigkeitszelle ergibt (Bild 3.5.1).

Damit wird die Meßgenauigkeit durch die Verhältnisse der Widerstände dieser beiden Größen bestimmt. Sie kann durch die Wahl der Meßfrequenz, da der Elektrolytwiderstand im Gegensatz zum kapazitiven Widerstand frequenzunabhängig ist, beeinflußt werden.

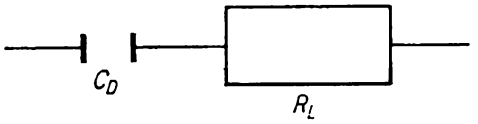


Bild 3.5.1. Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitsmeßzelle

Im folgenden Beispiel ist der Einfluß der Frequenz des Wechselstromes auf die Richtigkeit von Leitfähigkeitsmessungen dargestellt. Mit den Werten $R_L = 50\,\Omega$, $C_D = 100\,\mu F$, $\omega = 314$ Hz (ω = Kreisfrequenz = $2\pi f$; f = Frequenz des Wechselstromes) und $R_c = 1/C\omega$ errechnet sich der Betrag des Scheinwiderstandes [Gl.(3.1.26) und Bild 3.1.3]. $|Z| = \sqrt{R_L^2 + R_{C_D}^2}$ zu 58 Ω. Der Elektrolytwiderstand wird bei dieser relativ niedrigen Frequenz um 8 Ω zu groß gemessen. Bei Erhöhung der Frequenz f um etwa das Hundertfache, also auf 5000 Hz, sinkt $|R_C|$ auf $\approx 0{,}3\,\Omega$, wird also vernachlässigbar klein.

Als Arbeitselektroden werden zwei parallelstehende Platinbleche, meist platiniert, verwendet. Den die Leitfähigkeit bestimmenden Widerstand R_L der Lösung ermittelt man allgemein mit Hilfe einer WHEATSTONschen Brückenschaltung. Diese wird mit Wechselstrom einer Frequenz, die nach den obengenannten Gesichtspunkten

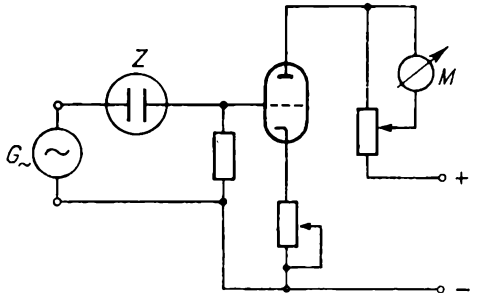


Bild 3.5.2. Prinzipschaltung für eine direktanzeigende konduktometrische Meßanordnung
G~ Wechselspannungsquelle, Z Meßzelle, M Meßinstrument

an das zu messende System angepaßt sein soll, gespeist. Die Indikation des Brückenabgleichs kann am einfachsten akustisch mittels Telephon, besser mit Wechselstromgalvanometer oder Elektronenröhren [3.5.2] erfolgen. Brückenmessungen sind sehr genau, jedoch durch den jeweils erforderlichen Abgleich diskontinuierlich und relativ zeitaufwendig. Deshalb setzt man für Routinemessungen direktanzeigende Geräte ein. Ihre Arbeitsweise besteht im Prinzip darin, daß der Spannungsabfall an einem Arbeitswiderstand gemessen wird, den der sich in Abhängigkeit von R_L ändernde Strom hervorruft (Bild 3.5.2).

3.5.1.2. Anwendung konduktometrischer Messungen

KONDUKTOMETRIE [3.5.3, 3.5.4]. Die Leitfähigkeitsmessung (unter Verwendung niederfrequenter Wechselspannung) wird allgemein auch als Konduktometrie bezeichnet. Aus Messungen der Leitfähigkeit lassen sich bei Anwesenheit nur eines Elektrolyten einige seiner stoffspezifischen Größen ermitteln. Dies gilt z. B. für Protolysekonstanten K_s schwacher Säuren, die über das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz aus den Äquivalentleitfähigkeiten Λ_{ev} errechnet werden können:

$$K_s = \frac{\Lambda_{ev}^2 C}{(\Lambda_{\infty ev} - \Lambda_{ev})\Lambda_{\infty ev}} \tag{3.5.1}$$

Weiterhin lassen sich Löslichkeiten schwerlöslicher Salze bestimmen, indem entsprechend Gleichung (3.1.50) aus der in der gesättigten Lösung gemessenen Leitfähigkeit die Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt werden.
Aussagen über die Kinetik chemischer Reaktionen sind mittels konduktometrischer Messungen ebenfalls möglich, wenn Ionen daran beteiligt sind und sich so die Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung der Leitfähigkeit verfolgen läßt. Für die genannten Anwendungen der Konduktometrie ist die Kenntnis der Zellkonstanten erforderlich (Abschn. 3.1.6.). Für analytische Konzentrationsbestimmungen genügt es aber, die Zellenabmessungen sowie Meßbedingungen konstant zu halten und die unbekannte Elektrolytkonzentration aus einer Eichkurve zu entnehmen, die durch Messung von Lösungen bekannter Konzentration erhalten wurde. Auf diese Weise bestimmt man z. B. das bei der Elementaranalyse anfallende CO_2, indem die Leitfähigkeit alkalischer Lösungen nach Absorption des Kohlendioxids gemessen wird (Abnahme der Leitfähigkeit durch Verschwinden von Hydroxidionen).
Da jedes Ion einen bestimmten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit liefert (Abschn. 3.1.6.), ist es auch möglich, wenn sich die Einzelionenleitfähigkeiten unterscheiden, über Eichkurven die Konzentrationsverhältnisse bei Anwesenheit zweier Elektrolyte zu erfassen.

KONDUKTOMETRISCHE TITRATION [3.5.4, 3.5.5]. Die Konduktometrie kann auch zur Indizierung maßanalytischer Bestimmungen herangezogen werden, indem die Änderung der Leitfähigkeit (nur Relativmessung erforderlich) im Verlaufe der Titration verfolgt wird. Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit zur Indizierung ist, daß bei der Reaktion zwischen Titrand und Titrator Ionen großer Einzelionenleitfähigkeit (auch Ionenbeweglichkeit genannt) durch solche geringerer ersetzt werden, oder daß sich die Zahl der Ionen ändert. Die Leitfähigkeit nach jedem Titratorzusatz ergibt sich immer als Summe der Ionenbeweglichkeiten aller vorhandenen Ionen. Unter diesem Gesichtspunkt und unter Beachtung der beteiligten chemischen Gleichgewichte sind die sich ergebenden Titrationskurven zu erklären. Im Bild 3.5.3 ist ein typischer Titrationskurvenverlauf dargestellt, der gleichzeitig erkennen läßt, daß die konduktometrische Titration auch für Simultanbestimmungen geeignet ist. Im Bereich AB sinkt die Leitfähigkeit durch Neutralisation der starken Säure (Ver-

schwinden der H_3O^+-Ionen, die hohe Beweglichkeit besitzen). Im Bereich BC nimmt sie zu, da aus einer schwach ionisierten Säure ein stark dissoziiertes Salz entsteht, und ab C steigt sie durch den Laugenüberschuß stark an (Hydroxidionen besitzen große Ionenleitfähigkeit). Der Punkt B entspricht der Neutralisation der starken, Punkt C der Neutralisation der schwachen Säure.
Gut geeignet ist die Konduktometrie zur Indizierung von Neutralisations- ($H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$), Verdrängungs- (z. B. $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 \cdot H_2O + NaCl$) und Fällungstitrationen (z. B. $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$).

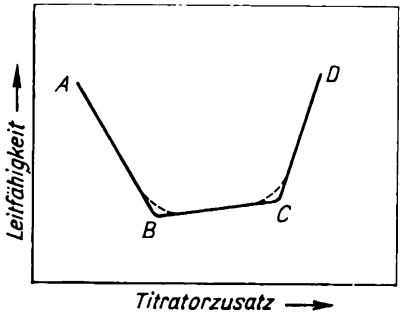


Bild 3.5.3. Konduktometrische Titrationskurve eines Säuregemisches (starke Säure und schwache Säure) mit einer starken Base

Die Leitfähigkeitsmessung mit galvanischem Elektrodenkontakt wird dann ungenau, wenn sich infolge von Adsorption störende Einflüsse ergeben. Diese Störungen lassen sich durch Verwendung von Meßzellen umgehen, bei denen die zu untersuchende Lösung mit den Elektroden nicht in Berührung kommt. Um in diesem Fall eine genügende Empfindlichkeit zu erhalten, ist ein hochfrequenter Strom zu verwenden. Die Stromzuführung kann dabei induktiv (Induktionszelle) oder kapazitiv (Kapazitätszelle) erfolgen.
Über die Grundlagen, die Meßmethodik und analytische Anwendungsbeispiele dieser als Hochfrequenztitration bezeichneten Methode und über ihre Eignung für reaktionskinetische Aussagen informiere man sich in der Literatur [3.5.1, 3.5.3, 3.5.6 bis 3.5.10].

3.5.2. Dekametrie [3.1.17]

3.5.2.1. Grundlagen und Meßtechnik

Da das dielektrische Verhalten von Stoffen (Abschn. 3.1.7.) zu Kapazitätsänderungen führt, wenn sie sich innerhalb eines Kondensators befinden, können durch die Messung seiner Kapazität Aussagen über die Qualität der Stoffe und, bei Stoffgemischen, über ihre Mengenverhältnisse gemacht werden. Die bei dieser Methode zu bestimmende Größe ist also die Kapazität C_L des Ersatzschaltbildes (Abschn. 3.1.4.) einer Meßzelle. Da die Grenzflächenimpedanz der Elektroden bei angelegter Wechsel-

spannung sehr klein wird (Abschn. 3.5.1.), im Gegensatz zur Konduktometrie aber C_L messend erfaßt werden soll, kann folgendes vereinfachte Ersatzschaltbild für dekametrische Bestimmungen angenommen werden:

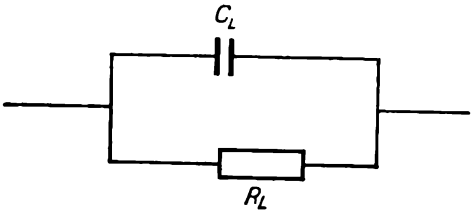


Bild 3.5.4. Ersatzschaltbild einer Meßzelle für dekametrische Bestimmungen

Die Größe von R_L wird bestimmt durch die ionogenen Bestandteile des Dielektrikums. Bei Messungen im Dispersionsgebiet (Abschn. 3.1.7.) ist in R_L noch die Energieabsorption durch das Dielektrikum enthalten (DEBYE-Verluste).
Aus dem Ersatzschaltbild erkennt man, daß zur Realisierung der Forderung, C_L als maßgebende Größe im Stromkreis zu erhalten, $R_L \gg 1/\omega C_L$ sein muß. Das bedeutet, daß die zur DK-Bestimmung angewandte Kapazitätsmessung in elektrolytfreien Systemen ($R_L \to \infty$) oder bei sehr hohen Frequenzen ($1/\omega C \ll R_L$) durchzuführen ist.
Abgesehen von den für Messungen bei sehr hohen Frequenzen (über 100 MHz) eingesetzten Wellenmethoden und Hohlraumresonatoren [3.5.11], bedient man sich kapazitiver Meßverfahren unter Berücksichtigung der oben abgeleiteten Bedingungen.
Zwei Gerätetypen sind dabei zu unterscheiden:

a) Meßbrücken (NERNST übertrug das Prinzip der WHEATSTONschen Brücke auf die Messung von kapazitiven Blindwiderständen mit Wechselströmen verschiedener Frequenzen),
b) Geräte mit Schwingkreisen. Nach dem Schwingkreisprinzip arbeiten auch die meisten handelsüblichen DK-Meter. Die Resonanzfrequenz eines Schwingkreises hängt von der Selbstinduktion L der Spule und der Kapazität C des Kondensators ab und wird durch die THOMSONsche Schwingungsformel bestimmt:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{3.5.2}$$

Wird zur Kapazität C des Kreises eine Meßzelle mit der Kapazität C' parallel geschaltet, findet eine Verstimmung des Schwingkreises statt, und die Resonanzfrequenz berechnet sich jetzt zu

$$f' = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C + C')}} \tag{3.5.3}$$

Damit ergeben sich prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten zur Messung von C' und entsprechend auch zur DK-Messung. Einmal kann die Frequenzänderung $(f - f')$ bestimmt werden, und zum anderen kann die Frequenzänderung durch

einen Drehkondensator kompensiert werden, bis der Resonanzpunkt wieder erreicht ist. Als Resonanzkriterien können dabei charakteristische Anoden- oder Gitterstromänderungen von einstufigen Oscillatoren dienen [3.5.12]. Zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten ist eine Eichung der Meßanordnung erforderlich. Dies kann sowohl mit Eichlösungen als auch mit Präzisionskondensatoren erfolgen.

EICHUNG MIT EICHFLÜSSIGKEITEN. Füllt man nacheinander verschiedene Eichflüssigkeiten mit bekannten DK-Werten in die Meßzelle und stellt die jeweiligen Skalenteile, um die der Drehkondensator bis zur Resonanz verändert werden muß, fest, kann man aus der sich ergebenden Kurve (eine Gerade im Grobmeßbereich) DK-Werte unbekannter Substanzen ermitteln.

EICHUNG MIT KONDENSATOREN. Mit Präzisionskondensatoren kann man die Skala des DK-Meters in pF eichen. Dazu bestimmt man die Skalenteile, die sich ergeben, wenn nur die Zuleitungsdrähte am DK-Meter befestigt sind. Dieser Wert wird bei allen folgenden Messungen berücksichtigt (Schaltkapazität C_s). Danach muß die Eigenkapazität der verwendeten Meßzelle bestimmt werden (C_0). Die Werte C_0 und C_s bestimmt man durch Messungen von zwei Eichflüssigkeiten mit bekannten DK-Werten. Nach deren Ermittlung ergibt sich der DK-Wert der unbekannten Substanz zu

$$\varepsilon = \frac{C_M - C_s}{C_0} \tag{3.5.4}$$

wobei C_M der aus der Eichkurve ermittelte Kapazitätswert ist.

3.5.2.2. Anwendung dielektrischer Messungen

Neben den Bestimmungen der DK zur Charakterisierung eines Stoffes und den noch zu besprechenden analytischen Konzentrationsbestimmungen dienen dekametrische Messungen auch zur Lösung solcher Probleme wie

- Strukturuntersuchung von Hochpolymeren und Eiweißen [3.5.13, 3.5.14],
- Messung von Resonanz- und Mesomerieerscheinungen [3.5.15],
- Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Dipolmoment und anderen molekularen Eigenschaften, z. B. den Verteilungskoeffizienten [3.5.16],
- kinetische Untersuchungen [3.5.17],
- Untersuchung von Flüssigkeitsstrukturen (Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmoments) [3.5.18],
- Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen [3.5.19],
- Aufklärung von Beziehungen zwischen der HAMMATschen Reaktivitätskonstanten und dem Dipolmoment [3.5.20],
- Bestimmung dielektrischer Relaxationsparameter in Lösungen [3.5.21 bis 3.5.23],
- dielektrische Relaxationsstudien über Messung komplexer DK-Werte in Flüssigkeiten [3.5.24].

Am Beispiel der Untersuchung der Molekülgeometrie sei die Aussagemöglichkeit dekametrischer Untersuchungen kurz erläutert. Völlig symmetrische Molekeln zeichnen sich durch das Dipolmoment (Abschn. 3.1.7.) Null aus. Im Falle des CO_2 ergibt sich ein Dipolmoment $\mu = 0$, d. h., der Bau des Moleküls ist gestreckt, denn nur in diesem Falle kann $\mu = \sum e \cdot l$ gleich Null sein. Daraus, daß CCl_4 ebenfalls dipollos ist, folgt, daß das Molekül Tetraederstruktur hat, denn nur bei tetraedrischer Anordnung heben sich die vier C—Cl-Bindungsmomente auf.

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN MITTELS DK-MESSUNGEN [3.1.17, 3.1.20, 3.1.25]. Die wesentlichsten Einsatzmöglichkeiten der DK-Metrie in der Analytik seien kurz erwähnt.

Die hohe DK des Wassers ($\varepsilon_{20°} = 80{,}4$; gilt nur für assoziierten Zustand, wechselwirkungsfrei $\varepsilon = 31$) erlaubt es, mit DK-Messungen recht präzise Wasserbestimmungen in binären Gemischen durchzuführen. Die DK wasserhaltiger Gemische kann nach

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A V_A + \varepsilon_B V_B)/100 \qquad (3.5.5)$$

ε_{AB} DK des Gemisches
ε_A DK des Wassers
ε_B DK des Lösungsmittels
V_A, V_B Anteile in Vol.-%

errechnet werden.

Allerdings ist das durch Gleichung (3.5.5) gegebene lineare Verhalten nur selten realisiert, so daß der Wassergehalt über Eichkurven zu ermitteln ist.

Für die analytische Bestimmung eines Systems aus n Komponenten müssen $(n - 1)$ Meßgrößen bekannt sein. So erfordert die Analyse eines Dreistoffsystems neben der DK noch die Bestimmung einer anderen Stoffkonstanten, z. B. des Brechungsindex oder der Dichte.

Reinheitskontrollen von Substanzen werden ebenfalls häufig mittels DK-Messungen durchgeführt. Gegenüber einer Reinheitskontrolle anhand des Brechungsindex haben sie den Vorteil, da es sich um eine HF-Methode handelt, daß auch mit äußeren Elektroden gearbeitet, d. h. auch eine Probe in geschlossenem Gefäß untersucht werden kann. Diese Art der Messung ist auch für Plaste und Pulver geeignet [3.5.25].

Der dielektrische Verlustfaktor (Abschn. 3.1.7.) spricht sehr empfindlich auf geringe Veränderungen der Proben an, und seine Bestimmung gestattet Aussagen über die Qualität eines Produktes (z. B. von Isolierölen) [3.1.17].

3.6. Betrachtungen zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit elektroanalytischer Methoden

Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit elektroanalytischer Methoden ist schwierig, da die Einschätzung nicht losgelöst vom analytischen Problem betrachtet werden kann. Die gebräuchlichen Kriterien wie Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Nachweis-

Tabelle 3.6.1. Vergleichende Übersicht elektroanalytischer Methoden

Methode	durchschnittliches Nachweisvermögen in mol l^{-1}	durchschnittliche Standardabweichung in % rel.	Selektivität	Simultanbestimmungen
Potentiometrie	10^{-6}	3	bei Einsatz ionenselektiver Elektroden	nur bei Anwendung der Potentiometrie als Indiziermethode (potentiometrische Titration)
Gleichstrompolarographie	10^{-5}	1 ... 3	vorhanden, je nach Auflösungs- und Trennvermögen	bei ausreichendem Auflösungs- und Trennvermögen gut möglich
Peakvoltammetrie	$5 \cdot 10^{-7}$	1 ... 5	vorhanden, je nach Auflösungsvermögen	möglich, je nach Auflösungs- und Trennvermögen; Auswertung der Nachfolgepeaks, aber fehlerbehafteter (s. S. 147)
Amperometrie	10^{-5}	2 ... 5	nur für die am leichtesten oxydierbare (oder reduzierbare) Komponente	nicht möglich
Inversvoltammetrie	10^{-9} ... 10^{-10}	4 ... 10	bei geeigneter Wahl des Anreicherungspotentials möglich	möglich
Chronopotentiometrie	$5 \cdot 10^{-5}$	1 ... 5	je nach Auflösungsvermögen	nur bedingt, da Konzentration des zuerst reagierenden Depolarisators Transitionszeit des nachfolgenden beeinflußt
Wechselstrompolarographie	$5 \cdot 10^{-5}$	1 ... 3	entsprechend Auflösungs- und Trennvermögen	sehr gut möglich
Square-wave-Polarographie	10^{-7}	1 ... 3	entsprechend Auflösungs- und Trennvermögens sehr gut	sehr gut möglich
Leitfähigkeitsmessungen	10^{-5} ... 10^{-6}	2	nicht selektiv	nur bei Anwendung als Indiziermethode (konduktometrische Titration)

qualitative und (oder) quantitative Aussage	Auflösungsvermögen	Trenn-vermögen	kontinuierliche Messungen
quantitative Methode	Definition trifft auf Methode nicht zu	Definition trifft nicht zu	sehr gut geeignet, wenn Ionenstärke der Meßlösung relativ konstant (s. S. 128)
qualitative und quantitative Aussage	150 mV	etwa 50 : 1	bei geeigneter System-zusammensetzung und in ruhender Lösung möglich
qualitative und quantitative Aussage	50 mV (bei höheren Potentialänderungsgeschwindigkeiten)	100 : 1 (max. 400 : 1)	wie Gleichstrompolarographie
nur quantitative Aussage	Definition trifft nicht zu	Definition trifft nicht zu	gut geeignet
quantitative Methode			diskontinuierlich
qualitative und quantitative Aussage	150 mV		für die am leichtesten oxydierbare (oder reduzierbare) Komponente möglich
qualitative und quantitative Aussage	40 mV	max. 500 : 1	wie Gleichstrom-polarographie
qualitative und quantitative Aussage	40 mV	50000 : 1	wie Gleichstrom-polarographie
nur quantitative Aussage	trifft nicht zu	trifft nicht zu	für ionenhaltige Systeme sehr gut möglich

Tabelle 3.6.1. (Fortsetzung)

Methode	durchschnittliches Nachweisvermögen in mol l^{-1}	durchschnittliche Standardabweichung in % rel.	Selektivität	Simultanbestimmungen
DK-Metrie	10^{-2} ... 10^{-3} % (bei Messung des dielektrischen Verlustfaktors bis 100 mal empfindlicher)		nicht selektiv	

vermögen (Abschn. 1.2.) sind wichtige, aber allein nicht ausreichende Charakteristika für die vergleichende Beschreibung der Leistungsfähigkeit. Da die zu untersuchenden Stoffe in den meisten praktischen Fällen Mehrkomponentensysteme darstellen, bedarf es zur Abschätzung der Einsatzmöglichkeit bzw. zur Auswahl der geeignetsten Methode noch der Kenntnis zusätzlicher Kriterien. Dabei ist auch die Frage entscheidend, gestattet das Meßsignal nur eine qualitative bzw. quantitative Auswertung oder liefert es gleich beide Aussagen? Ebenso interessiert, ob die Größe des Meßsignals auch bei Anwesenheit vieler Komponenten nur durch eine von ihnen bestimmt wird, d. h., ob sich die Methode durch Selektivität auszeichnet. Weiterhin muß bekannt sein, in welchem Maße Simultanbestimmungen, also die gleichzeitige Erfassung mehrerer Systembestandteile möglich sind.

Die letzte Frage hängt eng mit dem Problem des sogenannten Auflösungsvermögens einer Methode zusammen, d. h., wie weit dürfen die stoffspezifischen Signale beieinander liegen, damit sie noch getrennt erkannt werden? Für gleich- und wechselstrompolarographische Methoden sowie für die Peakvoltammetrie und Chronopotentiometrie definiert man das Auflösungsvermögen wie folgt: Als Maß des Auflösungsvermögens gilt die Differenz der Halbstufen-, Peak- oder Viertelstufenpotentiale zweier Depolarisatoren, wo bei gleichen Signalgrößen beider (oder gleichen Konzentrationen) noch eine Auftrennung der Signale erkennbar ist.

Für die in der Praxis häufigen Fälle, daß ein Depolarisator (D_s) als Spurenkomponente und der andere ($D_ü$) in großem Überschuß vorliegt, reicht das Auflösungsvermögen als Eignungskriterium für die betreffende Methode jedoch nicht aus. Daher wurde noch der Begriff des Trennvermögens eingeführt und als das größtmögliche Konzentrationsverhältnis ($C_{Dü}/C_{Ds}$) definiert, bei dem noch eine Auflösung erfolgt. Dieses Grenzverhältnis hängt sowohl von der Differenz der Halbstufen- bzw. Peakpotentiale (ΔE) beider Stoffe als auch davon ab, ob die Spurenkomponente bei positiveren (günstigerer Fall) oder negativeren Potentialen als die Überschußkomponente reduziert wird. Die in Tabelle 3.6.1 angegebenen Größen gelten für ΔE-Werte von 200 bis 300 mV und für den Fall, daß das Signal der Spurenkomponente vor dem des in Überschuß vorhandenen Depolarisators registriert wird.

qualitative und (oder) quantitative Aussage	Auflösungsvermögen	Trenn-vermögen	kontinuierliche Messungen
qualitativ als Reinheits-prüfung über DK-Wert; quantitativ bei Ermittlung der Zusammensetzung binärer (oder ternärer) Mischungen	trifft nicht zu	trifft nicht zu	sehr gut bei Reinheits-prüfungen und Produkt-überwachungen geeigneter Systeme

In Hinblick auf prozeßanalytische Belange interessiert besonders das Problem der Einsatzmöglichkeit für kontinuierliche Messungen. Darunter versteht man die ständige Registrierung eines konzentrationsproportionalen Signals, wobei sich der Meßfühler (bei elektroanalytischen Methoden meist die Arbeitselektrode bzw. das gesamte Elektrodensystem) im Produktstrang oder Reaktor befindet. Eine nur diskontinuierlich arbeitende Methode erfordert primär Probenahme aus dem Produktstrang und eventuell Zudosierung weiterer Stoffe (z. B. bei Titrationsmethoden). Eine prinzipiell kontinuierlich einsetzbare Methode kann auch zwangsweise diskontinuierliche Arbeitsweise fordern, wenn Eigenschaft und Zusammensetzung des zu messenden Produktes nicht die aus dem Ersatzschaltbild (Abschn. 3.1.4.) abzuleitenden Forderungen erfüllen, und diese erst durch Zudosierung entsprechender Reagenzien eingestellt werden müssen (z. B. Zudosierung von Leitelektrolyt zu einem elektrolytfreien oder -armen System bei voltammetrischer Messung).
Nicht unwesentlich ist schließlich häufig auch die Frage des Zeitbedarfs für eine Messung; entweder aus produktionsorganisatorischen Gründen oder zum Zwecke reaktionskinetischer Untersuchungen (z. B. Photopolarographie [3.2.44] usw.). Tabelle 3.6.1 gibt einen Überblick über Kriterien zur Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten elektroanalytischer Methoden unter den vorausstehend genannten Gesichtspunkten.

LITERATURVERZEICHNIS

[3.1.1] DELAHAY, P., G. CHARLOT u. H. A. LAITINEN: Analytic. Chem. **32** (1960) 103 A
[3.1.2] FORKER, W.: Elektrochemische Kinetik. Berlin: Akademie-Verlag, 1966
[3.1.3] STREHLOW, H.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 119
[3.1.4] STERN, O.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **30** (1924) 508
[3.1.5] GRAHAME, D. C.: Chem. Reviews, **41** (1947) 441
[3.1.6] GRAHAME, D. C.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 740
[3.1.7] KORTÜM, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1972
[3.1.8] DELAHAY, P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry. New York: Interscience Publishers, Inc., 1966

[3.1.9] LANGE, E.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 104
[3.1.10] VETTER, K. J.: Elektrochemische Kinetik. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1961
[3.1.11] HEYROVSKÝ, J.: Chem. Listy **46** (1952) 477
[3.1.12] KOLTHOFF, I. M.: Analytic. Chem. **26** (1954) 1685
[3.1.13] BUTLER, J. A.: Trans. Faraday Soc. **19** (1924) 729
[3.1.14] TAFEL, J.: Z. physik. Chem. **50** (1905) 641
[3.1.15] CLAUSSNITZER, H.: Einführung in die Elektrotechnik. Berlin: VEB Verlag Technik, 1966
[3.1.16] KOSMIN, N. P.: Izvanredna Vyssk. Uckeb. Zaved, Priborost **16** (1973) 97
[3.1.17] OEHME, F.: Dielektrische Meßmethoden. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1961
[3.1.18] DEBYE, P.: Polare Molekeln. Leipzig: Verlag Hirzel, 1929
[3.1.19] BÖTTCHER, C. J. F.: Theory of Electric Polarisation. New York: Interscience Publishers, 1952
[3.1.20] GEISELER, G.: Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie, Bd. II. Berlin: Akademie-Verlag, 1963
[3.1.21] SCHWABE, K.: Physikalische Chemie. Bd. 2 Elektrochemie, Berlin: Akademie-Verlag, 1974
[3.1.22] JEHRING, H.: Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR, 20. Jahrgang Juli 1973
[3.1.23] BERGE, H., H.-D. BORMANN, P. GRÜNDLER, P. JEROSCHEWSKI: Elektroanalytische Methoden. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1974
[3.1.24] ADAMS, R. N.: Elektrochemistry at Solid Electrodes, New York: Marcel Dekker Inc. 1969
[3.1.25] BURDEN, S. L., u. D. E. EULER: Analytic. Chem. **47** (1975) 793
[3.1.26] Klassifizierung und Nomenklatur elektrochemischer Methoden. Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR Beiheft **47** (1981)
[3.2.1] DELAHAY, P.: Instrumental Analysis. New York: Macmillan Companie, 1957
[3.2.2] REILLEY, Ch. N., W. D. COOKE u. N. H. FURMAN: Analytic. Chem. **23** (1951) 1226
[3.2.3] SCHMIEDEL, K.: Potentiometrie; in G. GEISELER: Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie, Bd. II. Berlin: Akademie-Verlag 1963, S. 338–380
[3.2.4] CLERC, J. T., G. KAHR, E. PRETSCH, R. P. SCHOLER u. H. R. WUHRMANN: Chimia **26** (6) (1972) 287
[3.2.5] STACKELBERG, M. V.: Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe; in HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, Bd. II, **2** (1955)
[3.2.6] CLARK, W. M.: Chem. Reviews **2** (1926) 127
[3.2.7] SCHWABE, K.: DP (DDR) 9593; DBP 974398
[3.2.8] RECHNITZ, G. A.: J. chem. Educat. **41** (1964) 385; Talanta [London] **11** (1964) 979, 1467
[3.2.9] SCHWABE, K., u. H. D. SUSCHKE: Angew. Chem. **76** (1964) 39
[3.2.10] EISENMANN, G., D. O. RUDIN u. J. U. CASBY: Science [Washington] **126** (1957) 831
[3.2.11] EISENMANN, G., D. O. RUDIN u. J. U. CASBY: US-Patent 2829090
[3.2.12] EISENMANN, G.: J. Biophysic. **2** (1962) 259
[3.2.13] PORTONY, H. D., L. M. THOMAS u. E. S. GURDJIAN: Talanta [London] **9** (1962) 119
[3.2.14] GARRELS, R. M., M. SATOU, M. E. THOMPSON u. a.: Science [Washington] **135** (1962) 1045
[3.2.15] TRUESDELL, A. H.: Nature [London] **194** (1962) 77
[3.2.16] TRUESDELL, A. H., u. A. M. POMMER: Science [Washington] **142** (1963) 1292
[3.2.17] SCHWABE, K.: pH-Meßtechnik. 3. Aufl., Dresden u. Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff, 1963
[3.2.18] EISENMANN, G., R. BATES, G. MATTOK u. a.: The glass electrode. New York, London, Sydney: Interscience Publishers, 1965
[3.2.19] SCHWABE, K., u. H. D. SUSCHKE: Angew. Chem. **76** (1964) 39
[3.2.20] KORYTA, J.: Analytica chim. Acta **61** (3) (1972) 329

[3.2.21] CAMMANN, K.: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Berlin: Springer Verlag, 1977
[3.2.22] VESELÝ, J., D. WEISS u. K. STULIK: Analysis with Ion-Selektive Electrodes. Ellis Horwood Series 1978
[3.2.23] EISENMANN, G.: Membranes, A Series of Advances, New York: Marcel Dekker, 1973
[3.2.24] LANDSBERG, R.: Z. physik. Chem. **197** (1951) 256
[3.2.25] FREISE, V.: Z. physik. Chem. [Frankfurt/Main] **15** (1958) 48
[3.2.26] PUNGOR, E., u. E. HOLLOS-ROKOSINYI: Acta. chim. Acad. Sci. hung. **27** (1961) 63
[3.2.27] PUNGOR, E., E. J. HAVAS u. K. TOTH: Z. Chem. **1** (1965) 9
[3.2.28] TENDELOO, H. J. C., u. A. KRIPS: Recueil Trav. chim. Pays-bas, **78** (1959) 117
[3.2.29] BARRER, R. M., u. S. D. JAMES: J. physik. Chem. **64** (1960) 417
[3.2.30] DONNAN, F. G.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **17** (1911) 572
[3.2.31] FISCHER, K.: Angew. Chem. **48** (1935) 394
[3.2.32] HUBER, W.: Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Frankfurt/Main: Akadem. Verlagsgesellschaft, 1964; in der Reihe: Methoden der Analyse in der Chemie, Band 1
[3.2.33] GYENES, I.: Titration in non-aqueous media, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1967
[3.2.34] MÜLLER, E.: Elektrometrische Maßanalyse. Dresden, Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff, 1944
[3.2.35] HAHN, F. L., u. G. WEILER: Z. analyt. Chem. **69** (1926) 417
[3.2.36] HAHN, F. L.: pH und potentiometrische Titrierungen. Frankfurt/Main: Akadem. Verlagsgesellschaft, 1964
[3.2.37] GRAN, G.: Analyst **77** (1952) 661
[3.2.38] ROSOTTI, F. J. C., u. H. ROSOTTI: J. chem. Educat. **42** (1965) 375
[3.2.39] MALMSTADT, H. V., u. E. R. TETT: Analytic. Chem. **26** (1954) 1348, 27 (1955) 1757
[3.2.40] MANN, Ch. K.: »Nonaquevus Solvents for Electrochemical Use« in A. J. BARD: Electroanalytical Chemistry Vol. 3, New York: Marcel Dekker, Inc., 1969
[3.2.41] HEYROVSKY, J., u. J. KUTA: Grundlagen der Polarographie. Berlin: Akademie-Verlag, 1965
[3.2.42] DELAHAY, P.: Instrumental Analysis. New York: Macmillan Companie, 1957
[3.2.43] KOUTECZKY, J.: Czechoslov. J. Physics **2** (1953) 50
[3.2.44] KRJUKOWA, T. A., S. J. SINJAKOWA u. T. W. AREFEJEWA: Polarographische Analyse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1964
[3.2.45] GEISLER, M.: Polarographische Analyse. (Moderne Spurenanalyse Bd. 5.) Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1980
[3.2.46] RANDLES, J. E. B.: Trans. Faraday Soc. **44** (1948) 327
[3.2.47] ŠEVČIK, A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **13** (1948) 349
[3.2.48] MATSUDA, H., u. Y. AYABE: Z. Elektrochem. **59** (1955) 494
[3.2.49] NEEB, R.: Z. analyt. Chem. **171** (1959) 321
[3.2.50] LORD, Jr., S. S., R. C. O'NEILL u. L. B. ROGERS: Analytic. Chem. **24** (1952) 209
[3.2.51] NEEB, R.: Inverse Polarographie u. Voltammetrie. Berlin: Akademie-Verlag, 1969
[3.2.52] REINMUTH, W. H.: J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 6358
[3.2.53] NEEB, R., G. WILLEMS u. J. KIEHNAST: Z. analyt. Chem. **249** (1970) 86
[3.2.54] KEMULA, W., u. Z. KUBLIK: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **18** (1958) 104
[3.2.55] BARKER, G. C.: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **18** (1958) 118
[3.2.56] MIZUIKE, A., T. MIWA u. S. OKI: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **44** (1969) 425
[3.2.57] NAUMANN, R., u. W. SCHMIDT: Z. analyt. Chem. **257** (1971) 337
[3.2.58] GEYER, R., G. HENZE u. J. HENZE: Wiss. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **8** (1967) 259
[3.2.59] BERGE, H., u. P. JEROSCHEWSKI: Z. analyt. Chem. **230** (1967) 259
[3.2.60] BERGE, H., u. U. DRESCHER: Z. analyt. Chem. **231** (1967) 11
[3.2.61] BERGE, H., A. DRESCHER u. P. JEROSCHEWSKI: Z. analyt. Chem. **248** (1969) 1
[3.2.62] BERGE, H., u. A. DRESCHER: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **52** (1970) 363

[3.2.63] DELAHAY, P., u. G. MAMANTOV: Analytic. Chem. **27** (1955) 478
[3.2.64] DAVIS, D. G.: in A. J. BARD: Electroanalytical Chemistry, Volume 1. New York: Marcel Dekker, Inc., 1967
[3.2.65] HOFFMANN, H., u. W. JAENICKE: Z. analyt. Chem. **186** (1962) 93
[3.2.66] PAUNOVIC, M.: J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **14** (1967) 447
[3.2.67] KONOPIK, N.: Österr. Chemiker-Ztg. **54** (1953) 234
[3.2.68] SALOMON, E.: Z. physik. Chem. **24** (1897) 55
[3.2.69] FOULK, C. W., u. A. T. BAWDEN: J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2045
[3.2.70] GUZMANN, J., u. A. RANCANO: ref. Z. analyt. Chem. **103** (1935) 445
[3.2.71] AGASJAN, P. K., u. E. R. NIKOLAJEWA: Zavodsk. Lab. **29** (1963) 773
[3.2.72] DUSINSKY, G.: Chem. analit [Warszawa] **3** (1958) 445
[3.2.73] CRUSE, K.: Angew. Chem. **65** (1953) 232
[3.2.74] REILLEY, Ch. N., W. D. COOKE u. N. H. FURMAN: Analytic. Chem. **23** (1951) 1223
[3.2.75] TEGZE, M.: ref. Z. analyt. Chem. **155** (1955) 199
[3.2.76] WALISCH, W.: Chim. analytique **39** (1957) 63
[3.2.77] DUYCKAERTS, G.: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **8** (1953) 57
[3.2.78] GAUGUIN, R.: Analytica chim. Acta [Amsterdam] **7** (1952) 105
[3.2.79] BURDEN, S. L., u. E. D. EULER: Analytic. Chem. **47** (1975) 793
[3.3.1] ABRESCH, K., u. I. CLAASSEN: Die coulometrische Analyse. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH, 1961
[3.3.2] LINGANE, J. J.: J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1916
[3.3.3] EHLERS, V. B., u. J. W. SEASE: Analytic. Chem. **31** (1959) 16
[3.3.4] McNEVIN, W. M., B. B. BAKER u. R. D. McIVER: Analytic. Chem. **25** (1953) 274
[3.3.5] McNEVIN, W. M., u. R. D. McIVER: Analytic. Chem. **27** (1955) 1994
[3.3.6] HERSCH, P.: Galvanic Analysis in »Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation« Vol. 3, Interscience publishers, 1964
[3.3.7] CAMMAN, K.: Z. analyt. Chem. **216** (1966) 294
[3.3.8] LEISEY, F. A.: Analytic. Chem. **26** (1954) 1607
[3.3.9] REILLEY, Ch. N., u. W. W. PORTERFIELD: Analytic. Chem. **28** (1956) 443
[3.4.1] WARBURG, E.: s. Lit. [3.1.10], S. 176
[3.4.2] GERISCHER, H.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **55** (1951) 98
[3.4.3] BREYER, B., u. H. BAUER: Alternating Current Polarography and Tensammetry. New York, London: Interscience Publishers, 1963
[3.4.4] SMITH, D. E.: AC Polarographie and Related Techniques, in A. J. BARD: Elektroanalytical Chemistry Volume 1, New York: Marcel Dekker Inc., 1967
[3.4.5] NÜRNBERG, H. W., u. G. WOLFF: Chemie-Ing. Techn. **38** (1966) 160
[3.4.6] SCHMIDT, H., u. M. v. STACKELBERG: Neuartige polarographische Methoden. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1962
[3.4.7] HEYROVSKÝ, J.: Chem. Listy **35** (1941) 155
[3.4.8] HEYROVSKÝ, J., u. R. KALVODA: Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom. Berlin: Akademie-Verlag, 1960
[3.4.9] KALVODA, R.: Die Technik der oscillographischen Messungen. Dresden, Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff, 1965
[3.4.10] GEISSLER, M., u. C. KUHNHARDT: Square-wave-Polarographie, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1970
[3.4.11] SCHMIDT, H., u. M. v. STACKELBERG: J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **1** (1959/60) 133
[3.5.1] PUNGOR, E.: Oscillometry and Conductometry, Monography Analytic. Chem., Vol. **21** Pergamon Press, 1965
[3.5.2] TAYLOR, R. P., u. N. H. FURMAN: Analytic. Chem. **24** (1952) 1931
[3.5.3] CRUSE, K., u. R. HUBER: Angew. Chem. **66** (1954) 625
[3.5.4] JANDER, G., u. F. PFUND: Die konduktometrische Maßanalyse. Berlin: W. de Gruyter u. Co., 1958

[3.5.5] JANDER, G., u. U. F. JAHR: Maßanalyse, Berlin: Walter de Gruyter u. Co., 1961
[3.5.6] CRUSE, K.: HF-Titration. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1957
[3.5.7] STUHEC, K.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **2** (1959–60) 295
[3.5.8] CRUSE, K.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 1123
[3.5.9] ROBERTIS, A., C. D'ARRIGIO, A. BELLOMO u. A. CASSODE: J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **51** (1974) 441
[3.5.10] KLUG, O.: Magyar Kémikusok Lapja **38** (1973) 265
[3.5.11] BORGINS, F.: Naturwissenschaften **21** (1941) 516
[3.5.12] OEHME, F.: Chemiker-Ztg. **80** (1956) 162
[3.5.13] EDSALL, J. T.: Fortschr. chem. Forsch. **1** (1950) 157
[3.5.14] MARGUNOV, N. N., u. V. S. SKURIKHINA: Vysorkomol. Soedin, Ser. A 15 (1973) 1382–89
[3.5.15] MOLL, F., u. E. LIPPERT: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1953) 853
[3.5.16] FRANC, J., u. J. LATINATZ: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20** (1955) 817
[3.5.17] OEHME, F.: Chem. Techn. **3** (1951) 171
[3.5.18] MECKE, R.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52** (1948) 269
[3.5.19] SUTTON, E.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1122
[3.5.20] McDANIEL, B., u. H. C. BROWN: J. org. Chemistry **23** (1958) 420
[3.5.21] CHANDRA, S., u. J. PRAKASH: J. physic. Soc. Japan **35** (1973) 876
[3.5.22] CHANDRA, S., u. R. A. YADAY: Bull. chem. Soc. Japan **46** (1973) 1900
[3.5.23] GRETTE, J. C.: J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **70** (1973) 282
[3.5.24] GOUTONY, J., u. J. BROUDEAU: Rev. Physik. Appl. **8** (1973) 165
[3.5.25] OEHME, F.: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten. Apolda: Wissenschaftliche Schriftenreihe des VEB Laborchemie, 1953
[3.5.26] OEHME, F., u. W. RICHTER: Instrumentelle Titrationstechnik. ABC der Meß- und Analysentechnik. Heidelberg: Hüthig-Verlag 1983

4. Angewandte Spektroskopie

4.1. Theoretische Grundlagen

Mit Hilfe der angewandten Spektroskopie beobachtet man Wechselwirkungserscheinungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Atomen oder Molekülen des untersuchten Stoffes. Diese Wechselwirkung läßt Signale bei diskreten Frequenzen entstehen. Das legt den Schluß nahe, daß die Wechselwirkungen mit den durch Quantenbedingungen festgelegten Energieniveaus der Atome oder Moleküle zusammenhängen. In dem sehr weit gespannten elektromagnetischen Spektrum liegen den Wechselwirkungen die verschiedenartigsten physikalischen Gesetzmäßigkeiten zugrunde. Mit den Methoden der angewandten Spektroskopie können deshalb vielfältige und detaillierte Informationen über Zusammensetzung und Aufbau der Stoffe erhalten werden.

4.1.1. Das elektromagnetische Spektrum

Die zu analytisch-chemischen Aussagen genutzte elektromagnetische Strahlung umfaßt das Frequenzgebiet von 10^6 bis 10^{20} Hz, also den Bereich der Radiowellen, der Wärmestrahlung, des sichtbaren und ultravioletten Lichtes bis hin zum Gebiet der Röntgenstrahlung. Bereits 1865 wurde durch MAXWELL und durch HERTZ das einheitliche Wesen der elektromagnetischen Strahlung erkannt. Alle hier betrachteten elektromagnetischen Wellen sind Transversalwellen. Die Schwingung von elektrischem Vektor $\boldsymbol{E}$ und magnetischem Vektor $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{E}$ erfolgt senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung. Diese wurde in allen Gebieten des Spektrums mit $c \approx 3 \cdot 10^8$ ms^{-1} (im Vakuum) gemessen. Frequenz ν und Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung sind durch $c = \lambda\nu$ miteinander verknüpft. Für die Energie der Strahlung (Photonenenergie) gilt

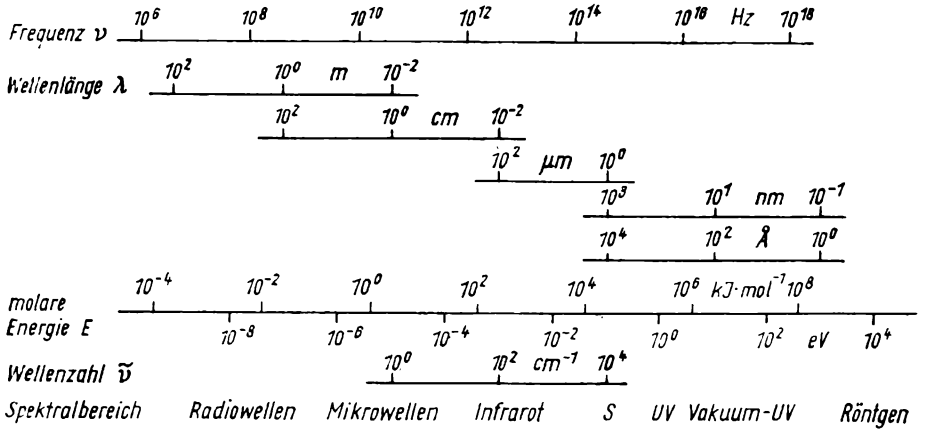
$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{4.1.1}$$

h PLANCKsches Wirkungsquantum
($h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s)

In den einzelnen Bereichen des Spektrums bevorzugt man unterschiedliche Maßzahlen. Im Gebiet der Radio- und Mikrowellen (Tab. 4.1.1) benutzt man vorwiegend

die Angabe der Frequenz (in Hz bzw. Vielfachen dieser Größe). Bei Frequenzen oberhalb 10^{12} Hz (Infrarotgebiet) sind Frequenzmessungen im Gegensatz zur Wellenlängenmessung nur noch mit ungenügender Präzision möglich. Deshalb verwendet man als Maßeinheit vielfach die Wellenlänge (in m oder Bruchteilen davon). Nach Gleichung (4.1.1) besteht Proportionalität zwischen Energie und Reziprokwert der Wellenlänge. Dieser Zusammenhang erlaubt ein schnelles Überschauen von energetischen Verhältnissen, deshalb tritt anstelle der Wellenlänge λ immer mehr ihr Reziprokwert $1/\lambda = \tilde{\nu} = \nu/c$, den man als Wellenzahl (in cm^{-1}) bezeichnet.

Tabelle 4.1.1. Das elektromagnetische Spektrum



Zur Umrechnung von Wellenzahl in Energiegrößen gilt:

$$1\ cm^{-1} = 2{,}858\ cal\ mol^{-1} = 1{,}2395 \cdot 10^{-4}\ eV/Molekül = 11{,}97\ J\ mol^{-1}$$

Entsprechend der Beobachtungsmöglichkeit für die Strahlung unterteilt man das gesamte elektromagnetische Spektrum in einzelne Bereiche. Das Gebiet der Infrarotstrahlung, des sichtbaren und des ultravioletten Lichtes bezeichnet man insgesamt als das »optische Spektrum«, da hier optische Bauelemente (Linsen, Spiegel, Prismen, Gitter) als experimentelle Hilfsmittel benutzt werden. Scharfe Grenzen sind für das Gebiet des sichtbaren Lichtes (25000 bis 12500 cm^{-1} bzw. 400 bis 800 nm) gegeben. Durch die Lichtabsorption der Luft unterhalb 200 nm trifft man auf eine weitere scharfe Grenze. Das Gebiet zwischen 200 und 400 nm bezeichnet man oft als das »Quarz-UV«, weil Linsen oder Prismen zum Experiment in diesem Gebiet aus Quarz bestehen. Untersuchungen im Bereich <200 nm sind nur mit evakuierten Geräten möglich, dieses Gebiet wird deshalb als »Vakuum-UV« bezeichnet. Zwischen allen anderen Bereichen sind die Grenzen fließend, teilweise überlappen sich die einzelnen Bereiche.

4.1.2. Wechselwirkungsmechanismen

Atome und Moleküle existieren in diskreten Energiezuständen. Zwischen diesen Zuständen sind Übergänge möglich durch Aufnahme oder Abgabe von Energie. Wird Energie aufgenommen, so spricht man von Absorption, wird Energie (z. B. in Form eines Quants) abgestrahlt, so bezeichnet man dies als Emission. Zwischen der Energiedifferenz zweier beliebiger Niveaus E' und E'' ($E' > E''$) und der Frequenz der absorbierten oder emittierten Strahlung besteht gemäß Gleichung (4.1.1) die Beziehung

$$E' - E'' = \Delta E = h\nu \tag{4.1.2}$$

Ist E'' gleichzeitig der Grundzustand, so wird dafür auch E_0 geschrieben. Die darüber liegenden Niveaus werden mit $E_1, E_2 \ldots$ angegeben.

Die Absorption oder Emission von Strahlung ist an die Erfüllung von Gleichung (4.1.2) gebunden.

BESETZUNGSDICHTEN. Bei einer sehr großen Zahl identischer Teilchen (Atome oder Moleküle) sind die einzelnen Energieniveaus $E_0, E_1 \ldots$ unterschiedlich dicht besetzt. Im Falle des thermodynamischen Gleichgewichtes folgen die Teilchenzahlen in den einzelnen Energieniveaus $N_0, N_1 \ldots$ einer BOLTZMANN-Verteilung:

$$\frac{N_1}{N_0} \sim \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right) \tag{4.1.3}$$

ΔE Anregungsenergie $E_1 - E_0$
k BOLTZMANN-Konstante R/N_L ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1})
T absolute Temperatur

Im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt bei vorgegebener Temperatur der Abstand der Energieniveaus $E_1 - E_0$ das Besetzungszahlverhältnis N_1/N_0. Ist der Abstand der Energieniveaus sehr groß gegenüber der thermischen Energie ($E_1 - E_0 \gg kT$), so ist der Grundzustand bedeutend dichter besetzt als der angeregte Zustand ($N_1 \ll N_0$). Liegt der angeregte Zustand dicht beim Grundzustand ($E_1 \approx E_0$, damit $E_1 - E_0 \leqq \leqq kT$), dann nähert sich das Besetzungszahlverhältnis N_1/N_0 dem Wert Eins. N_1/N_0 wird dann durch Temperaturänderungen besonders stark beeinflußt. Die thermische Energie bei Zimmertemperatur darf in der Größenordnung von 1260 J mol^{-1} angenommen werden. Nach Gleichung (4.1.1) entspricht dies einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} \approx 100$ cm^{-1}. Es ist daher mit $N_1 \approx N_0$ bei allen spektroskopischen Methoden zu rechnen, deren Frequenzgebiet unterhalb 100 cm^{-1} ($\approx 10^{12}$ Hz) liegt.

ÜBERGANGSMÖGLICHKEITEN. Die Energieaufnahme (Strahlungsabsorption) oder die Energieabgabe (Strahlungsemission) eines Atoms oder Moleküls bewirkt den Übergang zwischen zwei Energieniveaus. Im Gebiet des optischen Spektrums beobachtet man Übergänge elektrischer Dipole (Wechselwirkung mit dem elektrischen Vektor $\boldsymbol{E}$ der Strahlung). Es ist jedoch auch die Wechselwirkung des magnetischen

Vektors H der Strahlung mit magnetischen Dipolen (Stoffe mit magnetischem Moment $\neq 0$) möglich. Derartige Übergänge beobachtet man mit Hilfe der magnetischen Resonanzspektroskopie. Für elektrische und magnetische Dipole gibt es folgende Übergangsmöglichkeiten:

a) Absorption

Durch Energieaufnahme aus der elektromagnetischen Strahlung erfolgt der Übergang $E_0 \rightarrow E_1$, dieser Prozeß wird durch die elektromagnetische Strahlung induziert. Er tritt sowohl bei elektrischen als auch bei magnetischen Dipolen auf, seine Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$P_A = u(\nu)\, B_{01} \tag{4.1.4}$$

$u(\nu)$ spektrale Energiedichte des Strahlungsfeldes
B_{01} EINSTEIN-Koeffizient der Absorption

Die Übergangswahrscheinlichkeit P_A kann als die Zahl der Energieübergänge je Zeiteinheit angesehen werden. Der EINSTEIN-Koeffizient B_{01} charakterisiert die Anregungswahrscheinlichkeit des betreffenden Systems.
Vom Molekül aufgenommene Energie wird oft in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, sie kann aber auch als Energiequant abgestrahlt werden oder ein Molekül in einen angeregten, besonders reaktionsfähigen Zustand versetzen.

b) Spontane Emission

Das Teilchen befindet sich im angeregten Zustand, bei einem Übergang $E_1 \rightarrow E_0$ wird ein Photon $h\nu$ abgestrahlt. Dieser Prozeß ist unabhängig vom äußeren Strahlungsfeld, er besitzt die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{sp} = A_{10} \tag{4.1.5}$$

A_{10} EINSTEIN-Koeffizient der spontanen Emission

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist hier also eine Konstante, sie hängt nur von dem vorliegenden Atom oder Molekül ab. Die bei der spontanen Emission auftretende Strahlung breitet sich gleichmäßig nach allen Richtungen aus, sie ist isotrop. Spontane Emission wird bevorzugt beobachtet bei Energieübergängen elektrischer Dipole.

c) Induzierte Emission

Es erfolgt hier ebenfalls ein Übergang $E_1 \rightarrow E_0$. Im Gegensatz zur spontanen Emission läuft der Übergang jedoch nicht freiwillig ab, sondern erst nach Induzierung durch ein äußeres Strahlungsfeld. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann analog Gleichung (4.1.4) angegeben werden zu

$$P_I = u(\nu)\, B_{10} \tag{4.1.6}$$

B_{10} EINSTEIN-Koeffizient der induzierten Emission

Die emittierte Strahlung besitzt die gleiche Ausbreitungsrichtung wie die induzierende Strahlung. Sie ist also anisotrop. Induzierte Emission tritt vorwiegend bei Übergängen magnetischer Dipole auf.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Zahl der Absorptionsprozesse gleich der Zahl der Emissionsprozesse. Es gilt daher

$$N_1[A_{10} + u(\nu)\, B_{10}] = N_0\, u(\nu)\, B_{01} \tag{4.1.7}$$

N_0, N_1 Zahl der Teilchen im Grundzustand (E_0) und im angeregten Zustand (E_1)

Aus Gleichung (4.1.7) erhält man durch Vergleich mit der PLANCKschen Formel für die spektrale Energiedichte der schwarzen Strahlung die EINSTEINschen Beziehungen

$$g_1 B_{10} = g_0 B_{01} \tag{4.1.8}$$

$$A_{10} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{01} \tag{4.1.9}$$

Dabei charakterisieren die statistischen Gewichte g_1 und g_0 die Anzahl der übereinstimmenden Energieniveaus. Im Falle, daß die beiden betrachteten Energieniveaus unterschiedliche Energie besitzen (»nicht entartete Niveaus« mit $g_1 = g_0$) ergibt sich aus Gleichung (4.1.8) die Gleichheit der Übergangswahrscheinlichkeiten für induzierte Emission und für Absorption. Aus Gleichung (4.1.9) folgt weiter, daß mit wachsender Frequenz ν die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission zunimmt. Aus diesem Grunde ist bei den Frequenzen der magnetischen Resonanzspektroskopie (10^6 bis 10^{11} Hz) die Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge vernachlässigbar klein im Gegensatz zur optischen Spektroskopie ($> 10^{12}$ Hz).

Die Desaktivierung des angeregten Zustandes kann auch ohne Emission von Photonen erfolgen. Derartige strahlungslose Übergänge kommen durch elektrische Wechselwirkung mit der Umgebung des Teilchens zustande. Die Rückkehr in den Grundzustand (Relaxation) erfolgt direkt oder über Zwischenstufen. Relaxationsprozesse spielen eine wichtige Rolle bei Wechselwirkungserscheinungen magnetischer Dipole.

Bei angeregten Elektronen kann der strahlungslose Übergang unter Spinumkehr zu einem metastabilen Zwischenzustand (Triplettzustand) führen. Nach einer gewissen Verweilzeit erfolgt unter Emission einer längerwelligen Strahlung (Lumineszenz) die Rückkehr in den Grundzustand. Erfolgt die Lichtemission nur, solange Energie eingestrahlt wird, so spricht man von Fluoreszenz. Klingt die Lichterscheinung nach Abschalten des äußeren Strahlers langsam ab, so wird dies als Phosphoreszenz bezeichnet.

ALLGEMEINES ABSORPTIONSGESETZ. Energieübergänge können im elektromagnetischen Spektrum als Signale beobachtet werden. Die Lage des Signalmaximums (LORENTZ- oder GAUSS-Funktion) entspricht der Größe der Wechselwirkungsenergie, die Signalintensität (Fläche oder als Ersatzgröße die Höhe des Signalmaximums) ist konzentrations- und stoffabhängig. Sie wird deshalb als Meßgröße zur quantitativen Analyse benutzt. Dabei gilt im Bereich der optischen Spektren und der Röntgenspektren das allgemeine Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \exp(-kN) \tag{4.1.10}$$

I, I_0 Lichtintensität vor bzw. nach Passieren des durchstrahlten Stoffes
k Materialkonstante (Absorptionskoeffizient)
N absorbierende Teilchenzahl

Durch Logarithmieren erhält man als Extinktion

$$\ln \frac{I_0}{I} = E = kN \tag{4.1.11}$$

Zwischen Extinktion E und Anzahl der absorbierenden Teilchen besteht Proportionalität.

SIGNALBREITE. Die natürliche Linienbreite $\Delta\nu$ des Signals wird bestimmt durch die Lebensdauer Δt des Systems im betreffenden Energiezustand. Nach der HEISENBERGschen Unschärferelation gilt

$$\Delta(\Delta E)\,\Delta t \geqq \frac{h}{2\pi} \tag{4.1.12}$$

Hieraus folgt mit $\Delta(\Delta E) = h\nu$

$$\Delta\nu \geqq \frac{1}{2\pi\,\Delta t} \quad \text{bzw.} \quad \Delta\lambda \geqq 2\pi c\,\Delta t \tag{4.1.13}$$

Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes kann durch äußere Einflüsse verringert werden. Das gibt sich nach Gleichung (4.1.12) in einer Verbreiterung der Linie zu erkennen. Moleküle oder Atome in der Gasphase können ihre Anregungsenergie vorzeitig durch Zusammenstöße mit Nachbarteilchen verlieren (strahlungslose Übergänge). Je häufiger derartige Stöße erfolgen, desto kürzer und weniger definiert ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Man beobachtet deshalb eine gesetzmäßige Verbreiterung mit zunehmendem Druck. Diese Erscheinung bezeichnet man als Druckverbreiterung. Verbreiterungen beobachtet man ebenfalls als Folge der Teilchenbewegung in bezug auf die Strahlung. Diese DOPPLER-Verbreiterung $\Delta\lambda_D$ hängt ab von der Temperatur, der Wellenlänge λ und der Masse m des Teilchens. Es ist

$$\Delta\lambda_D \sim \lambda\sqrt{T/m} \tag{4.1.14}$$

Um schmale Signale zu erhalten, ist es günstig, bei geringem Druck und bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten.

4.1.3. Spektren und spektroskopische Methoden

ATOMSPEKTREN. Der Zustand eines Atoms läßt sich durch vier Quantenzahlen beschreiben, es sind dies

a) die Größe und Energie der Ladungsverteilung (Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3 \ldots$),
b) die Form der Ladungsverteilung (Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2 \ldots\ l \leqq n - 1$),
c) die Orientierung der Ladungswolke im Raum (magnetische oder auch Orientierungszahl $m_l = l, (l-1), \ldots, 1, 0, -1, \ldots, (l-1), -1$,
d) der Spin des Elektrons (Spinquantenzahl $m_s = \pm 1/2$).

Die Besetzung der Atomorbitale durch Elektronen erfolgt nach dem PAULI-Prinzip. Danach gibt es in einem Atom keine zwei Elektronen, die einen identischen Satz von

Quantenzahlen besitzen. Die einzelnen Atomorbitale werden entsprechend den HUNDschen Regeln nach steigender Spinmultiplizität aufgefüllt.
Die verschiedenen Bahn- und Eigendrehimpulse (l_i und s_i) der Elektronen eines Atoms (oder Moleküls) addieren sich vektoriell zu einem resultierenden Gesamtdrehimpuls J. Die Wechselwirkung zwischen Bahn- und Eigendrehimpuls wird durch die mit ihnen verknüpften magnetischen Momente vermittelt (Spin-Bahn-Kopplung). Die durch die Nebenquantenzahl l beschriebenen Zustände sind räumlich quantisiert. Für jeden Wert von l gibt es $2l + 1$ äquivalente Raumorientierungen. Diese werden durch die Orientierungsquantenzahl m_l beschrieben. Für die Nebenquantenzahl $l = 0$ erhält man kugelsymmetrische s-Orbitale, für $l = 1$ gibt es bereits drei p-Orbitale mit den Werten $m_l = -1, 0 + 1$. Sie besitzen gleiche Energie und sind völlig äquivalent, wenn für das Atom kein Koordinatensystem vorhanden ist, nach dem es sich räumlich orientieren könnte. Diese Gleichwertigkeit der drei p-Orbitale bezeichnet man als Entartung. Wird ein Atom in ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld gebracht oder in ein Molekül eingebaut, so ist damit ein Koordinatensystem vorgegeben. Zu diesem Bezugssystem können die p-Orbitale unterschiedliche Orientierungen einnehmen, die Entartung wird aufgehoben. Als Folge davon tritt ein Energieunterschied auf zwischen den durch verschiedenes m_l gekennzeichneten Zuständen. Analoges gilt auch für die Entartung eines nicht kompensierten Spinmoments, die man durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aufheben kann (ZEEMANN-Effekt). Bei Energieaufnahme oder -abgabe ändert sich mindestens eine Quantenzahl des Atoms. Hierbei treten Signale im Bereich des optischen Spektrums (800 bis 200 nm) und des Röntgenspektrums (10 bis 1 Å) auf. Im Röntgengebiet wertet man für analytische Zwecke Signale aus, die sich aus Änderungen der Hauptquantenzahl n ergeben. Die optische Atomspektroskopie erlaubt analytische Aussagen insbesondere aus Übergängen mit Änderung der Nebenquantenzahl l (neben Änderungen von n oder m_s). Wegen dieser größeren Anzahl möglicher Übergänge ist der Aufbau der optischen Spektren komplizierter als der Aufbau der Röntgenspektren. Wird die Entartung des Spinmoments für das Elektron m_s durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben, so sind Energieübergänge unter Änderung von m_s möglich, sie geben sich durch Signale im Bereich der Mikrowellen zu erkennen als Spektren der paramagnetischen Elektronenresonanz (englisch: Electron Paramagnetic Resonance, EPR). Wie das Elektron kann gleichermaßen der Atomkern einen Eigendrehimpuls, den Kernspin, besitzen. Auch seine Entartung läßt sich durch ein äußeres Magnetfeld aufheben. Die hierdurch ermöglichten Energieübergänge werden im Bereich der Radiofrequenzen als magnetische Kernresonanzspektren (englisch: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) beobachtet (10^6 bis 10^9 Hz). Man bezeichnet die EPR- und NMR-Spektroskopie gemeinsam als die magnetische Resonanzspektroskopie. Alle Atomkerne mit Kernspins $I = 0$ oder $I = 1/2$ besitzen eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Bei Atomkernen mit $I > 1/2$ treten Abweichungen von dieser sphärischen Symmetrie auf. Diese werden durch das Quadrupolmoment eQ beschrieben. Quadrupolkerne sind z. B. ^{11}B, ^{14}N, ^{17}O, ^{23}Na u. a. m. Kerne mit einer solchen ellipsoidähnlichen Ladungsverteilung können im inhomogenen magnetischen Feld bevor-

zugte Orientierungsrichtungen einnehmen. Die hierbei möglichen Übergänge werden mit Hilfe der Kernquadrupolresonanzspektroskopie [4.1.1] untersucht.

AUSSAGE ATOMSPEKTROSKOPISCHER METHODEN. In der analytischen Praxis setzt man die optischen Atomspektren und die Röntgenspektren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen ein. Bei den optischen Atomspektren werden Emission, Absorption und Fluoreszenz ausgenutzt (»Atom-Emission«, »Atomlinienabsorption«, »Atomfluoreszenz«) [4.1.2, 4.1.3], im Falle der Röntgenspektren wertet man vorzugsweise wegen der leichteren experimentellen Zugänglichkeit die Beobachtung der Fluoreszenz aus (»Röntgenfluoreszenz«). Kernresonanz, Elektronenresonanz und Quadrupolresonanz basieren auf den Eigenschaften eines bestimmten Isotops. Trotzdem spielen sie für die Elementanalyse keine Rolle. Bei den äußerst geringen Wechselwirkungsenergien beeinflußt aber die Umgebung des Isotops (bzw. des Elektrons) die atomaren Energieniveaus, d. h., die Umgebung des betrachteten Teilchens läßt ein oft sehr typisches Spektrum entstehen, das detaillierte Informationen zur Struktur eines Moleküls liefert. Man zählt deshalb diese Methoden der magnetischen Resonanzspektroskopie zum Bestand der Molekülspektroskopie. Führt man einem Atom einen genügend hohen Energiebetrag zu (z. B. mittels einer energiereichen Funkenentladung), so erfolgt nach Verdampfen die Ionisation der Atome. Es ist möglich, Atomionen verschiedener Masse voneinander getrennt zu erfassen. Auf diese Weise erhält man von Mischelementen die Isotopenverteilung bzw. von Elementgemischen die Element- und Isotopenverteilung. Diese Atomionen-Massenspektrometrie [4.1.4] wird in unterschiedlichen Varianten zur quantitativen Bestimmung kleinster Gehalte eingesetzt. Obwohl hier eigentlich keine spektroskopischen Vorgänge [Gl. (4.1.2)] ausgenutzt werden, rechnet man dieses Verfahren zu den atomspektroskopischen Untersuchungsmethoden.

MOLEKÜLSPEKTREN. Durch den komplizierten Aufbau sind bei Molekülen vielfältigere Energieübergänge möglich als beim Atom. Die Energie eines Moleküls kann man in folgende Beträge aufteilen:

- Translationsenergie,
- Rotationsenergie,
- Energie der Kernschwingungen,
- Energie der Elektronenoscillationen.

Bei Translation und Rotation wird das Molekül als Ganzes bewegt, bei Schwingungsvorgängen bewegen sich einzelne Molekülteile gegeneinander. Elektronenanregung erfaßt die Vorgänge in der molekularen (oder atomaren) Elektronenhülle. Die Energie zur Anregung von Rotation, Kernschwingung und Elektronenübergängen ist gequantelt. Im Gegensatz zur Translation lassen sich diese drei Vorgänge deshalb spektroskopisch verfolgen (Tab. 4.1.1). Strahlung des Frequenzbereiches 10^{11} bis 10^{13} Hz ($\approx 10^{1}$ bis 10^{2} cm^{-1}) kann Moleküle im Gaszustand zu Rotationen anregen. Der Drehimpuls ist gequantelt (Rotationsquantenzahl J), die Energiebeträge (etwa

600 J mol^{-1}) sind abhängig von dem Trägheitsmoment der Moleküle, sie liegen in der Größenordnung der thermischen Energie ($E_{th} \approx RT/2 \approx 1250$ J mol^{-1} je Freiheitsgrad für $T = 300$ K). Rotationsspektren werden mit Hilfe der Mikrowellentechnik (schwere Moleküle) oder der Infrarotspektroskopie (leichtere Moleküle) beobachtet. Für analytisch-chemische Aussagen besitzen sie geringe Bedeutung. Schwingungsübergänge beobachtet man entsprechend der benötigten höheren Anregungsenergie (1,0 bis 40 kJ mol^{-1}) im Bereich des Infrarotspektrums (10^{13} bis 10^{14} Hz $\approx 10^2$ bis $5 \cdot 10^3$ cm^{-1}). Die Gesamtenergie des Oscillators ist gequantelt (Schwingungsquantenzahl v). Die Anzahl der möglichen Schwingungen hängt ab von der Zahl der Atome im Molekül, die Zahl der beobachteten Schwingungen wird durch die Molekülsymmetrie bedingt. Bei kleinen Molekülen erlauben die Symmetrieelemente (Symmetriezentrum, Symmetrieachsen, Symmetrieebenen, Drehspiegelachse) eine Voraussage auf die Anzahl der beobachteten Schwingungen. Energiebeträge von genügender Größe (etwa 400 kJ mol^{-1} und mehr) führen zur Anregung von Elektronenübergängen. Die zugehörigen Signale treten – wie die der optischen Atomspektroskopie – meistens im Bereich der sichtbaren (12500 bis 25000 cm^{-1}) und der ultravioletten Strahlung (25000 bis > 50000 cm^{-1}) auf. Werden genügend hohe Energiebeträge zugeführt, so kann das Molekül dissoziieren bzw. können Molekül oder Atom ionisiert werden. Dissoziation und Ionisation geben sich im Spektrum durch das Auftreten charakteristischer Kontinua zu erkennen. Rotation, Schwingung und Elektronenanregung erfolgen nicht unabhängig voneinander. Wegen des großen Unterschiedes der Anregungsenergien ($E_{Rot} \ll E_s \ll E_{El}$) wird in gasförmigen Substanzen bei Schwingungsanregung auch gleichzeitig die Rotation angeregt. Bei Elektronenübergängen beobachtet man gleichzeitig Schwingungs- und Rotationsvorgänge. Die einzelnen, dicht benachbarten Linien fließen beim Übergang in die kondensierte Phase infolge Verbreiterung zusammen. Man erhält mehr oder weniger breite Absorptionsgebiete, die man als Absorptionsbanden bezeichnet. Das Auftreten derartiger Bandenspektren ist charakteristisch für die IR- und UV-Molekülspektroskopie.

AUSSAGEN MOLEKÜLSPEKTROSKOPISCHER METHODEN. Alle Molekülspektren stehen in engem Zusammenhang mit der Molekülstruktur. Aus dem Rotationsspektrum können für kleine Moleküle die Atomabstände und die Bindungswinkel bestimmt werden. Aus der Aufspaltung von Rotationslinien im elektrischen Feld (STARK-Aufspaltung) lassen sich äußerst präzise Werte von Dipolmomenten ableiten. Das Schwingungsspektrum – oft als »Fingerabdruck einer Verbindung« bezeichnet – nutzt man zur Strukturanalyse von einheitlichen Substanzen aus. Methoden der Schwingungsspektroskopie werden aber auch zur quantitativen Analyse komplizierter Stoffgemische eingesetzt. Gleiches gilt für die Methoden der Elektronenanregungsspektroskopie, ihr Einsatz für die Strukturanalyse ist untergeordnet. Während man in der IR-Spektroskopie nur das Absorptionsspektrum beobachtet, finden bei der Elektronenanregung sowohl Absorptions- wie auch Fluoreszenzspektren Anwendung. Daneben wertet man aber – besonders an festen Substanzen –

die spektrale Verteilung von reflektiertem oder diffus rückgestreutem Licht aus (Reflexions- bzw. Remissionsspektren [4.1.5]). Unspezifisch gestreutes Licht wird oft zur Konzentrationsbestimmung an Suspensionen oder Emulsionen benutzt (»Turbidimetrie«, »Heterometrie« [4.1.6]). Bei optisch aktiven Substanzen mit Absorptionen im Gebiet der Elektronenspektren liefert die Wellenlängenabhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene Informationen zur Struktur (»Optische Rotationsdispersion« (ORD) bzw. »Zirkulardichroismus« (CD) [4.1.7, 4.1.8]). Diese Methoden sind ebenfalls einsetzbar zur quantitativen Analyse von Gemischen optisch aktiver Stoffe. Die Kernresonanz (NMR) und die Elektronenresonanz (EPR) wurden als wichtige strukturanalytische Methoden bereits erwähnt. Unter üblichen experimentellen Bedingungen beobachtet man diese Spektren im Bereich der UKW-Frequenzen und der Mikrowellen. Führt man einem Molekül einen genügend großen Energiebetrag zu (z. B. durch Bestrahlen mit extrem kurzwelliger Strahlung oder durch Elektronenstoß), so erfolgt Ionisation oder das Molekül dissoziiert nach Anregung der Schwingungen oder der Elektronenoscillationen unter Bildung von Molekülfragmenten. Besonders bei großen Molekülen erhält man auf diese Weise Bruchstücke mit charakteristischen Massenzahlen. Die Darstellung der Bruchstückhäufigkeit in Abhängigkeit von ihrer Masse bezeichnet man als das »Massenspektrum« des Moleküls. Wegen des unmittelbaren Zusammenhanges zwischen Molekülbau und Fragmentierungsverhalten liefert auch das Massenspektrum wertvolle Aussagen für die Strukturanalyse.
Die bei der Ionisation eines Moleküls freigesetzten Elektronen besitzen unterschiedliche kinetische Energie entsprechend ihrer Bindung im Molekül. Bei genügend hoher Auflösung [Gl. (1.3.1)] gelingt es, Einflüsse einer unterschiedlichen chemischen Umgebung auf die Ionisierungsenergie nachzuweisen. Es ist auf diese Weise möglich, Bindungs- und Ionisierungsenergien von Elektronen in Atomen oder Molekülen zu bestimmen. Je nach der Art der Ionisierung unterscheidet man die UV-Photoelektronenspektroskopie (UV-PES, Ionisierung durch UV-Photonen) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Rö-PES, auch ESCA, Ionisierung mit Röntgen- bzw. γ-Quanten) [4.1.9]).

4.2. Atomspektroskopie

4.2.1. Optische Atomspektroskopie

4.2.1.1. Das optische Atomspektrum

ATOMBAU UND LINIENLAGE. Maßgeblich für das Erscheinungsbild des optischen Atomspektrums ist das gesamte System der Valenzelektronen [4.2.1]. Dieses wird charakterisiert durch die Hauptquantenzahl n, die Nebenquantenzahl L und die Spinquantenzahl S (Abschn. 4.1.2.). Der Gesamtdrehimpuls J ergibt sich im Falle der meist auftretenden RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung zu $J = L + S$, er wird durch die innere Quantenzahl J beschrieben. Bei der vektoriellen Addition können L und S

entweder parallel oder antiparallel zueinander stehen, dabei ergeben sich $2S + 1$ Möglichkeiten für J. Man bezeichnet $2S + 1$ als die Multiplizität eines atomaren Niveaus bzw. Terms. Hieraus ergeben sich die speziellen Termbezeichnungen Singulett ($S = 0$), Dublett ($S = 1/2$), Triplett ($S = 1$) ... bzw. allgemein Multiplett. Ein atomarer Term wird durch das Symbol

$$^{2S+1}L_J$$

beschrieben, wobei für L die Buchstaben $S(L = 0)$, $P(L = 1)$, $D(L = 2)$, $F(L = 3)$ ... verwendet werden.

Bei Übergängen zwischen zwei Energieniveaus beobachtet man eine Spektrallinie der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ bzw. Wellenlänge λ. Für erlaubte Übergänge gelten die Auswahlregeln

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0 \text{ (ausgenommen } J = 0 \rightarrow J = 0) \quad \text{und}$$

$$\Delta J = \pm 1$$

Spektrallinien, die aus Übergängen mit einem gemeinsamen atomaren Niveau erfolgen, werden zu Serien zusammengefaßt (z. B. LYMAN-, BALMER-, PASCHEN-, BRACKETT-, PFUND-Serie des Wasserstoffatoms). Die für ein Atom möglichen Energieniveaus lassen sich anschaulich im GROTRIAN-Diagramm zusammenstellen (Bild 4.2.1). Neben den durch die Auswahlregeln erlaubten Übergängen gibt diese Darstellung gleichzeitig Auskunft über die zugehörigen Energiebeträge (in eV) und über die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der auftretenden Strahlung gemäß $\Delta E = hc\tilde{\nu}$. Dem Niveau der niedrigsten Energie wird im GROTRIAN-Diagramm willkürlich die Energie Null zugeordnet.

Alle Übergänge werden durch Angabe der Symbole für die beiden zugehörigen Energieniveaus beschrieben, nach Übereinkunft steht das energetisch niedrigere Niveau zuerst. Für das Dublett Na 589,0/589,6 nm z. B. ist zu schreiben

$$\text{Na } 589{,}0 \text{ nm} \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$$

$$\text{Na } 589{,}6 \text{ nm} \quad 3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$$

$3\,^2S_{1/2}$ entspricht dem energetisch niedrigsten Niveau (Grundniveau) des Natriumatoms. Allgemein bezeichnet man Linien, deren zugehörige Übergänge auf dem Grundniveau enden, als Resonanzlinien. Besondere analytische Bedeutung besitzen alle Resonanzlinien mit Übergängen aus dem ersten Anregungsniveau (z. B. Na 589,0 nm, Bild 4.2.1). Wegen ihres meist hohen Nachweisvermögens benutzt man diese Linien bevorzugt zum qualitativen Nachweis des betreffenden Elements (Tab. 4.2.4). Zur Anregung dieser Resonanzlinien ist bei den Alkalimetallen eine besonders niedrige, bei den Nichtmetallen eine sehr hohe Energie aufzubringen. Dabei rückt die Resonanzlinie gesetzmäßig vom sichtbaren Teil des Spektrums in das experimentell schwierig zugängliche Vakuum-UV unterhalb 200 nm (z. B. Na 589,0/589,6 nm → Mg 285,0 nm → Si 251,6 nm → P 177,6 nm). Deshalb ist das

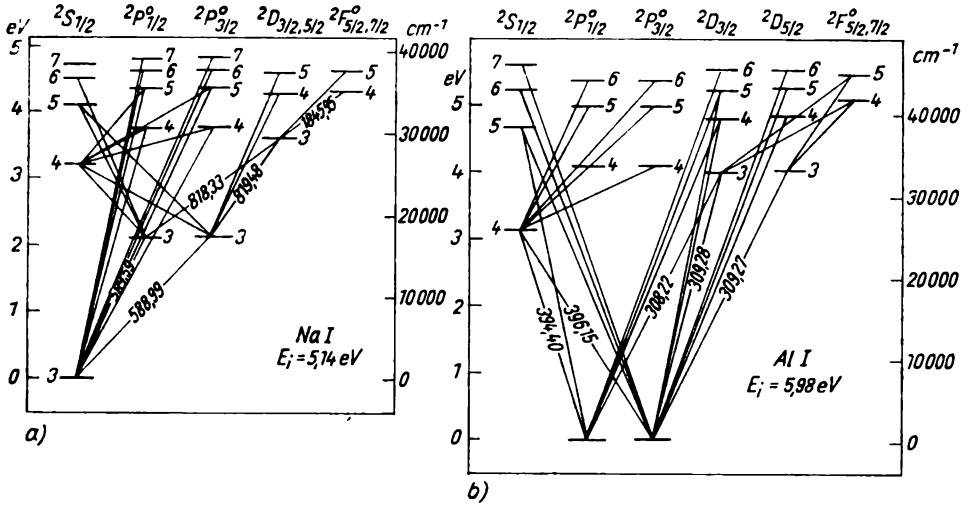


Bild 4.2.1. GROTRIAN-Diagramm (vereinfacht)
a) Natrium
b) Aluminium

Hauptanwendungsgebiet der Atomspektroskopie die Analyse von Elementen mit Metall- (und Halbmetall-) Charakter.

Die Zahl aller Elektronenübergänge und damit die Zahl der Linien für ein Element werden durch Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen bestimmt. Atome mit einer geringen Zahl von Außenelektronen (z. B. Alkalimetalle) besitzen linienarme Spektren, Atome mit kompliziertem Aufbau der äußeren Schale (insbesondere Elemente der Nebengruppen des periodischen Systems) ergeben linienreiche Spektren [4.2.2]. Die Termschemata von Atomen und Ionen mit gleicher Elektronenzahl (z. B. Na, Mg^+, Al^{++} ...) sind analog gebaut (KOSSELscher Verschiebungssatz), jedoch ist die Lage einander entsprechender Linien nicht identisch. Zur Unterscheidung bezeichnet man Atomlinien neben dem Elementsymbol mit einer römischen Eins (z. B. Mg I 285,2 nm), Linien einfach ionisierter Teilchen (z. B. Al^+) mit einer römischen Zwei (Al II 167,0 nm) und so fort.

LINIENINTENSITÄT. Bei genügend hohen Temperaturen ($>3 \cdot 10^3$ K) liegt das beobachtete Element im Plasmazustand vor. Man versteht hierunter ein strahlendes, quasineutrales und elektrisch leitfähiges Gas, das aus Atomen, Molekülen und Ionen in allen Anregungszuständen sowie freien Elektronen zusammengesetzt ist. Sind alle Elementarprozesse (Anregung, Ionisation ...) im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung, und treten nach außen keine Energieverluste auf, so befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht. Unter dieser Voraussetzung folgt in einem Plasma nicht zu hoher Dichte die Teilchenzahl im Grund- und Anregungszustand (N_0 bzw. N_1)

der BOLTZMANN-Verteilung [Gl. (4.1.3)]. Die beobachtbare Linienintensität ergibt sich nach

$$I = \frac{h\nu}{4\pi} A_{10} N_1 = \frac{h\nu}{4\pi} A_{10} N_0 \frac{g_1}{Z(T)} \exp(-\Delta E/kT) \tag{4.2.1}$$

A_{10} EINSTEINsche Übergangswahrscheinlichkeit
g_1 statistisches Gewicht des oberen Niveaus ($g = 2J + 1$)
$Z(T)$ Zustandssumme
$\Delta E \triangleq E_A$ Anregungsenergie

Die Zustandssumme ist definiert als

$$Z(T) = \sum g_m \exp(-\Delta E_m/kT)$$

Dabei erstreckt sich die Summation über die m möglichen Energieformen. Unterhalb 5000 K entspricht Z angenähert dem statistischen Gewicht des Grundniveaus.

Nach Gleichung (4.2.1) steht die Intensität in unmittelbarem Zusammenhang zur Teilchenzahl N_0 der gesuchten Atomsorte im Plasma. Die Linienintensität ist außerdem abhängig vom Element und von der Art des Energieüberganges. Mit wachsender Temperatur steigt die Linienintensität gemäß Gleichung (4.2.1). Gleichzeitig macht sich aber in zunehmendem Maße die Ionisation (als temperaturabhängiges Gleichgewicht) bemerkbar. Die Temperaturabhängigkeit des Ionisationsgrades

$$\alpha = \frac{N^+}{N^+ + N}$$

N^+ Zahl der ionisierten Teilchen
N Zahl der Neutralteilchen

wird durch die SAHA-Gleichung beschrieben. Es ist

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \approx (kT)^{5/2} \exp(-E_I/kT)$$

E_I Ionisierungsenergie

Mit steigender Temperatur wird das Ionisationsgleichgewicht zugunsten der ionisierten Teilchen verschoben (Tab. 4.2.1). Bei sinkender Zahl neutraler Atome N_0 muß damit auch die Intensität der betrachteten Atomlinie absinken. Die nach Gleichung (4.2.1) erwartete Intensitätssteigerung mit steigender Temperatur ist deshalb nur so lange zu beobachten, als der Ionisierungsgrad genügend klein ist. Bei hohen Temperaturen überwiegt mit Abnahme an emittierenden Neutralteilchen die temperaturbedingte Intensitätssteigerung. Die Linienintensität durchläuft also in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum. Dieses liegt für jede Linie eines jeden Elements bei einem verschiedenen Wert, der Normtemperatur. Es ist damit aus Intensitätsmessungen möglich, hohe Temperaturen (10^3 bis 10^4 K) zu bestimmen [4.2.3, 4.2.4]. Die Normtemperatur liegt besonders niedrig bei Linien von Elementen mit niedriger Ionisierungsenergie. Ein Element ist nur dann gut nachzuweisen, wenn man mit Plasmatemperaturen nahe der Normtemperatur arbeitet.

Tabelle 4.2.1. Ionisationsgrade α bei verschiedenen Temperaturen

Element	Ionisierungs-energie	Ionisierungsgrad α bei			
		3000 K	4000 K	6000 K	8000 K
K	4,34 eV	1,8%	3%	40%	85%
Ca	6,11 eV	0,01%	0,5%	8%	46%
Zn	9,39 eV	$\approx 10^{-8}$%	10^{-2}%	0,5%	4%

INTENSITÄTSBEEINFLUSSUNGEN. Ehe Lichtemission erfolgen kann, muß die Analysenprobe verdampft werden, und die einzelnen Moleküle müssen dissoziieren. Die hierbei stattfindenden Vorgänge kann man schematisch in folgender Form angeben:

Verdampfung	$[MeX] \rightleftharpoons MeX$	(a)	(4.2.2a)
Dissoziation	$MeX \rightleftharpoons Me + X$	(b)	(4.2.2b)
Anregung	$Me \rightleftharpoons Me^*$	(c)	(4.2.2c)
Ionisation	$Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$	(d)	(4.2.2d)

Sie sind temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen. Die Lage aller dieser Gleichgewichte bestimmt letzten Endes die Intensität der beobachteten Linie. Die Gleichgewichte von Verdampfung [Gl. (4.2.2a)] und Dissoziation [Gl. (4.2.2b)] werden vorwiegend durch konkurrierende chemische Reaktionen beeinflußt. Insbesondere machen sich alle die Anionen störend bemerkbar, die schwer verdampfbare und schwer dissoziierbare Verbindungen (Phosphate, Silicate, Borate usw.) bilden und damit die Linienintensität senken. Dagegen werden Anregungs- und Ionisationsgleichgewichte durch Gegenwart leicht ionisierbarer Kationen verschoben. Für eine Natrium enthaltende Probe liefert das Massenwirkungsgesetz für die Ionisation [Gl. (4.2.2d)]

$$\frac{p_{Na^+} p_{e^-}}{p_{Na}} = K$$

p_e Elektronendruck

Liegt neben Natrium auch noch Kalium in größeren Mengen vor, so wird dieses ebenfalls ionisiert. Dadurch erhöht sich der Elektronendruck, das Ionisationsgleichgewicht des Natriums wird zurückgedrängt. Infolge der hierdurch erhöhten Zahl von neutralen Natriumatomen ergibt sich bei gleichem Natriumgehalt eine Intensitätszunahme. Man bezeichnet derartige durch Partnerelemente hervorgerufene Intensitätsverschiebungen als Matrixeffekte. Allgemein beeinflussen Anionen bevorzugt die Verdampfungs- und Dissoziationsreaktionen, Kationen die Vorgänge der Ionisation und Anregung. Anioneneinflüsse machen sich insbesondere bei niedrigeren, Kationenstörungen bei höheren Temperaturen bemerkbar. Es ist aber meist schwierig, die verschiedenen Arten der Intensitätsbeeinflussungen voneinander zu trennen. Während

die Lage einer Linie durch die Probenzusammensetzung nicht wesentlich verändert wird, ist die Intensität außer vom Gehalt des betreffenden Elements noch von der Probenzusammensetzung abhängig. Die Linienintensität kann deshalb nur bei Proben annähernd gleicher Zusammensetzung als zuverlässiges Maß für die quantitative Aussage gelten.
Durch die Ausnutzung von Matrixeffekten wird es aber auch möglich, die Intensität von Spektrallinien gezielt zu erhöhen oder zu senken. Zum Beispiel kann durch Zusatz leicht ionisierbarer Elemente zur Probe das Ionisationsgleichgewicht bei den Analysenelementen zurückgedrängt werden. Infolge der nun höheren Zahl an neutralen anregungsbereiten Atomen steigt die Intensität der analytisch ausgenutzten Atomlinien (Verfahren nach SILBERSTEIN [4.2.8]). Umgekehrt ist es möglich, durch Zusatz geeigneter Anionen (z. B. AlO_3^{3-}, Phosphat, Tartrat o. a.) die Anregung einzelner Elemente (z. B. Ca neben Na) zu unterdrücken durch die Bildung schwer dissoziierbarer Verbindungen.

RESONANZABSORPTION. Gemäß dem KIRCHHOFFschen Gesetz der Umkehrbarkeit von Emission und Absorption wird Resonanzabsorption beobachtet, wenn man extern erzeugte Strahlung der Resonanzlinie durch Atomdampf des zugehörigen Elements leitet. Die Intensität I_0 des Primärlichts wird geschwächt gemäß Gleichung (4.1.10)

$$I = I_0 \exp(-kl) \tag{4.2.3}$$

k Absorptionskoeffizient
l Länge der absorbierenden Schicht

Unter vereinfachenden Annahmen (reine DOPPLER-Verbreiterung) ist der Absorptionskoeffizient

$$k = \frac{2\lambda^2}{\Delta\lambda_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\pi e_0^2}{m_E c^2}\,N_{0J} \tag{4.2.4}$$

$\Delta\lambda_D$ DOPPLER-Halbswertsbreite
e_0 Elementarladung
m_E Ruhmasse des Elektrons
c Lichtgeschwindigkeit
N_0 Teilchenzahl im Grundzustand

Die Oscillatorstärke f ist ein Maß für die mittlere Zahl der Elektronen pro Atom, die durch die einfallende Strahlung angeregt werden können.

Damit steht auch die Teilchenzahl N_0 im unmittelbaren Zusammenhang zur Absorptionsintensität. Um hohe Absorptionswerte zu erhalten, muß die eingestrahlte Emissionlinie sehr schmal sein gegenüber der Absorptionslinie. In diesem Falle entspricht k dem maximalen Absorptionskoeffizienten im Linienzentrum k_{max}. Infolge der räumlichen Ausdehnung des Anregungsplasmas und des in ihm bestehenden Temperaturgradienten kann es zu einer Reabsorption der Spektrallinien innerhalb des Plasmas kommen. Diese als Selbstabsorption bezeichnete Erscheinung tritt vor-

wiegend bei Resonanzlinien auf und verfälscht den Zusammenhang zwischen Intensität und Teilchenzahl. Da in den äußeren (kühleren) Zonen des Plasmas die DOPPLER-Verbreiterung [Gl. (4.1.14)] geringer ist als in den heißeren zentralen Ionen, kommt es zu einer bevorzugten Absorption des Linienzentrums. Im Extremfall (Selbstumkehr) wird die Intensität des Linienzentrums gegenüber der Intensität der beiden Linienflügel vernachlässigbar klein. Linien, die zur Selbstabsorption und Selbstumkehr neigen, sind im Spektrenatlas [4.2.2] mit dem Zusatz R (reversal) gekennzeichnet. Durch Beobachten der Resonanzabsorption kann man in kompliziert gebauten Spektren entscheiden, welche Linien dem Übergang zum Grundniveau entsprechen.

4.2.1.2. Anregungsquellen

Die Auswahl einer speziellen Anregungsquelle richtet sich nach der analytisch-chemischen Aufgabenstellung. Neben der Art der zu analysierenden Elemente (Anregungsenergie) spielen Gesichtspunkte wie hohes Nachweisvermögen (qualitative Analyse) oder Langzeitkonstanz (quantitative Analyse) eine Rolle. Bei den zur Zeit üblichen Anregungsquellen darf annäherndes thermisches Gleichgewicht im Plasma vorausgesetzt werden. Sie können deshalb durch die Temperatur als Anregungsparameter voll charakterisiert werden.

VERBRENNUNGSFLAMMEN. Verbrennungsflammen liefern die niedrigste Energie. Die Flamme kann nur stabil brennen, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches gleich seiner Brenngeschwindigkeit ist. Deshalb muß man für rasch verbrennende Gasgemische mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten (Tabelle 4.2.2). Die meist in flüssiger Form vorliegenden Proben werden der Flamme als Aerosol zugeführt. Dabei dient das Oxydans der Flamme gleichzeitig als Arbeitsgas für den Zerstäuber. Die Intensität der von der Flamme ausgehenden Strahlung durchläuft in Abhängigkeit vom Verhältnis Brenngas/Oxydans ein Maximum. Dieses muß im Vorversuch ermittelt werden. Flammen mit einem Überschuß an Brenngas unterstützen die Bildungsreaktionen freier Metallatome. Neben der Dissoziation [Gl. (4.2.2b)], läuft dann noch zusätzlich eine Reduktion ab. Dieser Effekt läßt sich weiter verstärken durch Anwendung organischer Lösungsmittel (die außerdem oft durch verringerte Zähigkeit einen höheren Anteil an Probe in die Flamme einbringen).
Wegen der – vergleichsweise zum Bogen – niedrigen Flammentemperatur können sich in der Flamme Molekülradikale oder Molekülionen bilden, z. B.

$$MgCl_2 \rightleftharpoons Mg + 2\,Cl$$

Mit Bestandteilen des Flammengases erfolgt Weiterreaktion nach

$$Mg + OH \rightleftharpoons MgOH^+ \text{ bzw.}$$

$$Mg + O \rightleftharpoons MgO$$

Tabelle 4.2.2. Charakteristik von Verbrennungsflammen

Brenngas	Oxydans	Flammentemperatur in °C	Brenngeschwindigkeit in cm s^{-1}	Flammencharakter	Analytische Anwendung
Leuchtgas	Luft	1800	55	laminar	Bestimmung von Alkalimetallen
Acetylen	Luft	2200	266	laminar	Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen. »Absorptionszelle« für Atomabsorption
Wasserstoff	Sauerstoff	2800	3680	turbulent	früher häufig eingesetzt für Bestimmung von Schwermetallen (Fe, Mn, Cu, Ag ...)
Acetylen	Distickstoffoxid	3200	120	laminar	»Absorptionszelle« für Atomabsorption

Die Moelkülionen können ihrerseits nach Anregung Licht emittieren. Die meist sehr breiten Molekülbanden treten häufig als störender Untergrund auf. Sie lassen sich jedoch auch zur Konzentrationsbestimmung benutzen (z. B. $MgOH^+$ bei 383 nm). Allerdings sind Bandenintensitäten durch ihre Abhängigkeit von Flammentemperatur, Gasphasenkomponenten und Elektronendruck den Matrixeffekten stärker unterworfen als Linienintensitäten.

GLEICHSTROMDAUERBOGEN. Der Gleichstromdauerbogen stellt eine stationäre Gasentladung mit einem durch Elektronen und Ionen verursachten Stromtransport dar. Zu spektralanalytischen Zwecken benutzt man vorwiegend den Niederstrombogen (5 bis 15 A; Treibspannung 220 V; Strombegrenzung durch OHMschen Widerstand) zwischen Kohlestiftelektroden. Die Temperatur der Bogensäule hängt ab von der umgesetzten elektrischen Leistung und von der Art des Trägergases. In Gemischen bestimmt das am leichtesten ionisierbare Element diese Temperatur (reiner Kohlebogen $T \approx 7700$ K bei Ionisationspotential $E_I = 11{,}3$ eV; Cs-Bogen $T \approx 2900$ K bei $E_I = 3{,}9$ eV). Man kann durch Einbringen derartiger Elemente in das Bogenplasma die Temperatur des Bogens und damit die Anregungsbedingungen gezielt beeinflussen (Pufferung des Bogens). Dabei verringert man jedoch das Nachweisvermögen für die schwer anregbaren Metalle, da deren optimale Anregungstemperatur nicht mehr erreicht wird. Bei konstantem Elektrodenabstand und konstanter Stromstärke besteht zwischen Bogentemperatur und Spannungsabfall zwischen den Elektroden (Brennspannung) in weiten Bereichen ein linearer Zusammenhang [4.2.5]. Die Beobachtung der Brennspannung kann damit Hinweise auf die Anregungskonstanz geben.

Die in fester Form vorliegende Probe wird in die Bohrung der unteren Elektrode – meist ein hochreiner Kohlestift – gestopft. Bei anodischer Schaltung der Unterelektrode erhält man besonders hohe Elektrodentemperaturen zum Verdampfen

auch der schwer flüchtigen Verbindungen. Wegen des großen Stoffumsatzes erreicht der Gleichstromdauerbogen ein außerordentlich hohes Nachweisvermögen (besondere Eignung zur Spurenanalyse) bei allerdings weniger guter Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Während des Bogenabbrandes erhitzen sich die Elektroden, und die in der Bohrung enthaltene Probe unterliegt thermochemischen Reaktionen. Auch diese thermochemischen Reaktionen lassen sich durch geeignete Zusätze steuern. Zum Beispiel können durch Zugabe von Kohlepulver schwerflüchtige Carbide erzeugt werden, oder durch Zumischen von Chloriden fördert man die Verdampfung eines Elementes [4.2.9].
Der Gleichstromdauerbogen läßt sich stabilisieren, wenn er durch die enge Bohrung mehrerer gekühlter Metallscheiben brennt. Dann erhält man eine Anregungsquelle von sehr hoher zeitlicher Konstanz [4.2.6]. Die in der Lösung vorliegenden Proben werden dem Bogenplasma nach Zerstäubung als Aerosol zugeführt. Stabilisierte Bögen lassen sich zur quantitativen Analyse schwer anregbarer Elemente ähnlich günstig einsetzen wie Verbrennungsflammen für die leicht anregbaren Elemente [4.2.7].

HOCHSPANNUNGSFUNKEN. Der Hochspannungsfunken kann als eine instationäre Bogenentladung angesehen werden. Er entsteht durch eine kurzzeitige Überbrückung der Analysenfunkenstrecke durch eine Kondensatorentladung. Zusammen mit der Spannung, bei der Durchschlag erfolgt, bestimmen die Größen des Entladungsschwingkreises (Kapazität, Selbstinduktion und Widerstand) die Art der Entladung und den Charakter des Spektrums. Mit steigender Kapazität und Ladespannung des Kondensators wächst der Energieumsatz je Zeiteinheit, mit steigender Selbstinduktion

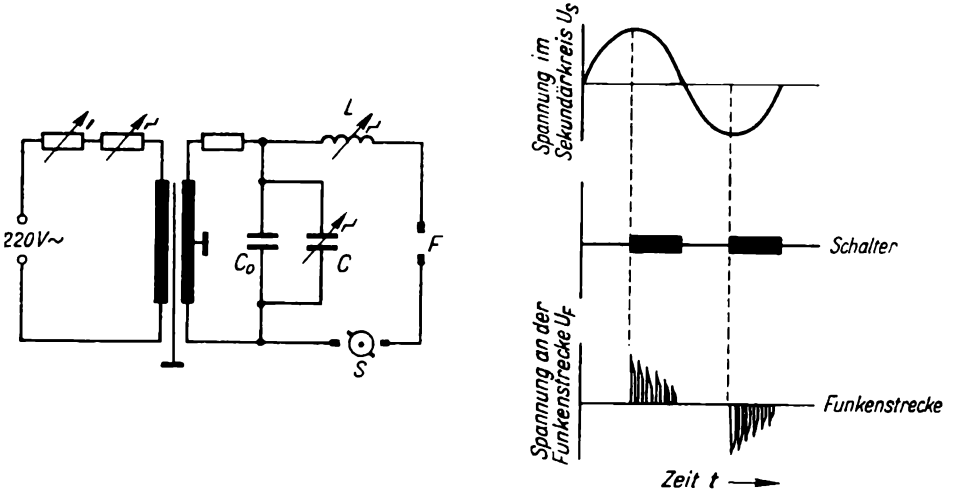


Bild 4.2.2. Schaltbild und Wirkungsweise des Hochspannungsfunkenerzeugers nach FEUSSNER (C_0 = 500 pF; C = 0 bis 20000 pF; L = 0 bis 2 mH; U_{ss} = 15 kV; F Analysenfunkenstrecke, S rotierender Schalter)

steigt die Dauer der Einzelentladung und ihr Charakter wird bogenähnlicher. Zur Analyse verwendet man eine Folge von Einzelfunken gleichartigen Verlaufs. Man erzeugt diese durch Steuerung der Entladung des Kondensators im Entladungskreis durch einen rotierenden Schalter (FEUSSNER-Funkenerzeuger, Bild 4.2.2) bzw. durch einen Hilfskreis. Die Temperatur im Plasmakanal des Funkens erreicht zu Beginn der Entladung einen Maximalwert von $3 \cdot 10^4$ K, sie sinkt im Verlauf der Entladung sehr rasch ab. Bei Funkenanregung bilden die zu untersuchenden Proben (meist Metalle und Legierungen) selbst die Elektrode. Wegen der guten Reproduzierbarkeit [4.2.11] wird die Funkenanregung bevorzugt zur quantitativen Analyse benutzt.

PLASMAANREGUNG, HOHLKATODENLAMPEN. In neuerer Zeit werden als Anregungsquellen zunehmend Plasma-Brenner eingesetzt [4.2.25]. In größerem Umfang werden induktiv gekoppelte Hochfrequenzplasmen (ICP) und Mikrowellenplasmen (MIP, CMP) verwendet. Die ICP-Anregung dient vor allem zur Lösungsspektralanalyse, die MIP-Anregung eignet sich besonders zur Analyse gasförmiger Proben.
Die Anwendung der Hohlkatodenlampen als Anregungsquelle beschränkt sich auf Spezialfälle (z. B. Analyse von Halogenen in Glas und von radioaktivem Material [4.2.22]). Das Emissionsspektrum des Katodenmaterials wird durch eine elektrische Glimmentladung erzeugt. Die Entladung erfolgt in einer Edelgasatmosphäre unter vermindertem Druck ($4...7 \cdot 10^2$ Pa) bei Normaltemperatur.

LASER. LASER-Strahlung läßt sich ebenfalls zur Verdampfung und Anregung von festen Analysenproben einsetzen [4.2.13]. Hierbei richtet man den LASER-Strahl durch ein Mikroskopobjektiv auf die Analysenprobe, wodurch die Analyse sehr kleiner Bereiche (Lokalanalyse) möglich wird. In vielen Fällen erfolgt die eigentliche Anregung des durch den LASER-Impuls erzeugten Atomdampfes durch eine Hilfsentladung.

4.2.1.3. Strahlungszerlegung und -empfang

SPEKTROGRAPH UND SPEKTROMETER. Das von der Anregungsquelle stammende Licht wird durch ein Linsensystem (KÖHLERsche Zwischenabbildung) zum Spektrographenspalt geführt (Bild 4.2.3). Dieser wirkt als sekundäre polychromatische Lichtquelle. Ein geeignetes Dispersionsmittel (Prisma oder Gitter) lenkt die einzelnen Strahlungsanteile je nach ihrer Wellenlänge unterschiedlich aus der ursprünglichen Richtung ab. In der Brennebene einer Linse oder eines Hohlspiegels werden die verschiedenfarbigen Spaltbilder nebeneinander entworfen. Diese Spaltbilder werden als Spektrum der untersuchten Probe photographiert und ausgewertet. Das vor dem Spalt angebrachte Zwischenabbildungssystem soll den Spektrographenspalt homogen ausleuchten, außerdem ist die Möglichkeit gegeben, spezielle Teile der Lichtquelle (z. B. glühende Elektroden als Strahler eines störenden Kontinuums) auszublenden. Beim Spektrometer tritt an Stelle der Photoplatte ein zweiter feiner Spalt. Durch

diesen wird Strahlung eines eng begrenzten Wellenlängenbereiches ausgeblendet. Bei Schwenken von Prisma oder Gitter werden verschiedene Bereiche des Spektrums auf die Innenseite des Spaltes projiziert, es tritt dann Licht verschiedener Wellenlänge aus.

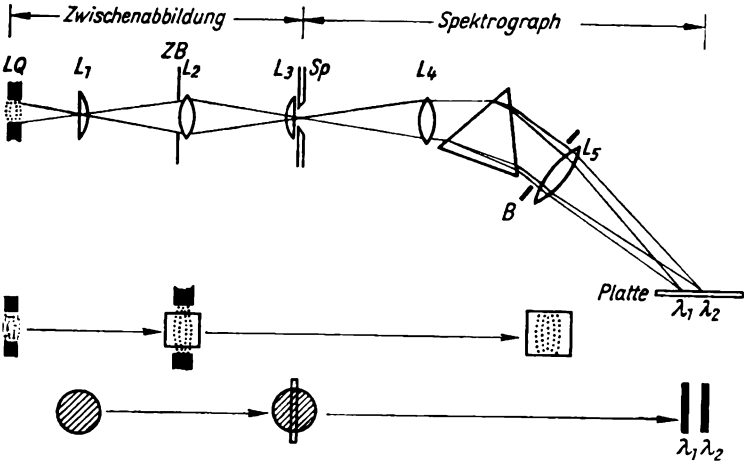


Bild 4.2.3. Schema eines Prismenspektrographen mit Zwischenabbildungssystem nach KÖHLER
LQ Lichtquelle, ZB Zwischenblende, B Öffnungsblende (Aperturblende), Sp Spalt, L_1, L_2, L_3 Linsen des Zwischenabbildungssystems, L_4 Kollimatorlinse, L_5 Kameralinse

Ein geeigneter lichtelektrischer Empfänger setzt die Strahlungsenergie in eine elektrische Spannung um, die für alle weiteren Aussagen als Meßgröße dient. Es ist vielfach üblich, den dispergierenden Teil (ohne den Strahlungsempfänger) als Monochromator zu bezeichnen.

Bei Prismengeräten ist es möglich, das Prisma zweimal auszunutzen, indem man durch einen Spiegel hinter dem Prisma den Strahlengang umlenkt und das Licht nochmals das Prisma durchlaufen läßt (LITTROW-Aufstellung). Bei einem solchen zweimaligen Durchlaufen des Prismas wird das Spektrum auf die doppelte Länge gedehnt.

Die Auswahl des optischen Materials richtet sich nach der analytischen Aufgabenstellung. Zur Analyse im sichtbaren Spektralbereich genügt eine Glasoptik, zu Arbeiten im UV ist eine Quarzoptik unumgänglich (Tab. 4.3.12).

DISPERSIONSMITTEL. Bei einem Prisma als Dispersionsmittel nutzt man die Wellenlängenabhängigkeit der Lichtbrechung aus. Nach der Dispersionstheorie ändert sich die Dispersion

$$\vartheta = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda} \tag{4.2.5}$$

im kurzwelligen Abschnitt des Spektrums (kurz vor der Absorptionsstelle) besonders stark. Das Prismenspektrum ist dort am stärksten gedehnt. Glasprismen spreizen im kurzwelligen sichtbaren Gebiet das sichtbare Spektrum stärker als Quarzprismen

gleicher Abmessung, da sich bei Glas die Dispersion ϑ wegen der unmittelbar anschließenden Absorptionsstelle sehr viel stärker ändert als bei Quarz.
Das Auflösungsvermögen $A = \lambda/\Delta\lambda$ eines Prismengerätes wird durch Abmessungen und Material des Prismas bestimmt, es ist

$$A_p = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b\frac{dn}{d\lambda} = b\vartheta \tag{4.2.6}$$

b Basisbreite des Prismas

Prismengeräte besitzen somit bei kleinen Wellenlängen das höchste Auflösungsvermögen. Wegen der bei LITTROW-Aufstellung effektiven Verdopplung der Prismenbasis erhält man bei diesem Gerätetyp stets ein höheres Auflösungsvermögen als bei einfacher Prismenausnutzung.
Ein Gitterspektrum entsteht durch Beugung des Lichtes an einem System sehr feiner Spalte (Strichgitter) und Interferenz am Bildort. Es entstehen dabei Intensitätsmaxima, die der Gleichung

$$m\lambda = d\sin\alpha \tag{4.2.7}$$

d Gitterkonstante
m Ordnung der Beugung ($m = 0, 1, 2, \ldots$)

gehorchen. Danach ist der Ablenkungswinkel α proportional der Wellenlänge, am stärksten wird rotes Licht abgebeugt. Das Gitterspektrum verläuft also gegensinnig zum Prismenspektrum, außerdem entsprechen immer gleiche Wellenlängendifferenzen gleichen Abständen im Spektrum (konstante Lineardispersion). Im Gegensatz zum Prismenspektrum ist das Gitterspektrum mehrdeutig, da sich verschiedene Ordnungen überlagern können ($m\lambda = 2m(\lambda/2) \ldots$). Es gelingt jedoch, durch ein geeignetes Profil der Gitterstrichfurchen (Sägezahnprofil) den Hauptanteil der Strahlung auf das Spektrum einer gewünschten Ordnung zu konzentrieren. Das gilt allerdings immer nur für ein bestimmtes Spektralgebiet. Gitter dieser Art bezeichnet man als ECHELETTE-Gitter mit einem BLAZE-Winkel für die bevorzugte Richtung.
Das Auflösungsvermögen eines Gitters ergibt sich aus

$$A_G = \lambda/\Delta\lambda = mN \tag{4.2.8}$$

N Gesamtzahl der Gitterfurchen

Es hängt nur von der Ordnung des Spektrums und der Gesamtzahl der Gitterstriche ab und ist wellenlängenunabhängig (Gegensatz zum Prisma).
Gittergeräte besitzen am langwelligen Ende des Spektrums ein höheres Auflösungsvermögen als Prismengeräte, dagegen zeigen Prismengeräte oft die höhere Lichtstärke.

PHOTOPLATTE. Im Spektrographen benutzt man die Photoplatte als Strahlungsempfänger. Die durch Lichteinwirkung entstehende Schwärzung S ergibt sich nach

$$S = \lg\frac{\Phi_0}{\Phi} \tag{4.2.9}$$

Φ_0 von der Photoplatte an einer unbelichteten Stelle durchgelassener Lichtstrom
Φ durchgelassener Lichtstrom an der geschwärzten Stelle

Bei konstanter Einwirkungsdauer besteht zwischen der Schwärzung S und dem Lichtstrom Φ die im Bild 4.2.4 gezeigte Abhängigkeit (Schwärzungscharakteristik). Den Anstieg des mittleren geradlinigen Teiles bezeichnet man als die Gradation γ. Zur spektrographischen Analyse benutzt man Plattensorten mit steiler Gradation (»hart« arbeitende Emulsionstypen). Sie sind zwar wenig lichtempfindlich, geben aber bei feinem Korn Spektren mit geringem Untergrund und hoher Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzung. Die langwellige Empfindlichkeitsgrenze wird durch Zusatz geeigneter Sensibilisatoren eingestellt.

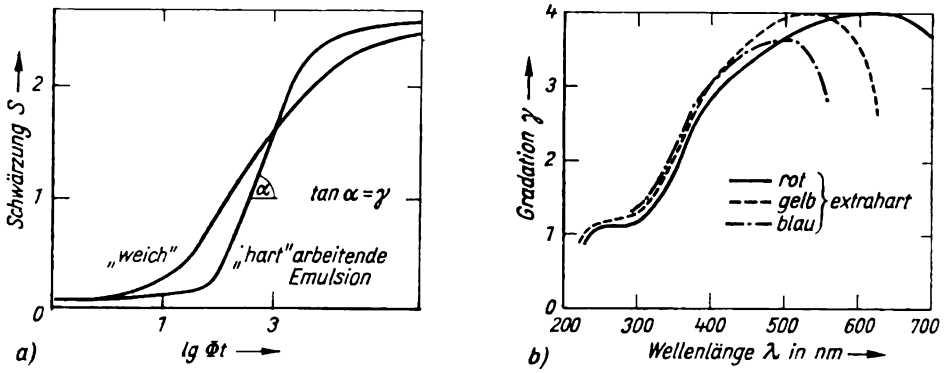


Bild 4.2.4. Intensitätscharakteristiken von Spektralplatten

a) Schwärzungskurve
b) Spektralempfindlichkeit

SEKUNDÄRELEKTRONENVERVIELFACHER. Zur Intensitätsmessung der aus dem Monochromatorspalt austretenden Strahlung benutzt man meist Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Diese stellen Vakuumphotozellen dar, deren Photostrom durch Erzeugung von Sekundärelektronen multiplikativ verstärkt wird. Zwischen dem auf die Photokatode treffenden Lichtstrom und dem erzeugten Photostrom besteht in weitem Bereich ein linearer Zusammenhang. Die langwellige Empfindlichkeitsgrenze der Photokatode ist durch die Elektronenaustrittsarbeit für das Katodenmaterial gegeben. Besonders niedrige Austrittsarbeiten besitzen Caesium (1,9 eV) und Legierungskatoden (Ag—Cs_2O; Cs—Ag), die man für rotempfindliche Photovervielfacher einsetzt. Für Messungen im kurzwelligen sichtbaren Gebiet und im UV werden »blauempfindliche« Caesiumantimonkatoden verwendet (Bild 4.2.5). Der vom Photovervielfacher gelieferte Strom wird stark beeinflußt von dem zwischen Katode und letzter Anode liegenden Potential. Mit steigender angelegter Spannung erhöht sich zwar die Ausbeute an Sekundärelektronen, es steigt aber gleichzeitig das Rauschen, und bei zu hohen Spannungen können Überschläge zwischen den einzelnen Elektroden den Vervielfacher zerstören. Die angelegte Hilfsspannung muß sorgfältig stabilisiert sein.

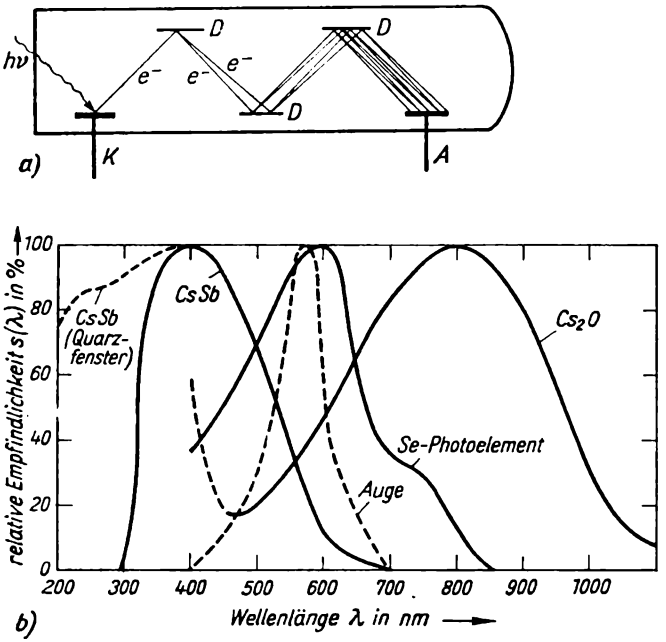


Bild 4.2.5. Strahlungsempfänger

a) Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers
K Katode, A Anode, D Dynoden
b) spektrale Empfindlichkeiten verschiedener Katodenmaterialien und vergleichsweise des Auges

4.2.1.4. Probenvorbereitung

Mit den Verfahren der optischen Atomspektroskopie können feste, flüssige und gasförmige Proben untersucht werden. Hauptanwendungsgebiet ist die Untersuchung fester, leitender und nichtleitender Stoffe sowie die Untersuchungen von Lösungen. Zur Analyse werden äußerst geringe Probenmengen benötigt (oft unwägbare Mengen). Deshalb können feste Proben nur bei völliger Homogenität untersucht werden. Inhomogene Festproben (körnige Legierungen u. a. m.) muß man durch Lösen homogenisieren.

FESTE PROBEN. Bei metallischen Proben erstreckt sich die Probenvorbereitung meist nur auf die mechanische Formgebung. Übliche Elektrodenformen zeigt Bild 4.2.6. Wichtig für die quantitative Analyse ist das Einhalten gegebener Abmessungen der Elektrode, da z. B. die Stirnfläche bei der Normalform N die gemessene Intensität ähnlich beeinflußt wie die Einwaage das Resultat chemischer Analysenverfahren.

Nichtleitende Proben (z. B. Gesteine) reibt man bis zu einer Korngröße $<40\ \mu m$ auf. Dieses Pulver stopft man in die Bohrung einer spektralreinen Kohleelektrode (Bild 4.2.6). Die Elektrode muß um so tiefer ausgebohrt werden, je niedriger der Siedepunkt des zu analysierenden Elementes (bzw. der betreffenden Verbindung) liegt. Zum Stabilisieren der Anregung kann man der Probe einen Puffer (z. B. Li_2CO_3)

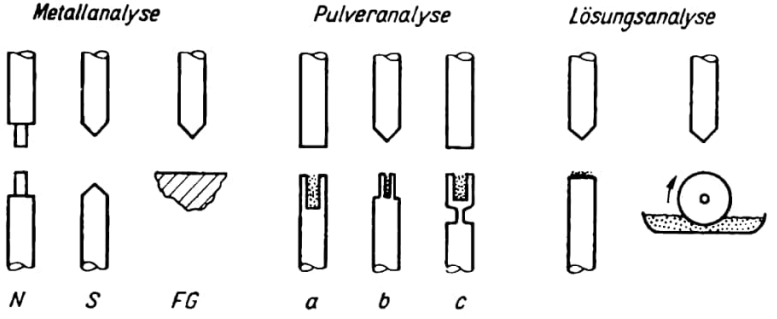


Bild 4.2.6. Elektrodenformen
N Normalform, S Spitze, FG Fläche mit Gegenelektrode
a Normalform, b Mikroform, c zur Analyse schwer verdampfbarer Stoffe
Übliche Abmessungen der Stäbe 5 mm ∅ × 50 mm

zumischen. Weiterhin kann man durch geeignete Zusätze in der Elektrode thermochemische Reaktionen auslösen und dadurch das Analysenelement in eine besonders leicht, das Störelement in eine besonders schwer verdampfbare Form überführen [4.2.10, 4.2.14], (Bild 4.2.7).

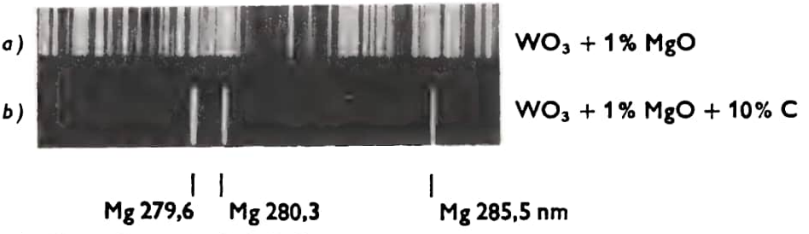


Bild 4.2.7. Mg-Nachweis in WO_3
a) WO_3 allein
b) WO_3 mit Zusatz von Kohlepulver

LÖSUNGEN. Nichtleitende oder inhomogene Proben löst man durch geeignete Aufschlußreaktionen. Durch physikalische oder chemische Trennoperationen (Extraktion, Elektrolyse, Ionenaustausch, Fällung usw.) kann man linienreiche störende Elemente (insbesondere Eisen) abtrennen oder Spurenelemente anreichern. Ebenfalls sollen größere Mengen an Alkalisalzen (z. B. aus dem Schmelzaufschluß) entfernt werden, da sie das Nachweisvermögen für Spurenelemente vermindern können. Bei

allen chemischen Operationen muß dem möglichen Einschleppen von Verunreinigungen mit den verwendeten Chemikalien durch eine genügend große Zahl von Blindanalysen Rechnung getragen werden. Die gelösten Proben können mit Hilfe eines Zerstäubers in die Anregungsquelle gesprüht werden. Oftmals bringt man auch konstante Probenvolumen auf die Stirnseite von Kohlestiften (Methode nach SCHEIBE und RIVAS [4.2.23]). Bei genügend großen Probenmengen läßt man die Lösung durch ein rotierendes Kohlerädchen in die Funkenstrecke transportieren [4.2.22]. Durch diese Technik erzielt man ein besonders hohes Nachweisvermögen.

4.2.1.5. Analytische Anwendungen

Die optische Atomspektroskopie wird eingesetzt zum Nachweis und zur Bestimmung von Elementen mit vorwiegend metallischem Charakter (Tab. 4.2.3). Insbesondere erfaßt man Nebenbestandteile und Spuren. Wird als Empfänger die Photoplatte benutzt, so spricht man von spektrographischen Methoden, werden lichtelektrische Empfänger eingesetzt, von spektrometrischen Methoden. Eine Auswahl typischer Anwendungsfälle der einzelnen Methoden der optischen Atomspektroskopie ist in Tabelle 4.2.4 enthalten.

Tabelle 4.2.3. Analytisch verwendete Atomlinien (Absorption und Emission) der wichtigsten Elemente (E_A; E_I = Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie; f = Oscillatorstärke)

Element	Grundniveau	Übergang	Wellenlänge in nm	E_A in eV	E_I in eV	f
Ag	$5^2S_{1/2}$	$5^2S_{1/2}$–$5^2P^0_{3/2}$	328,07	3,78	7,58	0,45
Al	$3^2P^0_{1/2}$	$3^2P^0_{3/2}$–$3^2D_{5/2}$	309,27	4,02	5,99	0,23
		$3^2P^0_{3/2}$–$4^2S_{1/2}$	396,15	3,14		
As	$4^4S^0_{3/2}$	$4^4S^0_{3/2}$–$5^4P_{1/2}$	189,0	6,2	9,82	
		$4^2D^0_{3/2}$–$5^2P_{1/2}$	234,98	6,59		
Ba	6^1S_0	6^1S_0–6^1P_1	553,55	2,24	5,21	1,40
B	$2^2P_{1/2}$	$2^2P^0_{3/2}$–$3^2S_{1/2}$	249,77	4,96	8,30	0,33
Be	2^1S_0	2^1S_0–$2^1P^0_1$	234,86	5,23	9,32	0,24
Ca	4^1S_0	4^1S_0–$4^1P^0_1$	422,67	2,93	6,11	1,49
Cd	5^1S_0	5^1S_0–$5^1P^0_1$	228,80	5,42	8,99	1,20
Co	$a^4F_{9/2}$	$a^4F_{9/2}$–$x^4G^0_{11/2}$	240,72	5,15	7,86	0,09
		$b^4F_{9/2}$–$y^4G^0_{11/2}$	345,35	4,02		
Cr	a^7S_3	a^7S_3–$y^7P^0_4$	357,87	3,46	6,77	0,30
		a^7S_3–$z^7P^0_4$	425,43	2,91		
Cs	$6^2S_{1/2}$	$6^2S_{1/2}$–$6^2P^0_{3/2}$	852,11	1,46	3,89	0,80
Cu	$4^2S_{1/2}$	$4^2S_{1/2}$–$4^2P^0_{3/2}$	324,75	3,82	7,53	0,31
Fe	a^5D_4	a^5D_4–$x^5F^0_5$	248,33	4,99	7,90	0,19
Hg	6^1S_0	6_1S_0–$6^3P^0_1$	253,65	4,89	10,44	0,03
K	$4^2S_{1/2}$	$4^2S_{1/2}$–$4^2P^0_{2/3}$	766,49	1,62	4,34	0,69
La	$6^2D_{5/2}$	$6^2D_{5/2}$–	357,44	1,64	5,61	0,082
Li	$2^2S_{1/2}$	$2^2S_{1/2}$–$2^2P^0_{1/2,3/2}$	670,78	1,85	5,39	0,71
Mg	3^1S_0	3^1S_0–$3^1P^0_1$	285,21	4,35	7,65	1,2

Tabelle 4.2.3. (Fortsetzung)

Element	Grundniveau	Übergang	Wellenlänge in nm	E_A in eV	E_I in eV	f
Mn	$a^6S_{5/2}$	$a^6S_{5/2}$–$y^6P^0_{7/2}$	279,48	4,43	7,43	0,58
		$a^6S_{5/2}$–$z^6P^0_{7/2}$	403,08	3,08		
Mo	a^7S_3	a^7S_3–$y^7P^0_4$	313,26	3,96	7,10	0,2
Na	$3^2S_{1/2}$	$3^2S_{1/2}$–$3^2P^0_{3/2}$	588,99	2,10	5,14	0,76
		$3^2S_{1/2}$–$3^2P^0_{1/2}$	589,59	2,10		
Ni	a^3F_4	a^3F_4–$y^3G^0_5$	232,00	5,34	7,63	0,1
		a^3D_3–$z^3P^0_2$	352,45	3,54		
Pb	6^3P_0	6^3P_0–$7^3P^0_1$	283,3	4,38	7,42	0,21
		6^3P_2–$7^3P^0_1$	405,78	4,38		
Rb	$5^2S_{1/2}$	$5^2S_{1/2}$–$5^2P^0_{3/2}$	780,02	1,59	4,18	0,8
Si	3^2P_0	3^3P_2–$4^3P^0_2$	251,61	4,95	8,15	0,26
Sr	5^1S_0	5^1S_0–$5^1P^0_1$	460,73	2,69	5,69	1,54
Ti	a^3F_2	a^3F_4–$y^3G^0_5$	365,35	3,44	6,82	0,14
V	$a^4F_{3/2}$	$a^4F_{3/2}$–$x^4G^0_{5/2}$ $a^4F_{7/2}$–$x^4G^0_{9/2}$	318,34	3,93	6,74	0,53
Zn	4^1S_0	4^1S_0–$4^1P^0_1$	213,86	5,79	9,39	1,2

Tabelle 4.2.4. Typische Anwendungsbeispiele für Verfahren der Emissionsspektroskopie

Elemente	Matrix	Anregung	Literatur
Spurenelemente	Silicatgestein	Bogen	[4.3.22]
Ag, Cu, Ga, Fe, Pb, Sb, Sn (5 ppb ... 0,3 ppm)	Reinstgold	Bogen	[4.2.27]
Na, K, Ca	Böden, Pflanzen	Flamme	[4.2.28]
Al, P, Ti, Si (0,5 ... 10 ppm)	Hochpolymere	stab. Bogen	[4.2.7]
Mg u. a. (0,1 ... 5%)	Siluminlegierung	Funken	[4.2.23]
C, Cr, Mn, Mo, Ni, P, S, Si	Stahl	Funken (Kohlerädchen-Elektrode)	[4.2.22]
Cu, Mn, Co, Cr als Einschlüsse	Meteorite	LASER	[4.2.30]

SPEKTROGRAPHISCHE ÜBERSICHTSANAYLSE. Ziel der spektrographischen Übersichtsanalyse ist der Nachweis oder die halbquantitative Bestimmung vieler in geringen Mengen vorliegender Elemente nebeneinander. Hierbei ist es notwendig, verhältnismäßig unspezifische Analysenbedingungen zu wählen, die für alle vorhandenen Elemente einen Kompromiß darstellen. Dadurch wird nicht in allen Fällen das höchstmögliche Nachweisvermögen erreicht. Das Analysenergebnis kann stark von der Probenzusammensetzung abhängen. Es ist daher nicht möglich, spektrographische

Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente anzugeben. Analog wird zur quantitativen Aussage die Intensität durch die Probenzusammensetzung verschoben (vgl. Intensitätsbeeinflussung). Deshalb sind verschiedene Proben nur bei ähnlicher Zusammensetzung vergleichbar. Als Anregungsquelle setzt man zur Untersuchung von Metallen vorwiegend den Funken ein, zur Analyse von Nichtleitern den Gleichstromdauerbogen. Meist verdampft zu Beginn des Bogenabbrandes eine besonders große Substanzmenge aus der Kohle. Für ein hohes Nachweisvermögen muß man deshalb den ersten Abschnitt des Bogenabbrandes registrieren. Reproduzierbare Anregungsbedingungen sind an die Einstellung des Verdampfungsgleichgewichtes gebunden. Dies gibt sich durch zeitliche Konstanz der beobachteten Linienintensität zu erkennen. Die Einstelldauer für derartige Gleichgewichte (Vorbrandzeit bzw. Vorfunkzeit) muß im Vorversuch ermittelt werden. Zu Zwecken der quantitativen Analyse wird das Spektrum erst nach Ablauf dieser Vorperiode registriert. Es gilt als Regel, daß die Belichtungszeit der Photoplatte 30 Sekunden nicht unterschreiten soll, damit eine genügende Durchschnittsbildung erreicht wird. Bei der optischen Spektralanalyse werden sehr kleine Substanzen benötigt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, sehr eng begrenzte Bezirke einer Probe zu untersuchen (Lokalanalyse). Unter Einsatz spezieller Entladungsbedingungen und Präparationstechniken können an Metallen Flächenelemente bis zu 0,5 mm Durchmesser und weniger analysiert werden [4.2.13]. Die Wahl des Spektrographentyps richtet sich nach der analytischen Aufgabenstellung. Ein leistungsfähiges Gerät mit hoher Auflösung ist dann notwendig, wenn Kombinationen von sehr linienreichen Elementen zu untersuchen sind (Hartmetalle, hochlegierte Stähle usw.). Spektrographen mit hoher Dispersion sind nützlich zur Spurenanalyse. Durch die starke Dehnung des Spektrums wird bei gleichbleibender Linienintensität der Untergrund »verdünnt«, durch dieses verbesserte Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund verbessert sich das Nachweisvermögen. Zur qualitativen Auswertung führt man die Prüfung des Spektrums auf die Hauptnachweislinien (Linien größter relativer Intensität) der gesuchten chemischen Elemente unter Berücksichtigung möglicher Linienüberlagerungen (Koinzidenzen) durch. Als Vergleichsspektrum wird dabei meist das Eisenspektrum [4.2.16] benutzt. Ein Element gilt als nachgewiesen, wenn seine Hauptnachweislinien in einem Spektrum störungsfrei identifiziert worden sind. Bei sicherem Fehlen bereits einer dieser Linien gilt das Element als nicht nachweisbar. Zur quantitativen Analyse wird die nach Gleichung (4.2.9) erhaltene Schwärzung der Photoplatte als Meßgröße benutzt. Voraussetzungen für die quantitative Analyse sind die Erzeugung aller Spektren unter den gleichen Bedingungen und die Eichung des Verfahrens an Proben bekannten Gehaltes. Besonders häufig bei der spektrographischen Übersichtsanalyse findet man die halbquantitative Spektrenauswertung. Durch visuellen Schwärzungsvergleich zwischen Eich- und Analysenproben kann man den Gehalt des gesuchten Elementes größenordnungsmäßig abschätzen (z. B. 10^{-2}%, $3 \cdot 10^{-3}$%, 10^{-3}% oder feiner gestuft 10^{-2}%, $5 \cdot 10^{-3}$%, $2 \cdot 10^{-3}$%, 10^{-3}%). Bei der halbquantitativen Analyse wird ein mehrere Zehnerpotenzen umfassendes Gehaltsintervall überstrichen. Eine etwas präzisere Schwärzungsmessung ist mit der spd-Skala nach ADDINK [4.2.17, 4.2.18]

möglich (spd: standard paper density). Diese Skala stellt einen Streifen Photopapier mit etwa zehn nebeneinander liegenden numerierten Linien steigender Schwärzung dar. Zur Messung sucht man diejenige spd-Linie heraus, die mit der ausgewerteten Spektrallinie intensitätsgleich erscheint und benutzt als Meßgröße für Eichung und Auswertung die Nummer der spd-Linie.
Beispiele typischer spektrographischer Aufgabenstellungen zur Übersichtsanalyse sind die Bestimmung von Spurenelementen in anorganischen und organischen Proben zur Qualitätskontrolle [4.2.19, 4.2.24]. Spektrographische Verfahren werden zum Bewältigen großer Analysenzahlen bei geochemischen Prospektionen nutzbringend eingesetzt [4.2.22]. Die spektrographische Analyse findet ihre Grenze bei der Untersuchung von Proben, die aus sehr linienreichen Elementen (Fe, Mo, W, Co ...) zusammengesetzt sind. Bei derartig ungünstigen Elementkombinationen weicht man zweckmäßig in das Gebiet der linienarmen Röntgenspektren aus.

SPEKTROMETRISCHE ANALYSE. Spektrometrische Verfahren dienen vorwiegend zur quantitativen Analyse von Lösungen oder Metallen. Vielfach interessiert nur die Bestimmung eines einzigen Elementes. Bei gleichzeitiger Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander muß entweder für jedes ein eigener lichtelektrischer Empfänger zur Verfügung stehen (Mehrkanalspektrometer), oder durch eine hochentwickelte Automatik werden die Analysenlinien der interessierenden Elemente mit nur einem Empfänger abgefahren. Im ersten Falle erfolgt die Intensitätsmessung für alle Elemente gleichzeitig (Simultangeräte), im zweiten Falle nacheinander (Sequenzgeräte). Zur spektrometrischen Analyse von Lösungen benutzt man vorwiegend die Flamme als Anregungsquelle (»Flammenspektrometrie« oder »Flammenphotometrie«). Dabei werden die Lösungen der Flamme als Aerosol zugeführt. Die eingebrachte Probenmenge wird durch die Art des Zerstäubers sowie durch Zähigkeit und Oberflächenspannung der Lösung beeinflußt. Der Zusatz organischer Lösungsmittel wirkt oft intensitätssteigernd. Wird die quantitative Analyse nur eines Elementes gefordert, so kann man für dieses optimale Anregungsbedingungen auswählen. Für die Alkalibestimmung z. B. ist es zweckmäßig, möglichst kühle Flammen einzusetzen. Diese regen zwar das Alkalimetall zur Lichtemission an, nicht jedoch die schwerer anregbaren Begleitelemente (z. B. Erdalkalien). Damit wird es möglich, die auszuwertende Analysenlinie durch einfache Filter (meist Metallinterferenzfilter) zu isolieren. Für schwerer anregbare Elemente sind energiereichere Lichtquellen erforderlich (Knallgasflamme, stabilisierte Bögen, Funken). Bei diesen Lichtquellen sind Matrixeffekte durch Kationen in größerem Umfange zu erwarten, zu ihrer Berücksichtigung bzw. Eliminierung sind eine Reihe verschiedener Meßmethoden vorgeschlagen worden [4.2.27]. Auch zur spektrometrischen Analyse sind die besten Voraussetzungen gegeben, wenn die untersuchten Proben untereinander möglichst ähnlich sind.
Meßgröße für die quantitative Analyse ist die relative Intensität der ausgewerteten Linie. Bei genügender Langzeitkonstanz der Apparatur kann diese Intensität als unmittelbares Konzentrationsmaß dienen. Bei höheren Anforderungen an die Präzi-

sion des Ergebnisses bezieht man die Intensitätsmessungen auf einen inneren Standard (Grundelement der Probe oder geeignetes zugesetztes Element). Bei straffer positiver Korrelation der beiden Intensitäten ergibt sich nach den Gleichungen (1.3.4) und (1.3.9) ein Reproduzierbarkeitsgewinn. Gute Korrelationen sind zu erwarten bei ähnlichen Anregungs- und Ionisierungsenergien beider Elemente sowie bei nahe beieinanderliegenden Linien. Mit Hilfe des inneren Standards können auch Intensitätsbeeinflussungen durch den Zerstäubungsvorgang eliminiert werden. Jedes quantitative spektrometrische Verfahren muß an Proben bekannten Gehaltes und gleicher Grundzusammensetzung wie die Analysenproben geeicht werden.
Typische Anwendungen der spektrometrischen Analyse sind die Untersuchungen von Lösungen sowie die Bestimmung vieler Elemente nebeneinander in Metallproben mit weitgehend automatisierten Geräten (Quantometern) in der Stahl-, Bunt- und Leichtmetallindustrie zur laufenden Qualitätskontrolle. Die spektrometrische Analyse zeichnet sich durch geringen Zeitbedarf bei guter Reproduzierbarkeit (Standardabweichung 1 ... 5%) aus. Wegen des meist konstanten Relativfehlers setzt man sie zur Bestimmung von Nebenbestandteilen ein.

ATOMABSORPTIONSSPEKTRALPHOTOMETRIE (AAS) [4.2.20, 4.2.21]. Nach den Gleichungen (4.2.3) und (4.2.4) steht die Intensität der Resonanzabsorption in unmittelbarem Zusammenhang zur Zahl der absorbierenden Teilchen N. Durch Zusammenfassen beider Gleichungen und Logarithmieren erhält man die Extinktion

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = k'N \qquad (4.2.10)$$

I_0 Intensität des Primärlichtes
I Intensität nach Durchgang durch die Absorptionszelle

Zwischen Extinktion E und Zahl der absorbierenden Atome N besteht Proportionalität. Nach Gleichung (1.3.14) ist das Nachweisvermögen umgekehrt proportional der Konstante k' bzw. dem Absorptionskoeffizienten k [Gl. (4.2.3)]. Wegen des Zusammenhanges zwischen k und der Oscillatorstärke f (Tab. 4.2.3) läßt sich diese zum Abschätzen des Nachweisvermögens heranziehen.
Die für hohe Absorptionswerte notwendigen schmalen Linien erzeugt man mittels Hohlkatodenlampen. Üblicherweise verwendet man für jedes Element eine spezielle Hohlkatodenlampe. Als Absorptionszelle (Geräteschema vgl. Bild 4.2.8) werden überwiegend Flammen oder die elektrisch beheizte Graphitrohrküvette eingesetzt. Die wesentlich höhere Analytdichte im Plasma der Graphitrohrküvette bewirkt gegenüber der Flamme eine Empfindlichkeitssteigerung um das 100- bis 1000fache. Flamme oder Graphitrohrküvette haben – im Gegensatz zur Emissionsanalyse – nur die Aufgabe, die Probe zu verdampfen und thermisch zu zersetzen.
Deshalb besitzt die AAS für leicht und schwer anregbare Elemente ein ähnlich hohes Nachweisvermögen (z. B. Na und Zn). Außerdem entfallen die bei der thermischen Anregung auftretenden Matrixeffekte. Es machen sich nur solche Vorgänge bemerkbar, die die Probenverdampfung und die Dissoziationsvorgänge beeinflussen

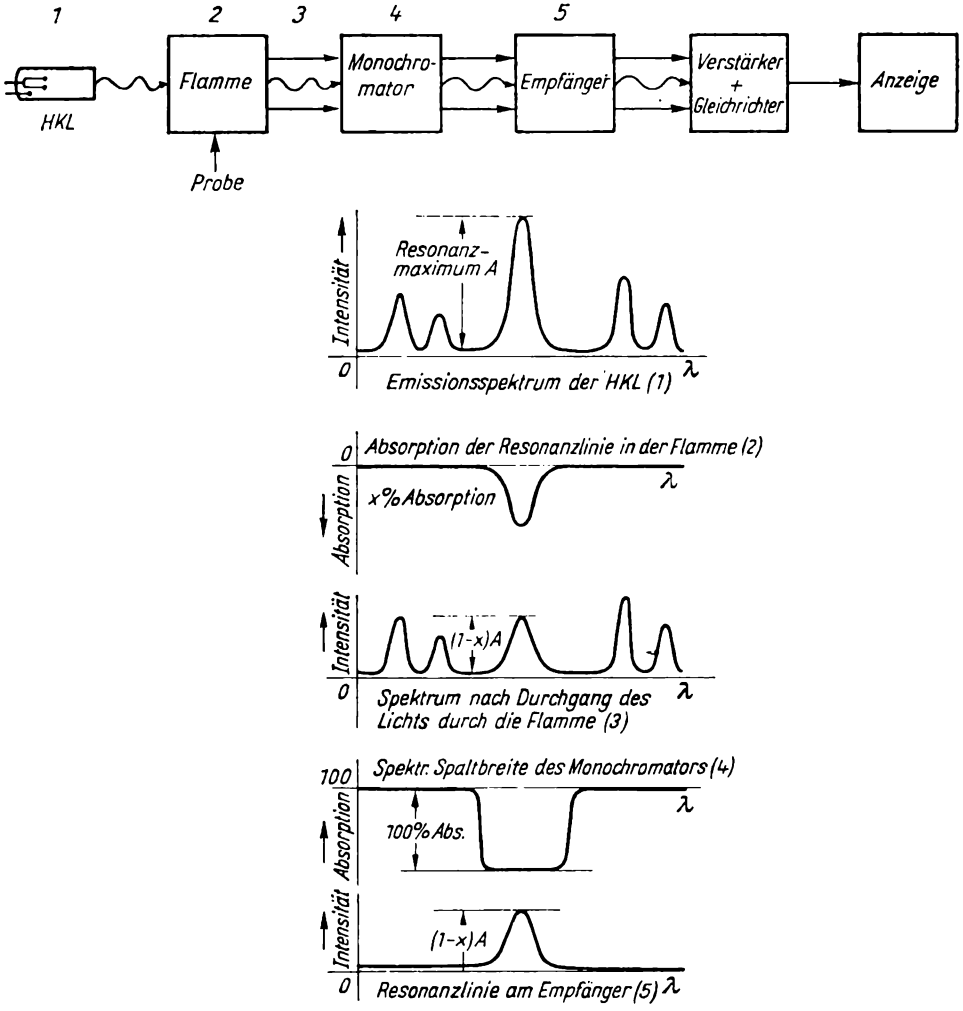


Bild 4.2.8. Schema eines Atom-Absorptions-Spektralphotometers

(also hauptsächlich Anioneneinflüsse). Die Betrachtung der Besetzungszahlen N_1/N_0 für Anregungs- und Grundzustand [Gl. (4.1.3)] zeigt, daß bei Flammentemperaturen $N_1 \ll N_0$ bleibt. Da die AAS ihre Aussage aus den Atomen im Grundzustand erhält, ist ihr Nachweisvermögen für eine große Zahl von Elementen besser als bei Methoden der Flammenemissionsspektroskopie. Die Flammentemperatur ist ohne wesentlichen Einfluß auf das Nachweisvermögen, außer daß sie zur Erzeugung einer genügend großen Zahl freier Metallatome ausreichend sein muß [4.2.20]. Besonders zur Analyse sehr geringer Substanzmengen wurden in letzter Zeit Verfahren der flammenlosen

Atomisierung entwickelt wie die Graphit- oder die Boot-Technik [4.2.21]. Die Probe wird hierbei in einem elektrisch aufgeheizten Graphitrohr atomisiert, das sich anstelle der Flamme im Strahlengang des Spektrometers befindet. Es können sowohl Lösungen als auch Festkörper direkt untersucht werden.
Zur Aussonderung der Resonanzlinie dienen Monochromatoren. Die benötigte Dispersion richtet sich nach dem Linienreichtum des von der Hohlkatode emittierten Spektrums. Um die störende Eigenemission der Flamme auszuschalten, moduliert man üblicherweise die Strahlung der Hohlkatodenlampe. Meßgröße zur Konzentrationsbestimmung ist die Extinktion [Gl. (4.2.10)], wobei I_0 bei Einsprühen des reinen Lösungsmittels und I bei Einsprühen der Analysenprobe in die Flamme gemessen werden.
Die AAS ist eine typische Methode zur Spurenanalyse in verschiedensten Materialien (Reinststoffe, biologisches Material, medizinische Proben, Umweltkontrolle usw.) [4.2.25, 4.2.26]. Unter üblichen Bedingungen können Gehalte von 1 ppm und weniger mit Standardabweichungen von 1 ... 3% (rel.) bestimmt werden (Tab. 4.2.5).

Tabelle 4.2.5. Anwendungsbeispiele für die Bestimmung von Spurengehalten mittels AAS

Elemente	Matrix	Absorptions-Küvette	Literatur
Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si	Schmieröl	Flamme	[4.2.21]
Co, Cr, Fe, Mn, Ni	Hochreines Na-Metall	Flamme	[4.2.31]
Spurenelemente (0,01 ... 10 ppm)	Hochpolymere (ohne Veraschung)	Absorptionsrohr	[4.2.21]

4.2.2. Röntgenspektroskopie

4.2.2.1. Das charakteristische Röntgenspektrum

ANREGUNGSMECHANISMUS UND LINIENLAGE. Beim Bestrahlen von Atomen mit Elektronen oder Röntgenquanten genügender Energie werden Elektronen aus den inneren kernnahen Elektronenschalen herausgeschlagen. Beim Auffüllen dieser Leerstellen durch Elektronen aus kernferneren Schalen beobachtet man Emission eines Röntgenquants $h\nu$, das der Energiedifferenz ΔE des zugehörigen Niveaus entspricht. Dabei ist

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 m_E e_0^4 (Z-\sigma)^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) = h\nu \qquad (4.2.11)$$

m_E Ruhemasse des Elektrons
e_0 Elementarladung
σ Abschirmkonstante

Z Ordnungszahl
n_1, n_2 Hauptquantenzahlen ($n_2 > n_1$)

σ beschreibt die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle gegenüber dem Kern; mit wachsender Ordnungszahl nimmt σ zu. $(Z - \sigma)$ wird als effektive Kernladungszahl bezeichnet.

Das charakteristische Röntgenspektrum ist linienärmer als die optischen Spektren. Dies erklärt sich insbesondere durch die begrenzte Zahl der Energieniveaus, die an der Erzeugung von Röntgenstrahlen beteiligt sind.
Alle Übergänge, die auf einer bestimmten Schale enden, werden in Analogie zu den optischen Spektren zu einer Serie zusammengefaßt. Die K-Serie umfaßt demzufolge alle Röntgenlinien, deren Endterm die K-Schale ist (Bild 4.2.9). Die Energiedifferenzen bei K_α- und L_α-Übergängen sind stets kleiner als für die K_β- bzw. L_β-Übergänge. Deshalb sind die α-Linien stets langwelliger als die β-Linien.

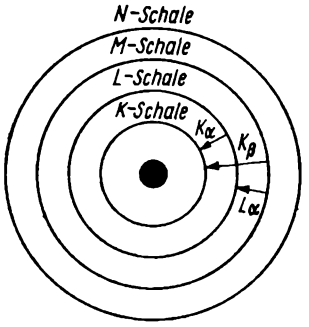


Bild 4.2.9. Elektronenübergänge bei der Entstehung der K- und L-Serie

Während es nur eine K-Schale gibt, kann man die Elektronen der L-Schale in 3 Unterniveaus einteilen (L_I, L_II und L_III), die M-Schale besteht aus 5 Unterniveaus. Linien, die aus Übergängen z. B. $L_\mathrm{III} \rightarrow K$ und $L_\mathrm{II} \rightarrow K$ resultieren (entsprechend der in der Atomphysik geltenden Gesetzmäßigkeit ist der Übergang $L_\mathrm{I} \rightarrow K$ verboten), werden durch zusätzliche Indizes ($K_{\alpha 1}$ bzw. $K_{\alpha 2}$ usw.) (Bild 4.2.10), [4.2.32] bezeichnet. Durch Zusammenfassen der Konstanten in Gleichung (4.2.11) ergibt sich

$$(Z - \sigma)^2 \approx kZ^2 \approx k' \frac{1}{\lambda} \tag{4.2.12}$$

Die Wellenlänge der Röntgenlinie ist umgekehrt proportional dem Quadrat der effektiven Kernladungszahl des entsprechenden Elements. Dieses für die Röntgenspektroskopie grundlegende MOSELEYsche Gesetz (1913) bestätigt das Periodensystem in der heute vorliegenden Form. Durch diesen Zusammenhang wird es aber auch möglich, die Linienlage in Röntgenspektren gesetzmäßig vorauszusagen – im Gegensatz zur optischen Atomspektroskopie. Die Röntgenspektroskopie war deshalb besonders wertvoll bei der Neuentdeckung von Elementen (z. B. Re, 1928). Wird die zur Erzeugung eines Röntgenquants $h\nu$ notwendige Energie durch Elektronenstoß geliefert, spricht man von »Röntgenemission«, bei Anregung durch energiereiche Röntgenprimärstrahlung von »Röntgenfluoreszenz«.

Von den insgesamt ablaufenden n Elektronenübergängen führen nur n_f/n zur Abstrahlung eines Röntgenquants. Dieser Anteil wird als die Fluoreszenzausbeute W_K bezeichnet.

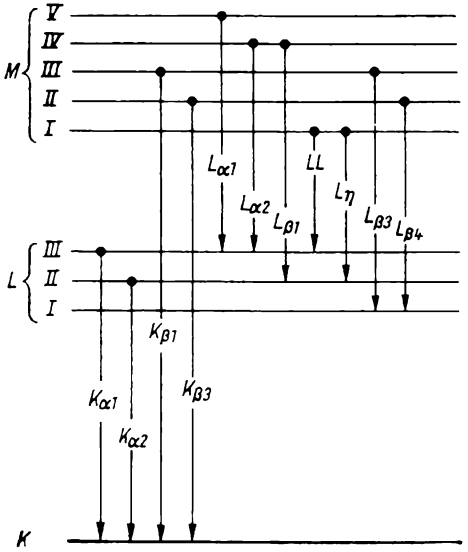


Bild 4.2.10. Energieschema der einzelnen Röntgenemissionslinien

Die durch die restlichen $n - n_f$ Elektronenübergänge freigesetzten Röntgenquanten verbleiben im Atom und führen zur Emission von AUGER-Elektronen. Es kommt hierbei zu strahlenlosen Elektronenübergängen. Dabei wird durch den Elektronensprung des »nachrutschenden« Elektrons zwar zunächst ein energiereiches Röntgenquant erzeugt, dieses trennt aber beim Verlassen des Atomverbandes durch einen »inneren Photoeffekt« ein Elektron einer äußeren Schale mit entsprechender kinetischer Energie ab.

DAS BREMSKONTINUUM. Bei der Röntgenemissionsspektroskopie verursacht nur ein Teil der stoßenden Elektronen die Anregung der charakteristischen Strahlung. Die beim Abbremsen der Elektronen freigesetzte Energie kann auch in Form eines kontinuierlichen Spektrums, des »Bremskontinuums«, abgestrahlt werden (Bild 4.2.11). Seine kurzwellige Grenze λ_{min} und die spektrale Intensitätsverteilung hängen von der kinetischen Energie der Elektronen und damit von der Beschleunigungsspannung U ab. Nach der Beziehung von DUANE und HUNT gilt

$$\lambda = \frac{hc}{e_0 v} = \frac{12{,}4}{U} \qquad (4.2.13)$$

c Lichtgeschwindigkeit
e_0 Elementarladung
U Beschleunigungsspannung in kV
λ Wellenlänge in Å

Außerdem ist eine allgemeine Intensitätszunahme mit wachsender Ordnungszahl des Anodenmaterials zu beobachten. Dieses Bremskontinuum tritt bei allen Verfahren der Röntgenemission gemeinsam mit der charakteristischen Strahlung auf; es fehlt bei Spektren, die durch Röntgenfluoreszenz angeregt wurden.

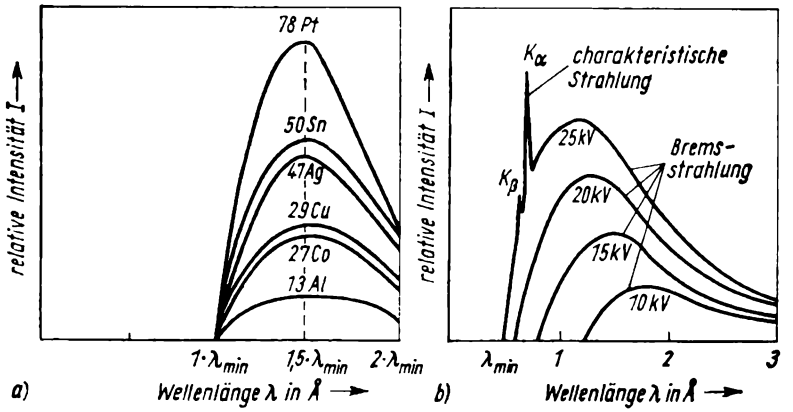


Bild 4.2.11. Röntgenröhrenspektren

a) Bremsspektren bei verschiedenem Anodenmaterial, Röhrenstrom und Hochspannung sind konstant

b) Bremsspektrum einer Röntgenröhre mit Molybdänanode (bei 10 kV, 15 kV und 20 kV) und Bremsspektrum plus charakteristisches Spektrum bei 25 kV [4.2.53]

ABSORPTION UND STREUUNG. Röntgenstrahlen werden beim Durchgang durch die Materie absorbiert und gestreut. Für die Absorption gelten im wesentlichen die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die Lichtabsorption [Gl. (4.2.10)]. Ist I_0 bzw. I die Intensität der Röntgenstrahlen vor bzw. nach Durchstrahlen der Probe, so gilt das BEERsche Gesetz

$$I = I_0 \exp - (\mu l) \tag{4.2.14}$$

μ linearer Absorptionskoeffizient in cm^{-1}
l durchstrahlte Schichtdicke in cm

Gewöhnlich wird nicht der lineare Absorptionskoeffizient, sondern der Massenabsorptionskoeffizient μ/ϱ angegeben.

Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ϱ ist abhängig von der Wellenlänge λ und der Ordnungszahl Z (näherungsweise gilt $\mu/\varrho \approx CZ^3\lambda^3$), er nimmt also mit abnehmender Wellenlänge ab. Bei der Darstellung $\mu/\varrho = f(\lambda)$ (Bild 4.2.12) sind jedoch Unstetigkeitsstellen (»Absorptionskanten«) zu beobachten, deren Lage für jedes Element charakteristisch ist.

Die Absorptionskanten entsprechen der Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron z. B. der K-Schale aus dem Atomverband zu entfernen, d. h. das Atom zu ionisieren. Der Energiebetrag ist etwas höher als die bei Elektronensprung von der äußersten

Schale auf die K-Schale frei werdende Energie. Deshalb liegt die Absorptionskante stets bei etwas niedrigeren Wellenlängen als die kurzwelligste Linie einer Röntgenserie (z. B. λ Cu K_{abs} = 1,380 Å, λ Cu K_{β_1} = 1,392 Å). Zu einer Serie von Röntgenlinien gehört immer nur eine Absorptionskante. Entsprechend den Elektronenschalen werden die Absorptionskanten mit K-; L_I-; L_{II}-, L_{III}- usw. Kanten bezeichnet.

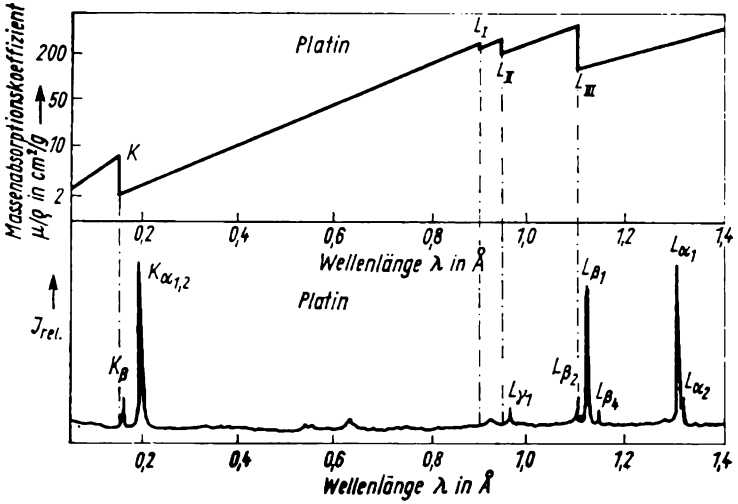


Bild 4.2.12. Gegenüberstellung des charakteristischen Spektrums mit dem Absorptionsspektrum des Platins

Beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch die Probe findet neben der Absorption immer nur zu einem geringen Teil elastische Streuung statt. Dabei ändert sich die Wellenlänge nicht. Ein Teil der Röntgenquanten wird an locker gebundenen Elektronen unelastisch gestreut (COMPTON-Effekt) [4.2.35]. Infolge des damit verbundenen Energieverlustes ist die Wellenlänge der COMPTON-Strahlung größer als die der Primärstrahlung.

FLUORESZENZINTENSITÄT. Die Intensität einer Röntgenfluoreszenzlinie (z. B. der K_α-Linie eines reinen Stoffes A) hängt von der Zahl der fluoreszierenden Teilchen (T_A pro Volumeneinheit) und speziellen apparativen und stofflichen Bedingungen ab. Zur Fluoreszenzanregung eines Elementes tragen alle diejenigen Wellenlängen der Primärstrahlung bei, die unterhalb der Absorptionskante des anzuregenden Elementes liegen, d. h. alle Wellenlängen zwischen λ_{min} [Gl. (4.2.13)] und λ_K. Die wirksame Intensität der Primärstrahlung wird bestimmt durch die Absorption, die sie bei Eintritt in die Probe erleidet entsprechend der Art des Elementes und dem Wellenlängenanteil [Gl. (4.2.14)].
Es ist deshalb

$$I_{eff} \sim \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_K} \mu(\lambda)\, I_0(\lambda)\, d\lambda \qquad (4.2.15)$$

Besonders günstige Bedingungen sind dann gegeben, wenn die Wellenlänge der anregenden Strahlungen dicht unterhalb (0,15 bis 0,20 Å) der Absorptionskante des zu analysierenden Elements liegt. Für die Analyse nur einzelner Elemente kann deshalb die charakteristische Strahlung eines im Periodensystem benachbarten Elements als Erregerstrahlung eingesetzt werden. Für die Analyse eines Elementgemisches benutzt man besser das intensive Bremsspektrum eines geeigneten Elements (meist Wolfram oder Molybdän).

Die Fluoreszenzintensität hängt weiterhin ab von der Art des Überganges, vom Anteil der im betreffenden Niveau absorbierten Photonen und schließlich von der Fluoreszenzausbeute W_K. Übergänge, die mit einer kleinen Änderung der Hauptquantenzahl verbunden sind (z. B. $\Delta n = 1$), erfolgen mit größerer Wahrscheinlichkeit p als Übergänge mit $\Delta n = 2$. Dadurch stehen die einzelnen Linien z. B. der K-Serie im Intensitätsverhältnis $K_{\alpha 1}: K_{\alpha 2}: K_{\beta 1} = 4:2:1$. – Der Anteil der im betreffenden Niveau absorbierten Photonen $(S_K - 1)/S_K$ ergibt sich aus dem Massenabsorptionskoeffizienten aller Niveaus. Z. B. erhält man

$$\frac{S_K - 1}{S_K} = \mu_K/(\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \ldots) \tag{4.2.16}$$

Schließlich ist die Intensität proportional der Fluoreszenzausbeute W_K. Für die K-Serie kann sie durch das halbempirische Gesetz

$$W_K = \frac{Z^4}{Z^4 + 32{,}2^4} \tag{4.2.17}$$

dargestellt werden, sie wächst mit steigender Ordnungszahl. Alle diese elementebedingten Einflußgrößen lassen sich zusammenfassen zu

$$E^* = p_\alpha \frac{S_K - 1}{S_K} W_K \tag{4.2.18}$$

Man erhält damit als allgemeinen Ausdruck für die Fluoreszenzintensität der K_α-Linie des Elements A einer dünnen Schicht der Dicke l

$$I_{K_\alpha} \sim E^* T_A I_{\text{eff}} \approx p_\alpha \frac{S_K - 1}{S_K} W_K T_A \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_K} \mu(\lambda)\, I_0(\lambda)\, l\, d\lambda \tag{4.2.19}$$

INTENSITÄTSBEEINFLUSSUNG. In einer Probe mit mehreren Elementen wird die Fluoreszenzintensität des Analysenelements A durch Art und Anzahl der Begleitelemente B (»Matrix«) beeinflußt. Folgende Vorgänge können ablaufen:

a) Die Primärstrahlung wird von den Begleitelementen absorbiert, damit sinkt die Fluoreszenzintensität $I_{K\alpha}$ des Analysenelements A. Der Einfluß ist besonders groß, wenn die Absorptionskante der Begleitelemente unmittelbar neben der Analysenlinie liegt. Der Absorptionskoeffizient μ besitzt für die Primärstrahlung dann einen sehr hohen Wert.

b) Die vom Analysenelement ausgehende Fluoreszenzstrahlung wird von den Begleitelementen teilweise absorbiert. Das Ausmaß der Absorption wird bei gegebener Probengeometrie durch die Absorptionskoeffizienten für die Fluoreszenzstrahlung bestimmt.

c) Die von den Begleitelementen ausgehende Fluoreszenzstrahlung regt das Analysenelement zu weiterer Fluoreszenz an. (Dieser Effekt ist jedoch meist vernachlässigbar). Durch diese Interelementeffekte ist die Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Teilchenzahl [Gl. (4.2.19)] nicht mehr erfüllt, außerdem ist die Fluoreszenzintensität neben dem Gehalt noch von der Zusammensetzung der Probe bzw. Matrix abhängig. In einfachen Fällen kann im Gegensatz zur optischen Spektroskopie – die Fluoreszenzintensität eines Elementes bei gegebener Probenzusammensetzung rechnerisch korrigiert werden [4.2.33].

4.2.2.2. Experimentelle Grundlagen

PRINZIP DES RÖNTGENSPEKTROMETERS (Bild 4.2.13). Die Primärstrahlung einer Röntgenröhre regt die Elemente in einer Probe zur Fluoreszenz an. Ein ausgeblendetes Strahlenbündel trifft auf den Analysatorkristall, der im Zentrum eines Zählrohrgoniometers angeordnet ist, dabei wird es in seine einzelnen Wellenlängen zerlegt. Die für die einzelnen Wellenlängen unterschiedlichen Ablenkrichtungen werden mit einem Zählrohr ermittelt.

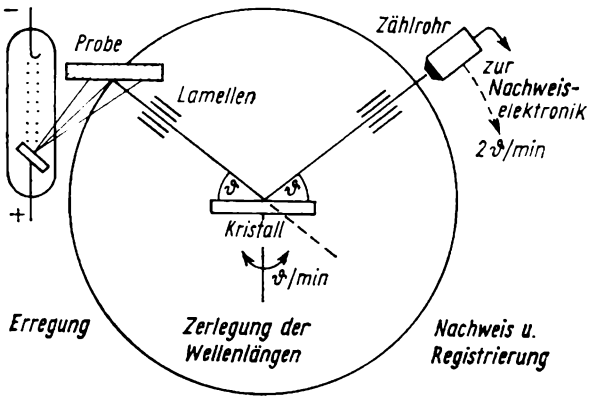


Bild 4.2.13. Gesamtaufbau eines Röntgenfluoreszenzspektrometers

Diese Anordnung entspricht dem Prinzip der Röntgenbeugung (Abschn. 5.). Die beiden Methoden unterscheiden sich lediglich darin, daß bei der Röntgendiffraktometrie der Aufbau des Kristalls unbekannt und die Wellenlänge der Strahlung vorgegeben ist. Bei der Röntgenspektroskopie liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

ERZEUGUNG DER PRIMÄRSTRAHLUNG. In der Röntgenröhre werden Elektronen im Hochspannungsfeld beschleunigt und an der Anode abgebremst. Die hierbei ent-

stehende Röntgenstrahlung setzt sich zusammen aus dem Linienspektrum des Anodenmaterials und dem kontinuierlichen Bremsspektrum. Die Intensität des Bremsspektrums wächst proportional mit dem Röhrenstrom, mit der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials und dem Quadrat der angelegten Hochspannung. Die Eigenstrahlung des Anodenmaterials wird nur dann beobachtet, wenn die Elektronen genügend hohe kinetische Energie besitzen.

So beträgt z. B. die Mindestspannung zur Anregung der charakteristischen K_α-Strahlung ($\lambda_{K\alpha}$ = 0,71 Å) einer Röntgenröhre mit Molybdänanode (Bild 4.2.11) wegen Gleichung (4.2.13)

$$U = \frac{12{,}4}{\lambda} = \frac{12{,}4}{0{,}71} = 17{,}5 \text{ kV}$$

Die in der Röntgenspektroskopie benutzten Röhren zeichnen sich durch hohe Belastbarkeit (3,5 kW) aus. Wegen der hohen Intensität wählt man im allgemeinen gern Röhren mit Wolframanode. Wenn speziell leichte Elemente wie z. B. K, Ca oder Ti analysiert werden sollen, wird bei Verwendung von Chromiumanoden jedoch eine bessere Fluoreszenzausbeute erhalten (s. S. 232, Fluoreszenzintensität). Wegen der Proportionalität zwischen der Intensität des Bremsspektrums und dem Quadrat der Hochspannung ist es zweckmäßig, die Röntgenröhre mit der maximal zulässigen Spannung zu betreiben. Bei der Bestrahlung leichter Elemente tritt jedoch bei hohen Spannungen eine stark diffuse Strahlung auf, die das Verhältnis von Linie zu Untergrund verschlechtert.

SPEKTROMETERKAMMER. Bei einem Spektrometer mit planem Analysatorkristall sind Kristall und Zählrohr um eine gemeinsame Achse drehbar, wobei das Zählrohr im Vergleich zum Kristall mit doppelter Winkelgeschwindigkeit läuft. Damit können schrittweise nacheinander alle Wellenlängen vom Zählrohr aufgefangen werden [4.2.37]. Das von der Probe ausgehende divergente Strahlenbündel wird vor dem Auftreffen auf den Analysatorkristall parallel gerichtet, ebenfalls die vom Analysatorkristall reflektierten Strahlenbündel. Dies erfolgt durch Sollerblenden, bestehend aus je einer Schar dünner Molybdänfolien, die sich zwischen Probe und Analysatorkristall bzw. zwischen Analysatorkristall und Detektor befinden (Bild 4.2.13). Von den Metallfolien werden alle divergenten Strahlen absorbiert. Je länger der Kollimator und je geringer der Abstand der Metallamellen sind, desto geringer ist die verbleibende Restdivergenz des Strahlenbündels, aber auch gleichzeitig seine Intensität.

Für die intensitätsschwache Fluoreszenzstrahlung der leichten Elemente werden große Lamellenabstände (etwa 480 μm); für die Analyse der schwereren Elemente mit höherer Fluoreszenzintensität werden geringe Lamellenabstände (etwa 160 μm) verwendet. Mit Kollimatorlängen von 10 cm ergibt sich die Restdivergenz in der Größenordnung von 0,1 bis 0,5°.

Als Analysator dient ein plangeschliffener Einkristall (NaCl, LiF o. a.). Seine Oberfläche verläuft parallel zu einer bestimmten Netzebene (hkl) mit dem Netzebenenabstand d_{hkl}. Bei NaCl und LiF ist dies die Würfelfläche (100). Die Drehachse muß bei kubischen Analysatorkristallen parallel zur Würfelkante ⟨100⟩ liegen. Die Bedingungen für die Zerlegung der polychromatischen Strahlung werden durch die

BRAGGsche Gleichung (Ableitung s. Abschn. 5.) beschrieben, es ist

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta \tag{4.2.20}$$

n Beugungsordnung
($n = 1, 2 \ldots$)
λ Wellenlänge der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung
ϑ Winkel zwischen einfallendem bzw. gebeugtem Strahl und Netzebene

Entsprechend den unterschiedlichen Wellenlängen der charakteristischen Strahlung (und d = const.) werden Röntgenreflexe bei verschiedenen Beugungswinkeln ϑ beobachtet. Die Reflexionsbedingung ist aber nur dann erfüllt, wenn die Probennormale den Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl in allen Winkelstellungen halbiert. (Bewegung von Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie Analysatorkristall.)
Nach Gleichung (4.2.20) ist die größte, mit einem bestimmten Kristall erfaßbare Wellenlänge gegeben durch $\lambda \leqq 2d$. Für die Analyse leichter Elemente mit langwelliger charakteristischer Strahlung werden deshalb Kristalle mit großer Gitterkonstante benötigt (Tab. 4.2.6). Die extrem leichten Elemente (B, C, N ...) können mit speziellen Strichgittern (600 Striche/mm) erfaßt werden.

Tabelle 4.2.6. Kristallmaterialien für Analysatorkristalle

Kristall	$2d$ in Å	Einsatzbereich
LiF	4,028	$Z \geqq 20$ (Na)
EDDT (Ethylendiamintartrat)	8,808	$Z \geqq 13$ (Al)
KAP (Kaliumhydrophthalat)	26,4	Mg, Na, F
Ba-Stearat Pb-Stearat	100	speziell für sehr leichte Elemente

Das mit einem Spektrometer erreichbare Auflösungsvermögen $A = \lambda/\Delta\lambda$ ergibt sich aus der BRAGGschen Gleichung [Gl. (4.2.20)], es ist

$$\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (n = 1 \text{ gesetzt})$$

$$\Delta\lambda = 2d \cos \vartheta \, \Delta\vartheta \text{ d. h.}$$

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\tan \vartheta}{\Delta\vartheta} \tag{4.2.21}$$

Setzt man für $\Delta\vartheta$ die Restdivergenz des Kollimators ($\approx 0{,}10°$, s. S. 235) ein, so ergibt sich, daß im Bereich $\lambda \approx 2$ Å zwei Linien im Abstand $\Delta\lambda \approx 0{,}005$ Å gerade noch getrennt werden.

STRAHLUNGSEMPFÄNGER. Röntgenstrahlen vermögen photographische Schichten zu schwärzen. Deshalb kann als einfachster Strahlungsempfänger ein zylindrischer

Film um den Spektrometerkreis gelegt werden. Nach dem üblichen Entwicklungsprozeß werden die entstandenen Linien nach Lage und Intensität ausgewertet. Die Filmmethode wurde früher ausschließlich, jetzt nur noch zu speziellen Zwecken angewendet.

Zum Nachweis von Röntgenstrahlen lassen sich auch die in der Radiochemie benutzten Detektoren einsetzen. Für die Röntgenspektroskopie werden hauptsächlich Scintillationszähler und Durchflußzähler benutzt. Beide Arten zählen die Röntgenquanten in Form diskreter elektrischer Impulse.

Scintillationszähler entsprechen in ihrem Aufbau dem Sekundärelektronenvervielfacher (Abschn. 4.2.1.3.). Sie enthalten lediglich noch einen Leuchtkristall, der die Röntgenquanten in Fluoreszenzlicht umwandelt. Die Scintillationszähler werden im Wellenlängenbereich 0,3 bis 2,5 Å (d. h. für Vanadium K_α bis Samarium K_α bzw. bis Uranium L_α) eingesetzt. Dank der geringen Totzeit τ mit $\tau < \mu s$ können selbst Impulsfrequenzen von 10^4 bis 10^5 Impulsen je Sekunde noch ohne Zählverluste gezählt werden.

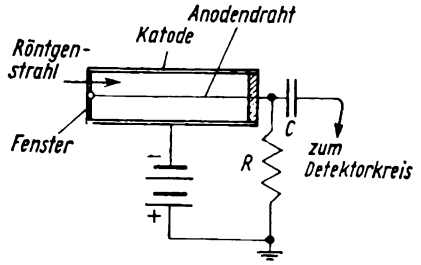


Bild 4.2.14. Schematische Darstellung eines Zählrohrs

Der Durchflußzähler ist im Prinzip ein Proportionalzähler (Bild 4.2.14). Jedes auftreffende Röntgenquant ionisiert das Trägergas. Dadurch wird zwischen den beiden Elektroden (Potentialdifferenz ≈ 2 kV) ein Spannungsabfall erzeugt. Das Strahleneintrittsfenster besteht aus einer dünnen Polypropylenfolie, um Absorptionsverluste klein zu halten. Wegen des ständig abdiffundierenden Füllgases (Argon) muß es dauernd mit diesem Gas durchspült werden. Argon wird deshalb bevorzugt verwendet, weil es eine geringe Absorption zeigt und eine relativ geringe Ionisationsenergie benötigt. Durchflußzähler werden meist zur Analyse der leichten Elemente (Na K_α ...) eingesetzt.

IMPULSHÖHENANALYSE UND DISKRIMINIERUNG. Die Amplitude des vom Scintillations- bzw. Durchflußzähler erzeugten Spannungsimpulses ist umgekehrt proportional der Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Gl. (4.2.11)]. Durch eine geeignete elektronische Schaltung ist es möglich, Impulse unterhalb bzw. unterhalb und oberhalb eines bestimmten Energiebetrages zu unterdrücken (Diskriminatorschaltung mit »unterer Schwelle« bzw. Impulshöhenanalysatorschaltung mit »Fenster«. Dies ist notwendig, wenn von der Probe Strahlung der Wellenlänge λ_1 und $\lambda_2 = n\lambda_1 (n = 1, 2, ...)$ ausgeht. Für beide Wellenlängen ist die Reflexionsbedingung

bei gleichem Winkel ϑ erfüllt. Der Analysatorkristall vermag beide Wellenlängen nicht zu trennen, wohl aber kann es die nachgeschaltete Impulshöhendiskriminierung wegen $U_1 > U_2$.
In entsprechender Weise kann auch der allgemeine Untergrund des Spektrums verringert und die COMPTON-Strahlung unterdrückt werden, so daß sich schwache Linien mit größerer Sicherheit nachweisen lassen. Bei der dispersionslosen Röntgenspektroskopie verzichtet man auf die Zerlegung des Spektrums durch einen Analysatorkristall und bestimmt die Elemente an Hand ihrer Quantenenergien mit einem Impulshöhenanalysator.

4.2.2.3. Probenpräparation

Mit den Methoden der Röntgenspektroskopie können kompakte oder pulverförmige feste Proben, flüssige Substanzen und in begrenztem Umfang auch Gase untersucht werden. Bei der qualitativen Analyse werden die Proben mit glatter Oberfläche oder die zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung kommenden unmittelbar in der anfallenden Form untersucht.
Für Zwecke der quantitativen Analyse erfolgt noch eine spezielle Präparation der Proben, z. B. Zusatz von Eichsubstanzen, sowie Standards zur Ausschaltung des Matrixeffektes. Metalle müssen sorgfältig poliert und geätzt werden (maximale Rauhtiefe etwa 100 μm). Bei tieferen Rillen tritt sonst, sobald sie senkrecht zur Ebene des einfallenden und des gebeugten Strahls liegen, eine Verminderung der Fluoreszenzintensität ein. Bei inhomogenen festen Proben ist eine Homogenisierung durch Lösen möglich (z. B. in Aceton, Xylen, Säuren oder Wasser). Zusätze von sehr leichten oder sehr schweren Elementen dienen zur Ausschaltung des Matrixeffektes. Die Proben können auch nach Schmelzaufschluß mit B_2O_3 tablettiert oder mit Füllstoffen (Cellulosepulver, PVA, Wachs) vermischt und verpreßt werden. Dabei ist auf eine geringe Teilchengröße (< 50 μm) und eine gleichmäßige Packungsdichte zu achten. Matrixeffekte nehmen mit steigendem Verdünnungsgrad ab. Die gleiche Wirkung wie bei Lösungen mit sehr hohem Verdünnungsgrad erreicht man bei festen Stoffen durch Herstellung sehr dünner Schichten (etwa 1000 bis 2000 Å). Hierbei werden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elementen – und damit Intensitätsbeeinflussung – weitgehend ausgeschlossen. Die erhaltenen Meßwerte sind mengen- (und nicht mehr konzentrations-) abhängig. Bei der Präparation derartig dünner Schichten wird die pulverisierte Probe mit Li_2CO_3-Stärke vermengt. Mit diesem Gemisch wird eine Scheibe Filterpapier bestäubt. Lösliche Proben werden nach Versetzen mit NaCl im zehnfachen Überschuß als dünne Schicht auskristallisiert.

4.2.2.4. Analytische Anwendungen

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie eignet sich zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse oberhalb der Ordnungszahl $Z = 9$ (F). Mit speziellen Techniken können auch Elemente bis zur Ordnungszahl $Z \geqq 3$ (Be) erfaßt werden. Zur Analyse

werden Probenmengen von $<1\ cm^3$ bzw. Flächen von etwa $10\ cm^2$ benötigt, es reichen auch $\approx 0{,}1\ cm^3$ bzw. $1\ mm^2$ Fläche, man bekommt dann aber keine so genaue Aussage und kein so gutes Durchschnittsbild. In dem Fall der Röntgenfluoreszenzanalyse steht die Forderung nach Probenhomogenität nicht so im Vordergrund wie bei der optischen Atomspektroskopie. Durch ihre hohe Präzision ist die Röntgenspektroskopie bei der Analyse von hohen Gehalten mit naßchemischen Methoden konkurrenzfähig, durch ihre geringe Analysendauer sogar oft überlegen. Prinzipiell kann jede Probe unabhängig von Form und Größe zerstörungsfrei analysiert werden. Von besonderem Vorteil sind die linienarmen Spektren, insbesondere die Möglichkeit der Analyse nahe verwandter Elemente (Seltene Erden, Nb/Ta, Hartmetalle) [4.2.36].

QUALITATIVE ÜBERSICHTSANALYSE. Es liegt das vollständige Röntgenspektrum im Bereich von $\vartheta = 5°$ bis $\vartheta = 70°$ für die untersuchte Probe vor. Zum Identifizieren der einzelnen Elemente sucht man zunächst die stärksten Linien, sie entsprechen entweder dem K_α- oder bei hohen Ordnungszahlen dem L_α-Übergang des betreffenden Elements (Tab. 4.2.7). Das Ergebnis wird überprüft durch Aufsuchen weiterer Linien dieser Elemente (K_β, L_β ...), deren Intensität mit den Übergangswahrscheinlichkeiten

Tabelle 4.2.7. Spektrallinien, Absorptionskanten und Massenabsorptionskoeffizienten

Z	Element	λK_α in Å	$\lambda K_{\beta 1}$ in Å	λL_α in Å	λK-Abs.-kante in Å	in $cm^2\ g^{-1}$ [Gl. (4.2.14)] [4.2.38]
4	Be	113	–	–	111	
12	Mg	9,89	9,56	–	9,51	
13	Al	8,34	7,96	–	7,95	$14{,}4\lambda^3 + 0{,}15$
22	Ti	2,75	2,51	27,4	2,49	
24	Cr	2,29	2,08	21,6	2,07	
25	Mn	2,10	1,91	19,4	1,90	$51{,}5\lambda^3 + 1{,}0$
26	Fe	1,94	1,75	17,6	1,74	$110\lambda^3 + 0{,}18$
27	Co	1,79	1,62	16,0	1,61	$124\lambda^3 + 0{,}18$
28	Ni	1,66	1,50	14,6	1,49	$145\lambda^3 + 0{,}2$
29	Cu	1,54	1,39	13,3	1,38	$147\lambda^3 + 0{,}5$
40	Zr	0,79	0,70	6,07	0,69	
42	Mo	0,71	0,63	5,40	0,62	$450\lambda^3 + 0{,}4$
57	La	0,37	0,33	2,67	0,32	
60	Nd	0,33	0,29	2,37	0,28	
72	Hf	0,22	0,19	1,57	0,19	
73	Ta	0,21	0,19	1,52	0,18	
74	W	0,21	0,18	1,47	0,18	

(s. S. 233) übereinstimmen muß. Für den qualitativen Elementnachweis sind Vergleichsspektren der Reinelemente oft nützlich. Zu beachten ist, daß neben dem Spektrum der Probe auch die charakteristische Strahlung der benutzten Röntgenröhre erscheint infolge diffuser Streuung an der Probe. Ebenfalls können zusätzlich noch Linien auftreten, die von Teilen des Kollimators und der Abschirmung herrühren

(Bild 4.2.15). Es können sich, wie im Abschnitt 4.2.2.2. gezeigt, auch Linien überlagern, die verschiedenen Reflexionsordnungen angehören, z. B. eine am Analysatorkristall in 2. Ordnung reflektierte Zirconium K_α-Linie mit einer langwelligen Linie

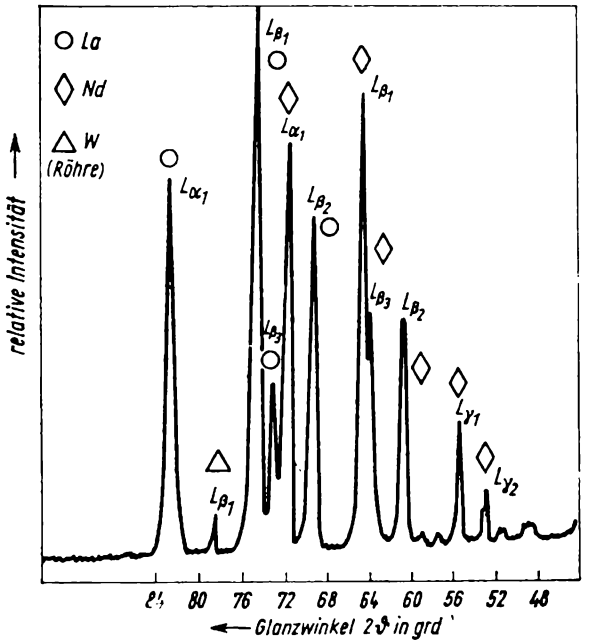


Bild 4.2.15. Originalspektrum eines Gemisches aus Seltenen Erden (La und Nd) mit Wolframlinien vom Anodenmaterial

erster Ordnung, beispielsweise Hafnium L_α (Bild 4.2.16a). Da die Spektrallinien unterschiedlichen Quantenenergien entsprechen, kann eine der Linien mit Hilfe des Impulshöhenanalysators unterdrückt werden (Bild 4.2.16b). Die Impulsfrequenz erhält man als Differenzwert der Frequenzen von Präparat + Untergrund und Untergrund allein. Es ist also

$$\nu = \nu_{p+u} - \nu_u = \frac{N_{p+u}}{t_{p+u}} - \frac{N_u}{t_u} \tag{4.2.22}$$

Optimale Meßbedingungen herrschen dann, wenn die Absolutfehler für ν_{p+u} und ν_u etwa gleich groß sind. Nach Gleichung (4.2.22) ist dies für $N_{p+u} \approx N_u$ erfüllt. Es ist also (in den meisten Fällen) günstiger, die Impulszahl vorzugeben.

Außer der Impulsstatistik wird der Zufallsfehler durch Schwankungen im experimentellen Ablauf (z. B. Spannungsschwankungen, Temperaturschwankungen) und bei der Probenvorbereitung bestimmt [4.2.40].

Entsprechend Gleichung (4.2.19) wäre zwischen Impulszahl N_P und Teilchenzahl T direkte Proportionalität zu erwarten. Durch Matrixeffekte ergeben sich indessen

erhebliche Abweichungen. Bei binären Mischungen mit den Elementen A und B (A + B = 100%) wird der Verlauf der Intensitäts-Konzentrationscharakteristik durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bestimmt. Im Fall $\mu_A < \mu_B$ ergibt sich für

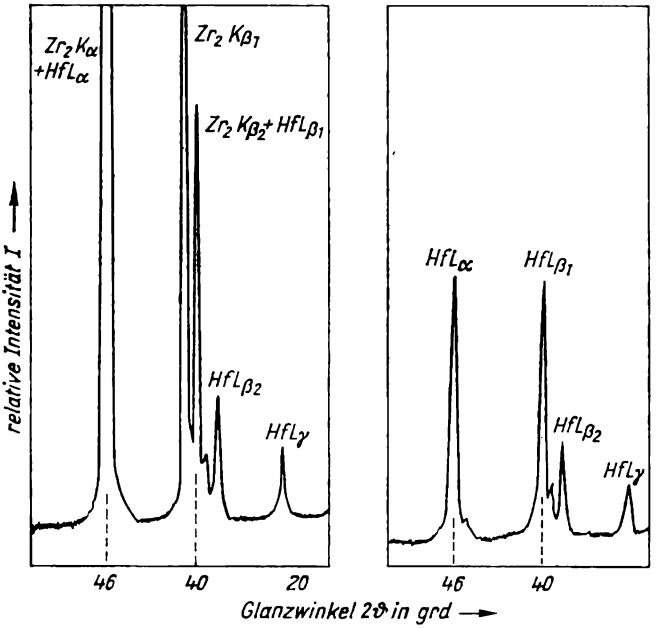


Bild 4.2.16. Spektrum von Hf im Gemisch mit Zr [4.2.33] ohne (links) und mit (rechts) Impulshöhenanalysator registriert

das Element B ein von unten konkaver Kurvenverlauf. Bei niedrigen Gehalten von B steigt die Kurve sehr rasch an wegen der geringen Absorption von A (Bild 4.2.17). Mit wachsender Konzentration von B wird dieses Element immer mehr von seiner »eigenen schweren Matrix« umgegen und die Eigenabsorption macht sich verstärkt

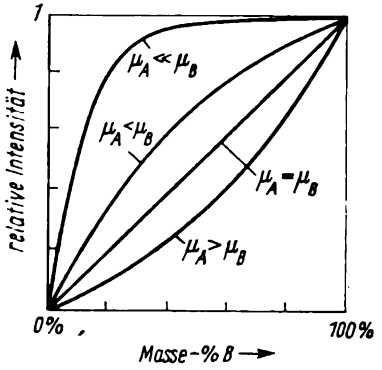


Bild 4.2.17. Wirkung des Matrixeffektes auf den Verlauf der Eichkurven im binären System AB

$$\left(X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} 100\%\right)$$

bemerkbar. Analoges gilt für $\mu_A > \mu_B$, wobei sich ein von unten konvexer Verlauf der Charakteristik ergibt. Nur im Fall $\mu_A = \mu_B$ wird die zu erwartende Linearität erhalten. Die mathematische Behandlung derartiger Charakteristiken ist schwierig [4.2.33] und deshalb in den meisten Fällen der Routineanalyse nicht üblich, man versucht die Lösung auf experimentellem Weg. Dazu ist es erforderlich, durch eine hinreichende Zahl von Eichproben mit bekanntem Mischungsverhältnis Eichcharakteristiken aufzustellen oder durch sehr hohe Verdünnungen (10^{-1} bis 10^{-4}%) die gewünschte lineare Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität und Elementkonzentration zu erreichen. Ein weiteres Mittel, eine der Linien zu unterdrücken, besteht darin, die Hochspannungen der Röntgenröhre so zu bemessen, daß nur das Element mit der niedrigeren Ordnungszahl angeregt wird [Gl. (4.2.13)].

QUANTITATIVE ANALYSE. Zur quantitativen Analyse wird die Intensität einer (oder mehrerer) Linien digital gemessen. Man bestimmt die Impulsfrequenz $\nu = N/t$ für das betreffende Element. Dabei ist es möglich, entweder die Meßzeit t vorzugeben und die Impulszahl N zu bestimmen oder umgekehrt die Impulszahl N vorzugeben und

Tabelle 4.2.8. Typische Anwendungsbeispiele der Röntgenspektroskopie

Verfahren	Typische Elemente	Problemstellungen	Literatur
Röntgenfluoreszenz-spektroskopie (RFS)	Fe, Cr, Ni, Mo, Cu, W, V	Produktionskontrolle bei hochlegierten Stählen	[4.2.42]
RFS	Na, Mg, Al, Sc, P, S	Betriebsüberwachung in der Zementindustrie	[4.2.45]
RFS	Ni-, Fe-Überzüge auf Stahl	zerstörungsfreie Dicken- und Gehaltsbestimmungen an Korrosionsschutzschichten	[4.2.52]
RFS mit Mikrofokusröhre	A-S-Co-Ni-Erze	Gefügebestandteile in der Metallographie	[4.2.42]
COMPTON-Streuung	H, C, (N, S)	Elementaranalyse bei Kohlenwasserstoff-Verbindungen (z. B. Petrolchemie)	
RFS mit ultraweicher Röntgenstrahlung	Metalloxide	dünne Schichten (z. B. auf Metallproben)	[4.2.51]
Extraktionsmethoden und protoneninduzierte Emissionsspektroskopie	Sn, Cr, Pb	Spurenbestimmung in biologischem Material bzw. Computergraphiken, z. B. der Bleiverteilung in Knochen	[4.2.50] [4.2.49] [4.2.43]
RFS mit Synchrotronstrahlung	Fe, Cu, Mo, V, Rb	Analyse von Mikroproben	[4.2.44]

die zu ihrer Erreichung notwendige Zeit t zu ermitteln (Zeit- bzw. Impulsvorwahl). Alle derartigen Zählvorgänge folgen einer POISSON-Verteilung mit der Standardabweichung $\sigma = \sqrt{N}$ [Gl. (1.2.6)]. Für eine relative Standardabweichung von $\sigma/N = 0{,}01$ ($\triangleq 1\,\%$) müssen demnach 10^4 Impulse gezählt werden. Weiterhin ist es möglich, der Probe eine stark absorbierende Substanz zuzumischen. Diese bestimmt dann ausschließlich den Absorptionskoeffizienten des Gemisches. Bei nicht zu weiten Konzentrationsbereichen kann der Absorptionskoeffizient als konstant betrachtet werden (Bild 4.2.17, Kurve $\mu_A \ll \mu_B$, Bereich der Sättigung). Häufig liegt das zu bestimmende Element bei jeder Probe in einem anderen Elementgemisch vor. Dann wird jeder Probe als innerer Standard ein Bezugselement zugesetzt [Gl. (1.3.7)]. Seine Fluoreszenzintensität muß durch die Matrix in ähnlicher Weise beeinflußt werden wie die des Analysenelements. Durch Messen des Intensitätsverhältnisses der Fluoreszenz beider Elemente können dann Matrixeffekte eliminiert werden.

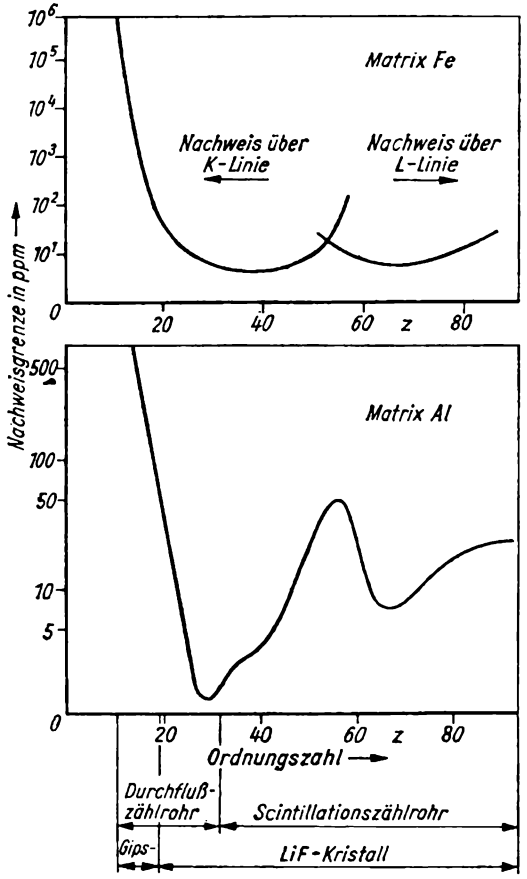


Bild 4.2.18. Nachweisgrenze von Elementen verschiedener Ordnungszahlen in schwerer und leichter Matrix [4.2.33]

In der Literatur [4.2.33] existieren weiterhin mathematische Ansätze, um bei der Analyse von Mehrkomponentengemischen die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten rechnerisch auszugleichen. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration wird dann durch ein System linearer Gleichungen angenähert, deren Koeffizienten mit Hilfe von Eichkurven bestimmt werden.
Die Röntgenspektroskopie ist eine außerordentlich vielseitig einsetzbare Analysenmethode (Tab. 4.2.8). Sie zeichnet sich durch geringen Zufallsfehler (v = 0,01 bis 0,03) und geringen Zeitbedarf aus. Das erreichbare Nachweisvermögen hängt stark ab von der speziellen Elementkombination (Bild 4.2.18). Besonders günstig sind schwere Elemente in leichter Matrix.

SPEZIELLE EINSATZMÖGLICHKEITEN. Die Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente – z. B. H, C, N ... besitzt entsprechend Gleichung (4.2.11) sehr große Wellenlängen. Sie wird deshalb von der atmosphärischen Luft besonders stark absorbiert und läßt sich mit Hilfe der üblichen Röntgenspektrometer nicht (oder nur schwer) nachweisen. Zur Bestimmung der leichten Elemente benutzt man zweckmäßig die COMPTON-Streuung [4.2.41].
Wie im Abschnitt 4.2.2.1. gezeigt, setzt sich die diffus gestreute Strahlung aus zwei Anteilen zusammen, aus der kohärent gestreuten Strahlung (RALEIGH-Streuung) und der inkohärent gestreuten COMPTON-Streuung, wobei die Wellenlänge der letzteren beim Streuvorgang nach längeren Wellenlängen hin verschoben wird. Die Tatsache, daß die relativen Anteile beider Strahlungen nicht in gleicher Weise von der Ordnungszahl abhängen, kann nur verwendet werden, um leichte Elemente zu analysieren. So ist z. B. das Intensitätsverhältnis $J_{\text{inkoh.}}/J_{\text{koh.}}$ der an der Probe gestreuten charakteristischen Röhrenlinie proportional dem C—H-Verhältnis der Probe [4.2.41]. Durch Anwendung einer speziellen Röntgenröhre können schmale Strahlenbündel von nur 100 µm Durchmesser erzeugt werden [4.2.42]. Damit lassen sich in Legierungen und Erzen die einzelnen Phasen und Einschlüsse zerstörungsfrei analysieren. Für den Fall, daß Fluoreszenzlinien sehr geringer Intensität zu messen sind bzw. zwecks einfacher Gestaltung der Apparatur kann sogar auf die Zerlegung des Spektrums durch einen Analysatorkristall verzichtet werden, und es können die Elemente anhand ihrer Quantenenergien mit einem Impulshöhenanalysator (Abschn. 4.2.2.2.) bestimmt werden (»energiedispersive« Röntgenspektroskopie im Gegensatz zur »wellenlängendispersiven« Röntgenspektroskopie). Energiedispersive Röntgenspektrometer lassen sich wegen ihres einfachen Aufbaues leicht automatisieren, sie eignen sich deshalb besonders zur laufenden Prozeßkontrolle. Die flüssige Probe strömt durch die Küvette, die Fluoreszenzintensität wird kontinuierlich registriert, Es ist möglich, in mehreren parallel angeordneten Durchflußküvetten die Zusammensetzung verschiedener Stoffströme gleichzeitig zu überwachen.
Eine spezielle Anwendung zur Lokalanalyse hat die Röntgenspektroskopie in Form der Mikrosonde gefunden. Hier erfolgt die Anregung der Röntgenfluoreszenz durch einen scharf gebündelten Elektronenstrahl. Dadurch wird es möglich, extrem kleine Flächenelemente (etwa 1 µm²) qualitativ oder quantitativ zu analysieren. Wird der

Elektronenstrahl mittels elektromagnetischer Felder zeilenförmig über die Probenoberfläche gelenkt, so erhält man zweidimensionale Verteilungsanalysen (Linien- bzw. Flächenanalyse) [4.2.54].

4.3. Optische Molekülspektroskopie

In der optischen Molekülspektroskopie beobachtet man elektrische Dipolübergänge. Von den möglichen Bewegungsformen des Moleküls – Rotation, Kernschwingung, Elektronensprünge – haben insbesondere die beiden letzteren große analytische Bedeutung erlangt. Da die Frequenzen der Kernschwingungen ($\nu_s \approx 10^{13}$ Hz) klein sind gegenüber den Frequenzen der Elektronenübergänge ($\nu_{el} \approx 10^{15}$ Hz), ist es möglich, Kernschwingungen und Elektronenübergänge getrennt voneinander zu behandeln.

4.3.1. Schwingungsspektren

4.3.1.1. Spektren kleiner Moleküle

DAS MOLEKÜL ALS OSCILLATOR. Die Schwingungen der Atome in einem Molekül lassen sich näherungsweise durch Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik beschreiben. Die Verschiebung der Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtslage r_0 bedeutet eine Erhöhung der potentiellen Energie E_{pot} des Moleküls. Gleichzeitig tritt eine rücktreibende Kraft P auf, die im Falle des harmonischen Oscillators der Abstandsänderung Δr proportional ist:

$$P = -f\Delta r \tag{4.3.1}$$

Die Bewegungsgleichung für die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls lautet

$$M\frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} + f\Delta r = 0 \tag{4.3.2}$$

M reduzierte Masse, $M = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

m_1 und m_2 Massen der an der Schwingung beteiligten Atome

Mit dem einfachen Lösungsansatz $\Delta r = A \cos 2\pi\nu_s t$ erhält man für den harmonischen

Oscillator die Schwingungsfrequenz ν_s bzw. die ihr proportionale Wellenzahl $\tilde{\nu}_s$

$$\tilde{\nu}_s = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{f}{M}} \tag{4.3.3}$$

c Lichtgeschwindigkeit

Der Proportionalitätsfaktor f (in N m^{-1}) wird als *Kraftkonstante* bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Stärke der kovalenten Bindung. Die Wellenzahl ändert sich nach Gleichung (4.3.3) gleichsinnig mit dem Bindungsgrad (z. B. $\tilde{\nu}_{C-C} \approx 1000\,cm^{-1} < \tilde{\nu}_{C=C} \approx 1600\,cm^{-1} < \tilde{\nu}_{C\equiv C} \approx 2200\,cm^{-1}$) und gegensinnig mit der reduzierten Masse ($\tilde{\nu}_{C-H} \approx 3000\,cm^{-1} > \tilde{\nu}_{C-C} \approx 1000\,cm^{-1} > \tilde{\nu}_{C-Cl} \approx 700\,cm^{-1}$).
Für die potentielle Energie des harmonischen Oscillators folgt aus Gleichung (4.3.1) und (4.3.3)

$$E_{pot} = \tfrac{1}{2} f(\Delta r)^2 = 2\pi^2 M \nu_s^2 (\Delta r)^2 \tag{4.3.4}$$

Für das einfache Modell des harmonischen Oscillators ist die potentielle Energie proportional dem Quadrat der Auslenkung Δr der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Die Potentialkurve $E_{pot} = \varphi(\Delta r)^2$ wird durch eine Parabel beschrieben mit dem Scheitel in der Gleichgewichtslage r_0. Nach den Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik kann die Gesamtenergie eines eindimensionalen harmonischen Oscillators aber nur ganz bestimmte Energieeigenwerte annehmen. Die Energiewerte E_s ergeben sich aus der SCHRÖDINGER-Gleichung nach

$$E_s = h\nu_s\left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{M}}\left(v + \frac{1}{2}\right) \tag{4.3.5}$$

v Schwingungsquantenzahl
($v = 0, 1, 2 \ldots$)

Für $v = 0$ bleibt $E_s > 0$ (Nullpunktsenergie). Die Wellenzahlen der Energieabsorption des harmonischen Oscillators erhält man mit der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ aus der Termdifferenz

$$\Delta F(v) = F_1(v) - F_0(v) = \frac{\Delta E_s(v)}{hc} = \tilde{\nu}_s \tag{4.3.6}$$

Diese Termdifferenz liefert unmittelbar die Wellenzahl $\tilde{\nu}_s$ des Schwingungsübergangs.
Reale Moleküle verhalten sich nur bei kleinen Auslenkungen Δr wie harmonische Oscillatoren. Mit größer werdender Schwingungsamplitude machen sich zunehmend Anharmonizitäten bemerkbar. Auch kann die Bindung im Molekül nicht beliebig gedehnt werden, oberhalb einer bestimmten Grenze dissoziiert das Molekül. Einer Bindungsstauchung wird ein höherer Widerstand entgegengesetzt als einer Bindungsdehnung. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie eines zweiatomigen Moleküls vom Bindungsabstand läßt sich deshalb besser z. B. durch die MORSE-Funktion beschreiben als durch eine Parabel.

Die Gleichung (4.3.5) muß erweitert werden zu

$$E_v = h\nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\nu_e}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \ldots \tag{4.3.7}$$

D Dissoziationsenergie

Für den anharmonischen Oscillator ist die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ nicht mehr gültig, es sind auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2$ (1. Oberschwingung), $\Delta v = \pm 3$ (2. Oberschwingung) usw. erlaubt. Die Frequenzen der Oberschwingungen sind kein genaues Vielfaches der Grundschwingung (Tab. 4.3.1). Man kann aus den Abweichungen die

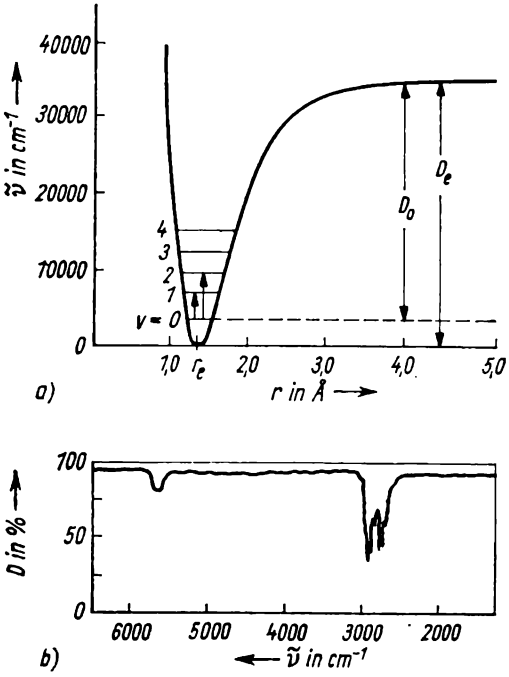


Bild. 4.3.1 a) Potentialkurve des HCl-Moleküls
b) Spektrum mit Grundschwingung ($v = 0 \rightarrow v = 1$) und erster Oberschwingung ($v = 0 \rightarrow v = 2$)

Tabelle 4.3.1. Die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Grund- und Oberschwingungen zweiatomiger Moleküle

Schw./Mol.	Grundschwingung	1. Oberschwingung	2. Oberschwingung	3. Oberschwingung
$^1H^{35}Cl$	2885,97	5667,98	8346,78	10922,81
$^2D^{35}Cl$	2091,06	4128,43	–	–
$^1H^{79}Br$	2559,53	5027,60	7404,19	–
$^1H^{81}Br$	2558,45	5025,86	7403,43	–
$^{12}C^{16}O$	2143,27	4260,06	6350,44	8414,46
$^{14}N^{16}O$	1875,98	3723,88	5543,73	7335,61

anharmonischen Einflüsse auf die Schwingung berechnen und Dissoziationsenergien abschätzen [4.3.1].

MOLEKÜLROTATIONEN. Bei gasförmigen Proben wird mit der Schwingung gleichzeitig die Molekülrotation angeregt. Auch diese kann näherungsweise durch die Gesetze der klassischen Mechanik beschrieben werden. Am Modell eines rotierenden Moleküls erhält man als Rotationsterme

$$F(J) = BJ(J+1) - uBJ^2(J+1)^2 + \ldots \tag{4.3.8}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

B Rotationskonstante
I Trägheitsmoment
J Rotationsquantenzahl
u die Zentrifugalkraft berücksichtigender Faktor

Damit wird bei kleinen Werten von J für das Rotationsspektrum eine Folge äquidistanter Linien erwartet mit dem Abstand $\Delta\tilde{\nu} = 2B$. Aus dem hochaufgelösten Rotations-Schwingungsspektrum kann man aus B und $\tilde{\nu}$ Bindungsabstände, Kraftkonstanten, Anharmonizitätseinflüsse und Zentrifugalkräfte, aus den Bandenformen Aussagen über die Molekülgeometrie ermitteln. Für analytische Zwecke ist die Analyse der Rotations-Schwingungsspektren von untergeordneter Bedeutung. Deshalb sei hier auf Spezialliteratur [4.3.1, 4.3.2a] verwiesen.

ABSORPTIONSINTENSITÄT. Intramolekulare Übergänge von einem stationären Zustand ($v = 0$) in einen anderen ($v = 1$) können durch das elektromagnetische Feld nur dann angeregt werden, wenn die Übergänge von einer Änderung der molekularen Ladungsverteilung begleitet werden (Abschn. 4.1.1.). Für die Schwingungsübergänge ändert sich während der Schwingung der Bindungsabstand r. Das sich damit ändernde Bindungsmoment μ_B bestimmt die Absorptionsintensität A (Signalfläche) einer Grundschwingung

$$A = \frac{1}{cl} \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu})\, \mathrm{d}\tilde{\nu} \sim \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial r}\right)^2 \tag{4.3.9}$$

Wird für eine bestimmte Schwingung $\partial\mu_B/\partial r = 0$, dann ist diese IR-inaktiv. Die Absorptionsintensität ist somit ein Maß für die Änderung der Polarität einer Bindung während der Schwingung. Wegen der quadratischen Abhängigkeit wird die Absorptionsintensität in mehratomigen Molekülen stärker vom Molekülrest beeinflußt als die Schwingungsfrequenz. Im Bereich des IR-Spektrums ist die Bestimmung von »absoluten« Intensitäten (d. h. nicht mehr durch das Gerät verfälschten Werten) mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden [4.3.3, 4.3.4]. Praktisch arbeitet man meist mit den Werten der Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum (maximale Extinktionskoeffizienten ε_{max}):

$$\varepsilon_{max} = \frac{E_{max}}{cl} \quad \text{in m}^2\,\text{mol}^{-1} \tag{4.3.10}$$

Die ε_{max}-Werte liegen für Grundschwingungen in der Größenordnung $\varepsilon_{max} \approx 0{,}1$ bis

10. Diese Größen besitzen keine theoretische Bedeutung. Sie sind experimentell einfach zu bestimmen. Die Werte hängen aber stark von den Registrierbedingungen ab und sind deshalb nicht unabhängig vom Gerät verwendbar. Dies wird am Beispiel eines Bandenpaares aus dem Spektrum des Cyclohexans deutlich (Bild 4.3.2).

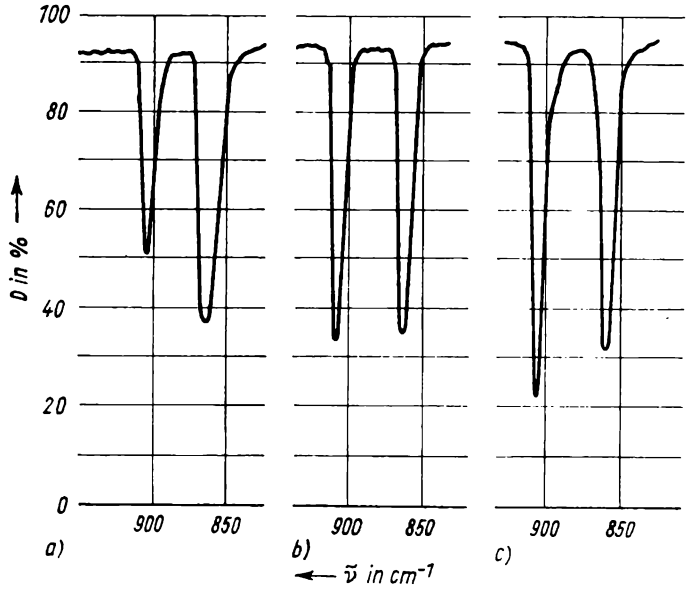


Bild 4.3.2. Einfluß der spektralen Spaltbreite s auf ein Bandenpaar im Cyclohexanspektrum
a) $s = 6{,}4\ cm^{-1}$; b) $s = 3{,}4\ cm^{-1}$; c) $s = 1{,}8\ cm^{-1}$

RAMAN-EFFEKT. Das RAMAN-Spektrum entsteht im Gegensatz zum IR-Absorptionsspektrum durch einen Streuvorgang, bei dem Kernschwingungen induziert und nachgewiesen werden. Man durchstrahlt hierzu die Substanz mit monochromatischem Licht (UV-VIS), dessen Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ genügend weit von einer Absorptionsstelle $\tilde{\nu}_A$ der Substanz entfernt liegt. Das Erregerlicht versetzt die Elektronen des Moleküls in erzwungene Schwingungen. Diese schwingenden elektrischen Dipole stellen sekundäre Strahlungsquellen dar (RAYLEIGH-Streuung). Das emittierte Licht besitzt die gleiche Wellenzahl wie das Erregerlicht; wegen $\tilde{\nu}_0 \neq \tilde{\nu}_A$ werden die Elektronen nicht zu Quantensprüngen angeregt.

Eine periodische Verschiebung der Bindungselektronen durch das elektromagnetische Wechselfeld verursacht eine periodische Änderung der Molekülgeometrie. Dadurch tritt eine Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung ein, das molekulare Kerngerüst schwingt. Für die Anregung der Kernschwingungen muß der Erregerstrahlung Energie entnommen werden. Umgekehrt können aber auch durch thermische Energie angeregte Schwingungen die Energie an die Erregerstrahlung abgeben. Es ist möglich, nach spektraler Zerlegung der gestreuten Strahlung neben der sehr

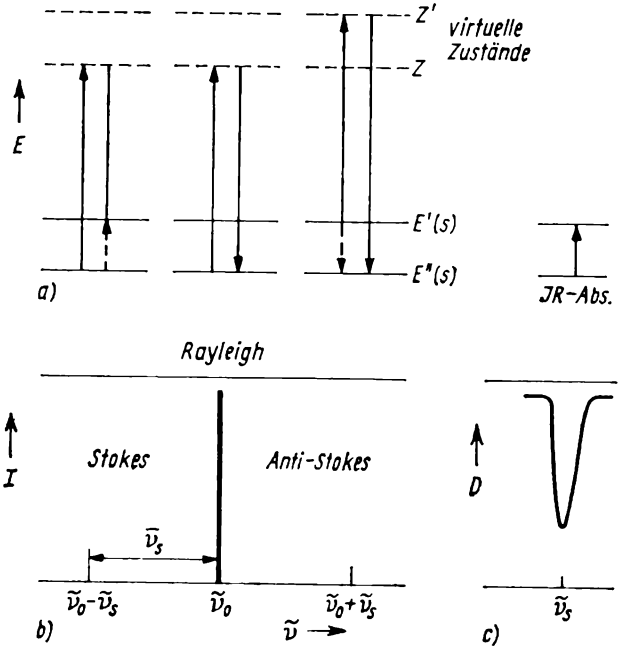


Bild 4.3.3. Entstehung des RAMAN-Effektes
a) Termschema für die Lichtstreuung
b) Schematisches RAMAN-Spektrum
c) Zum Vergleich Schwingungsübergang und IR-Absorptionsbande

intensiven RAYLEIGH-Linie mit $\tilde{\nu}_{st} = \tilde{\nu}_0$ auch intensitätsschwache Komponenten bei $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_s$ (STOKES-Linien) und noch schwächere Komponenten bei $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_s$ (Anti-STOKES-Linien) nachzuweisen (Bild 4.3.3).

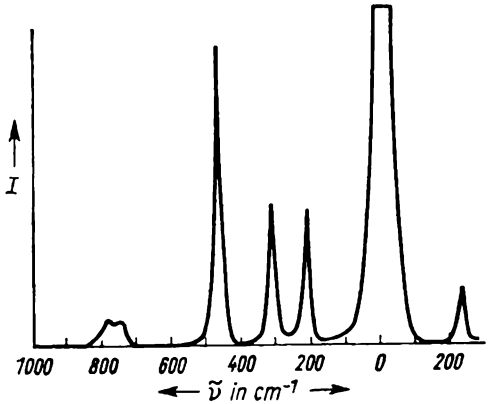


Bild 4.3.4. RAMAN-Spektrum des Tetrachlormethans

Ein registriertes Streuspektrum von Tetrachlormethan (STOKES-Linien) ist im Bild 4.3.4 dargestellt. Die Intensität der RAMAN-Linien I_{Ra} wird durch die sich während der Schwingung ändernde Polarisierbarkeit des Moleküls bestimmt

$$I_{Ra} \sim \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)^2 \tag{4.3.11}$$

RAMAN-Streuung ist also nur zu beobachten, wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändert: $\partial\alpha/\partial r \neq 0$. Im Vergleich dazu muß für das Auftreten eines Absorptionssignals $\partial\mu/\partial r \neq 0$ sein. Deshalb ergänzen sich IR- und RAMAN-Spektroskopie bei der Lösung analytischer Probleme.

EIGENSCHWINGUNGEN VON MOLEKÜLEN. Ein Molekül aus N Atomen besitzt $3N$ Freiheitsgrade der Bewegung. Davon entfallen 3 Freiheitsgrade auf die Translation, die restlichen $3N - 3$ verteilen sich auf Molekülrotation und -schwingung. Die Zahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade wird durch den geometrischen Bau des Moleküls bestimmt. Lineare Moleküle besitzen $3N - 5$, nicht lineare $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade ist gleich der Zahl der Eigenschwingungen eines Moleküls. Diese können im Grenzfall entweder in der Valenzrichtung der miteinander gebundenen Atome erfolgen und zu einer Abstandsänderung führen, oder es können sich die Valenzwinkel bei konstanten Kernabständen ändern. Man bezeichnet diese beiden Arten nach MECKE als Valenz- bzw. Deformationsschwingungen (ν bzw. δ). Zur Änderung des Bindungsabstandes sind etwa zehnmal größere Kräfte notwendig als zur Änderung des Bindungswinkels. In entsprechendem Maße unterscheiden sich die Kraftkonstanten von Valenz- und Deformationsschwingungen. Nach Gleichung (4.3.3) liegen deshalb Deformationsschwingungen stets in längerwelligen Bereichen des Spektrums als Valenzschwingungen (Bild 4.3.5). Für ein lineares Molekül mit Symmetriezentrum (z. B. CO_2) sind in Tabelle 4.3.2 die zu erwartenden $3N - 5 = 4$ Eigenschwingungen zusammengestellt. Die zweite der angeführten Valenzschwingungen erfolgt symmetrisch in bezug auf das Symmetrie-

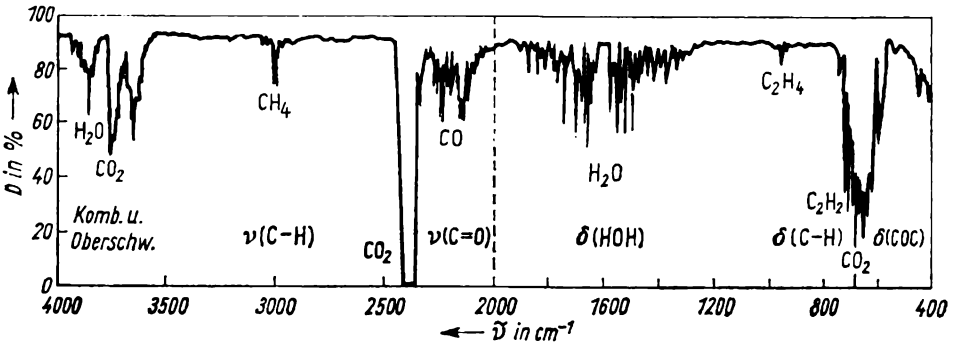


Bild 4.3.5. IR-Spektrum von Kraftfahrzeug-Auspuffgas

zentrum, bei der ersten ist dies nicht der Fall. Man bezeichnet diese beiden Schwingungen deshalb als symmetrische (ν^s) und antisymmetrische (ν^{as}) Valenzschwingung. Die beiden Deformationsschwingungen unterscheiden sich lediglich in der Richtung der Auslenkung, ansonsten sind sie energiegleich. Sie äußern sich deshalb im Auftreten nur einer Absorptionsbande, man bezeichnet derartige Schwingungen als entartet oder degeneriert. Die Deformationsschwingung des CO_2 ist zweifach entartet, in hochsymmetrischen Molekülen (z. B. CCl_4) können höhere Entartungsgrade auftreten.

Tabelle 4.3.2. Eigenschwingungen des CO_2-Moleküls

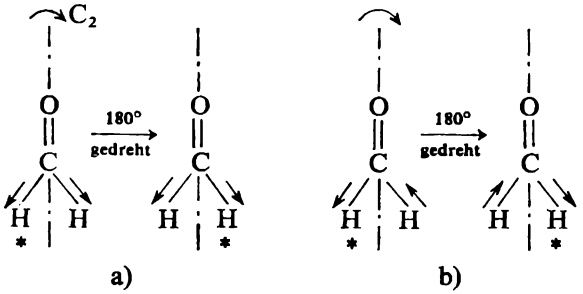
Schwingungsform	Bezeichnung	Aktivität		Wellenzahl in cm^{-1}
		IR	RAMAN	
⊕ ⊖ ⊕	ν^{as}	aktiv	inaktiv	2349
⊕ ⊖ ⊖	ν^s	inaktiv	aktiv	1388 / 1285 } $\nu^s + 2\delta$
⊕ ⊖ ⊕	δ } e	aktiv	inaktiv	667
⊖ ⊕ ⊖	δ			

⊕ = Schwingung oberhalb, ⊖ = Schwingung unterhalb der Papierebene. Die bei ν^s angegebenen zwei Wellenzahlen sind darauf zurückzuführen, daß die Grundschwingung ν^s mit der ersten Oberschwingung 2δ in Wechselwirkung tritt (FERMI-Resonanz [4.3.2a]).

Im Verlauf der symmetrischen Valenzschwingung wird das Molekül gedehnt und gestaucht, es ändert sich die Elektronendichte im Volumenelement und damit die Polarisierbarkeit. Unverändert bleibt das Dipolmoment. Deshalb ist [Gl. (4.3.11)] die Schwingung im RAMAN-Effekt, nicht aber im Infrarotspektrum zu beobachten. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der antisymmetrischen Valenzschwingung ν^{as}. Für Moleküle mit Symmetriezentrum gilt das Alternativverbot: Eine Schwingung kann nur infrarot- oder nur RAMAN-aktiv sein. Hieraus folgt die Notwendigkeit, IR- und RAMAN-Spektroskopie miteinander zu kombinieren, wenn das Schwingungsverhalten eines Moleküls untersucht werden soll.

Molekülschwingungen lassen sich außer auf das Symmetriezentrum *i* auch auf andere Symmetrieelemente beziehen. Formaldehyd z. B. besitzt eine zweizählige Symmetrieachse C_2. Schwingen beide H-Atome gleichsinnig (a), so ändert sich bei Ausführung der Deckoperation (Drehung um 180°) das Vorzeichen der Schwingungsrichtung nicht. Schwingen beide Wasserstoffatome gegensinnig (b), so kehrt sich bei der Deckoperation das Vorzeichen der Schwingung um. In bezug auf die Symmetrieachse C_2 ist die erste Schwingung symmetrisch, die zweite antisymmetrisch. Alle

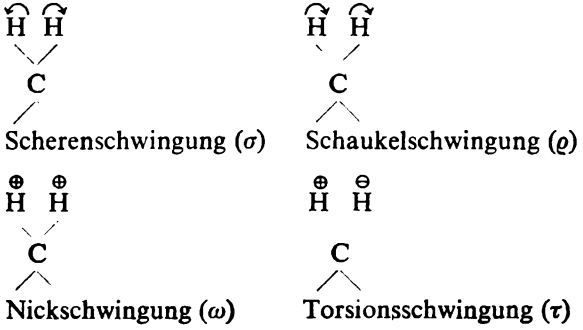
Schwingungen eines Moleküls, die sich bezüglich einer Symmetrieoperation gleich verhalten, gehören zu einer Schwingungsrasse [4.3.1, 4.3.2a, 4.3.5, 4.3.6].



4.3.1.2. Spektren großer Moleküle

In einem Molekül mit N Atomen sind insgesamt $3N - 6$ Schwingungen möglich. Bei großen Molekülen wird eine theoretische Behandlung der Schwingungsvorgänge analog Abschnitt 4.3.1.1. sehr kompliziert oder sogar unmöglich. Man wertet deshalb zu Zwecken der praktischen Analyse die Infrarotspektren halbempirisch aus. Das Molekül wird dabei nicht als schwingendes Gesamtsystem betrachtet, sondern man faßt die Schwingungen einzelner Moleküle in erster Näherung als unabhängig vom Molekülrest auf.

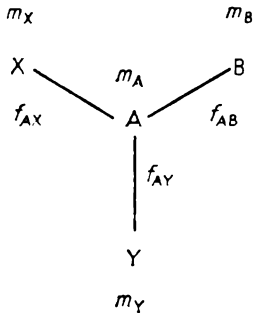
Auch im großen Molekül sind Valenz- und Deformationsschwingungen möglich. Die Bewegungsarten für die Deformationsschwingungen sind jedoch sehr viel mannigfaltiger. Für die Methylengruppe z. B. ergeben sich folgende Möglichkeiten (die Kohlenstoffkette ragt hierbei senkrecht aus der Papierebene heraus):



⊕ und ⊖ Bewegung oberhalb und unterhalb der Zeichenebene

Deformationsschwingungen, die senkrecht zur Symmetrieebene (z. B. des Phenylringes) erfolgen, werden häufig als »out of plane« (op)- oder als γ-Schwingungen bezeichnet im Gegensatz zu den in der Symmetrieebene liegenden »in plane« (ip)- oder β-Schwingungen.

SCHLÜSSELFREQUENZEN. Zahlreiche Strukturgruppen ergeben Absorptionsbanden, die vom Molekülrest relativ unabhängig sind und immer eine ähnliche Lage im Spektrum und ähnliches Aussehen besitzen. Sie werden Schlüsselfrequenzen oder auch charakteristische Gruppenfrequenzen genannt und besitzen für die Strukturanalyse zum Erkennen funktioneller Gruppen im Molekül große Bedeutung. Die Ursachen für das Auftreten der Gruppenfrequenzen liegen in der allgemeinen Abhängigkeit von den Kraftkonstanten und schwingenden Massen nach Gleichung (4.3.3) bei geringen innermolekularen Schwingungskopplungen. Ein Molekül ABXY mit den Massen $m_A \ldots m_Y$ und den Kraftkonstanten $f_{AX} \ldots$ stellt z. B. ein System aus drei gekoppelten Oscillatoren dar:



Die Schwingung von A-B erfolgt nur dann weitgehend unabhängig vom Molekülrest, wenn sich die Kraftkonstante f_{AB} deutlich von den Werten der anderen Kraftkonstanten unterscheidet oder wenn an der Schwingung Atome beteiligt sind, deren Masse beträchtlich von der der übrigen Atome abweicht. Als Bedingungen gelten:

$$f_{AB} \begin{cases} \leqq \frac{3}{4} f_{AX};\ \frac{3}{4} f_{AY} \\ \geqq \frac{4}{3} f_{AX};\ \frac{4}{3} f_{AY} \end{cases} \qquad (4.3.12a)$$

$$\frac{1}{2} m_A > m_B;\ m_B > 2m_A \qquad (4.3.12b)$$

Da sich die Kraftkonstanten der Bindungen C—C, C=C und C≡C etwa wie 1 : 2 : 3 verhalten und diese Unterschiede weit außerhalb der nach Gleichung (4.3.12a) geforderten 25% liegen, ist für Mehrfachbindungen stets mit einer charakteristischen Frequenz zu rechnen. Der nach Gleichung (4.3.12b) geforderte Massenunterschied ist gegenüber C insbesondere für H, S, Cl u. a., nicht aber für O oder N erfüllt. Es sind deshalb für die C—O, C—C oder C—N Gruppen in einem Molekül keine charakteristischen Gruppenfrequenzen zu erwarten. Einige Schlüsselfrequenzen sind in Tabelle 4.3.3 zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von den Kraftkonstanten und der schwingenden Massen ergibt eine gewisse natürliche Ordnung im IR-Spektrum, die bei der Spektrenauswertung als Orientierungshilfe nützlich sein kann.

Tabelle 4.3.3. Schlüsselfrequenzen in cm^{-1}

500	1500	2000 2500	3000 3500
Deformationsschwingungen Gerüstschwingungen Valenzschwingungen schwerer Atome	Valenzschwingungen A=B	Valenzschwingungen A≡B	Valenzschwingungen A—H
$\tilde{\nu}$(C—Cl) ≈ 700	$\tilde{\nu}$(C=C) ≈ 1650	$\tilde{\nu}$(C≡C) ≈ 2100	$\tilde{\nu}$(C—H) ≈ 3000
$\tilde{\nu}$(C—Br) ≈ 550	$\tilde{\nu}$(C=N) ≈ 1650	$\tilde{\nu}$(C≡N) ≈ 2250	$\tilde{\nu}$(O—H) ≈ 3600
$\tilde{\nu}$(C—I) ≈ 500	$\tilde{\nu}$(C=O) ≈ 1700	$\tilde{\nu}$(C≡O) ≈ 2140	$\tilde{\nu}$(N—H) ≈ 3500
$\tilde{\nu}$(C—Si) ≈ 800	$\tilde{\nu}$(P=O) ≈ 1300		$\tilde{\nu}$(Si—H) ≈ 2200
$\tilde{\nu}$(C—Pb) ≈ 450	$\tilde{\nu}$(Cr=O) ≈ 850		$\tilde{\nu}$(P—H) ≈ 2400
$\tilde{\nu}$(Hg—Br) ≈ 235			$\tilde{\nu}$(Sn—H) ≈ 1800
$\tilde{\nu}$(Hg—I) ≈ 150			

Auch bei starker Kopplung von Schwingungen einander benachbarter Strukturgruppen treten häufig charakteristische Absorptionsbanden auf. Sie sind nicht mehr charakteristisch für eine bestimmte funktionelle Gruppe, sondern typisch für einen größeren Strukturbereich im Molekül bzw. für das Gesamtmolekül. Beispielsweise führt in substituierten Aromaten die unterschiedliche Anzahl und die gegenseitig verschiedene Anordnung der H-Atome zu starker Schwingungskopplung der γ-CH-Schwingungen. Daraus ergeben sich für jeden Substitutionstyp charakteristische Absorptionsbanden (Bild 4.3.6).

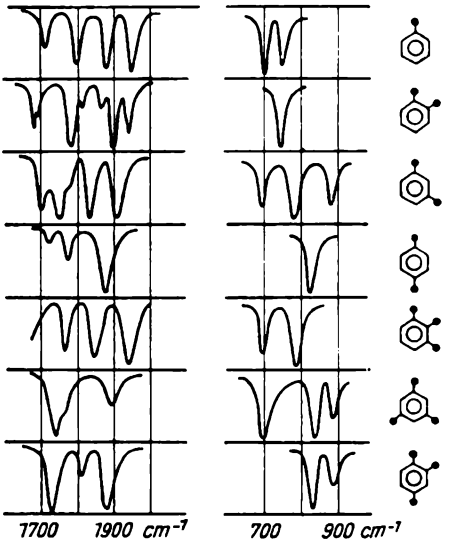


Bild 4.3.6. Charakteristische Absorptionsbanden verschieden substituierter Phenylverbindungen im Bereich 700 bis 900 cm^{-1} und 1650 bis 2000 cm^{-1}

Aus dem gemeinsamen Auftreten von Gruppen spezifischer (schwach koppelnder) und substanzspezifischer (stark koppelnder) Schwingungen ergibt sich der außerordentlich hohe Aussagewert der Schwingungsspektren.

INNERE BEEINFLUSSUNG DER SCHWINGUNGEN. Nach Gleichung (4.3.3) ist die Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu} \sim \sqrt{1/M}$. Erhöht man durch Isotopenaustausch die Masse, so sinkt die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Einen besonders deutlichen Effekt erzielt man beim Austausch eines Wasserstoffatoms H durch Deuterium D. Hierbei erfolgt eine Verschiebung der Wellenzahlen um $\tilde{\nu}_D/\tilde{\nu}_H = \sqrt{\frac{1}{2}}$. Durch einen gezielten Isotopenaustausch ist ein sicheres Erkennen der X—H-Schwingungen möglich.
Nachbargruppen sind vorwiegend durch elektronische Einflüsse auf die Kraftkonstanten f wirksam. Eine Erhöhung des Bindungsgrades geht häufig parallel mit einer Polaritätserniedrigung und umgekehrt. Wenn allein Induktions- oder Mesomerieeffekte auftreten, dann sollte bei Erhöhung des Bindungsgrades ein Steigen der Wellenzahl ($\tilde{\nu} \sim \sqrt{f}$) und ein Sinken der Absorptionsintensität $A \sim (\partial\mu/\partial r)^2$ beobachtet werden. Oft findet man dann straffe Korrelation zwischen Bandenlage bzw. Absorptionsintensität und den HAMMETTschen Substituentenkonstanten. Ein Beispiel hierfür sind unterschiedlich p-substituierte Benzonitrile (Tab. 4.3.4). Mit zunehmendem +M-Effekt des Substituenten wird der Bindungsgrad in der Nitrilgruppe geschwächt und die Bindungspolarität erhöht. Entsprechend ändern sich Wellenzahl und Intensität der CN-Valenzschwingung. Wenn keine derartigen Korrelationen zu finden sind, muß man weitere Faktoren (Kopplungseffekte, sterische Einflüsse, FERMI-Resonanz u. a.) in Betracht ziehen [4.3.7].

Tabelle 4.3.4. Lage und Intensität der ν_{CN} von verschieden p-substituierten Benzonitrilen in Tetrachlorkohlenstoff [4.3.30]

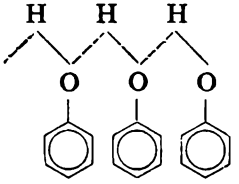
Substituent	$\sum\delta$ (HAMMETT)	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$A \cdot 10^{-3}$ in m mol^{-1}
p-NO_2	+0,78	2 237	4
H	0	2 232	17
p-CH_3	−0,17	2 231	27
p-OH	−0,36	2 230	41
p-$N(CH_3)_2$	−0,73	2 229	92

ÄUSSERE BEEINFLUSSUNG DER SCHWINGUNGEN. Die Umgebung des Moleküls macht sich durch Wechselwirkungseffekte verschiedener Art bemerkbar. Insbesondere werden polare Gruppen des Moleküls zusätzlich polarisiert unter gleichzeitiger Bindungslockerung. Im IR-Spektrum werden dann ein Absinken der Wellenzahl und eine Erhöhung der Absorptionsintensität bemerkbar.
Beispiele hierfür sind intermolekulare Assoziationserscheinungen beim Übergang in die kondensierte Phase. So sinkt die Lage der CO-Valenzschwingung von Aceton mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (steigende Dielektrizitätskonstante), dagegen wächst die absolute Intensität dieser Bande (Tab. 4.3.5).
Eine besonders starke zwischenmolekulare Wechselwirkung stellt die Wasserstoffbrückenbindung [4.3.8, 4.3.9] dar, bei der ein Protonendonator —XH (X = O, N ...) mit einem stark negativen Protonenakzeptor Y (Y = O, —F, —Cl ...) in Wechsel-

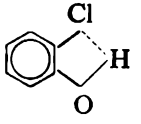
Tabelle 4.3.5. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Absorptionsintensität A der ν_{CO} des Aceton nach [4.3.31], Dielektrizitätskonstanten DK nach [4.3.32]

Lösungsmittel	DK (300 K)	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$A \cdot 10^{-3}$ in m mol^{-1}
Gas	–	1737	120
n-Hexan	1,9	1723	153
Benzen	2,2	1716	169
$CHCl_3$	4,8	1712	196

wirkung steht. Durch Ausbildung der Wasserstoffbrücke erfolgen Bindungslockerung und Polarisierung besonders stark in der Donator-Gruppe. Die Bildung von H-Brücken gibt sich deshalb an der Bande der —XH-Gruppe durch Frequenzerniedrigung und Intensitätserhöhung zu erkennen. Sehr augenfällig ist die Bandenverschiebung bei assoziierenden —OH-Gruppen. Durch die Wasserstoffbrücke tritt eine Verschiebung von etwa 3600 cm^{-1} (freie OH-Gruppe) bis etwa 3200 cm^{-1} für schwache Brücken (Alkohole) bzw. bis 2400 cm^{-1} für starke H-Brücken (Säuren) auf. Man unterscheidet inter- (a) und intramolekulare (b) Wasserstoffbrückenbindungen.



a)



b)

Intermolekulare Wasserstoffbrücken gehorchen dem Gleichgewicht

$$n(\text{R—OH}) \underset{\text{Dissoziation}}{\overset{\text{Assoziation}}{\rightleftharpoons}} (\text{R—OH})_n \qquad (4.3.13)$$

Bei Vermindern der Gesamtkonzentration C(ROH) verringert sich die Konzentration des Assoziates. Damit lassen sich intermolekulare von intramolekularen Wasserstoffbrücken unterscheiden. Intermolekulare Wasserstoffbrücken verschwinden bei Verdünnen der Lösung. Man beobachtet dann neben der Assoziatbande ($n > 1$) die Bande der freien OH-Gruppe (Bild 4.3.7).

Die Lage des Gleichgewichtes kann zusätzlich durch Lösungsmitteleinflüsse verändert werden. Bild 4.3.7 zeigt, daß in Perfluoroctan eine stärkere Assoziation des t-Butanol vorliegt als in Benzen. Dies ist auf die stabilisierende Wechselwirkung des Lösungsmittels hoher Polarisierbarkeit mit der OH-Gruppe zurückzuführen. Durch die wechselseitige Beeinflussung wird das Gleichgewicht [Gl. (4.3.13)] zugunsten des monomeren ($n = 1$) und dimeren Alkohols ($n = 2$) verschoben.

Zusätzliche Umgebungseinflüsse treten auf bei Einbau einer Gruppe in ein Kristallgitter. So besitzt z. B. das freie Sulfation in wäßriger Lösung tetraedrische Symmetrie. Infolge mehrfacher Entartung beobachtet man von den $3N - 6 = 9$ Eigenschwingungen im IR-Spektrum nur insgesamt vier (Tab. 4.3.6). Im monoklinen Gips-Kristall

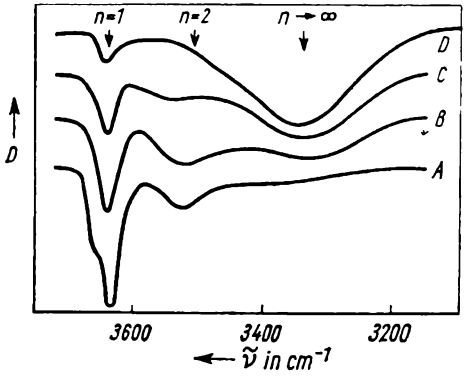


Bild 4.3.7. Absorptionsspektren von t-Butanol (c = 0,1 m, d = 1,01 mm): A in Benzen, B in Tetrachlormethan, C in n-Heptan, D in Perfluoroctan

treten Verzerrungen des SO_4^{2-}-Tetraeders auf. Hierdurch wird die Entartung der Schwingungen zum Teil aufgehoben, außerdem können Schwingungsverdopplungen auftreten. Die vier Normalschwingungen der freien SO_4^{2-}-Gruppe werden im Kristallgitter in 18 Normalschwingungen aufgespalten, wenn die Schwingungen aller Elementarzellen in Phase erfolgen [4.3.10, 4.3.11].

Tabelle 4.3.6. Normalschwingungen des SO_4^{2-}-Ions in Lösung und im Kristallgitter

Freies Sulfation Normalschwingung in cm^{-1}	Aktivität	Sulfation im $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ Normalschwingung in cm^{-1}	Aktivität
ν_1 981	Ra	1006	Ra
(nicht entartet)		1000	IR
ν_2 451	Ra	492	Ra
(zweifach entartet)		413	Ra
ν_3 1104	IR, Ra	1144	Ra
(dreifach entartet)		1131	IR
		1138	Ra
		1142	IR
		1117	Ra
		1118	IR
ν_4 613	IR, Ra	621	Ra
(dreifach entartet)		602	IR
		669	Ra
		672	IR
		623	Ra
		604	IR

4.3.2. Elektronenspektren

Lichtabsorption im Bereich der sichtbaren und ultravioletten Strahlung wird durch Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Zuständen im Molekül verursacht. Die diskreten Energiezustände des Moleküls können durch die Wellenfunktion Ψ charakterisiert werden. Durch Strahlungsabsorption geht es vom Zustand Ψ_0 in den Zustand Ψ_1 über. Der Energieunterschied zwischen beiden Zuständen muß der Bedingung $E_1 - E_0 = h\nu$ entsprechen. Außerdem muß das Übergangsmoment R_{01} nach Gleichung (4.3.14)

$$R_{01} = \langle \Psi_0 | R | \Psi_1 \rangle \tag{4.3.14}$$

$R = e_0 \sum r_i$ Dipolmoment aller Elektronen mit Abstand r vom Zentrum der positiven Ladung

von Null verschieden sein ($R_{01} \neq 0$). Prinzipiell lassen sich Ψ_0 und Ψ_1 mit Hilfe der MO- oder der VB-Theorie [4.3.2b, 4.3.12] berechnen. Wegen erheblicher mathematischer Schwierigkeiten erhält man jedoch nur für kleine Moleküle Näherungswerte. Zur analytisch-chemischen Nutzung der Elektronenspektren geht man daher von empirisch gewonnenem Material aus.

ELEKTRONENÜBERGÄNGE UND ABSORPTIONSSPEKTRUM. In einem Molekül können die Bindungselektronen verschiedene Orbitale besetzen (Abschn. 4.1.3.). Man unterscheidet folgende Molekülorbitale: σ-bindend (σ); σ-antibindend (σ^*); nicht bindend (n); π-bindend (π); π-antibindend (π^*).

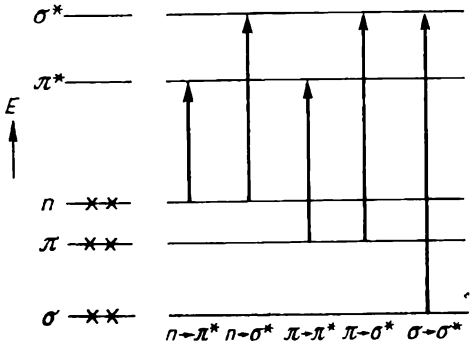
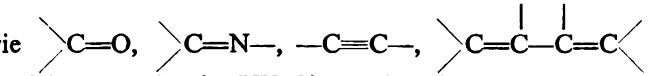
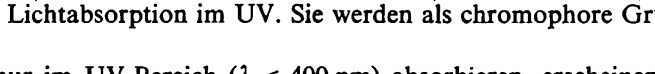
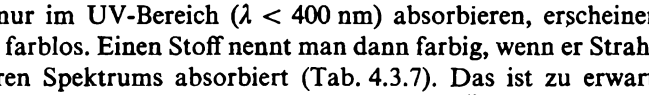
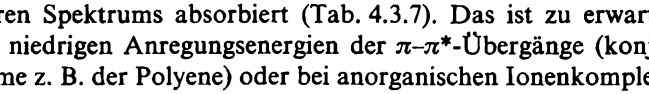


Bild 4.3.8. Schema der Elektronenniveaus und der Einelektronen-Übergänge

σ-Bindungen liegen in Einfachbindungen, π-Bindungen in Doppel- und Mehrfachbindungen vor. Typische Substanzen mit n-Elektronen sind z. B. Alkohole, Sulfide u. a. Moleküle mit Heteroatomen. Im nichtangeregten Molekül besetzen die Elektronen den niedrigstmöglichen Zustand. Durch Lichtabsorption kann ein Elektron in ein unbesetztes Orbital übergehen, es sind die Übergänge nach Bild 4.3.8 möglich. Die σ–σ^*-Übergänge erfordern die höchsten Anregungsenergien, die entsprechenden Absorptionen beobachtet man im Vakuum-UV bei $\tilde{\nu} > 50000\ \mathrm{cm}^{-1}$ ($\lambda < 200$ nm.)

Im nahen UV und im sichtbaren Bereich des Spektrums bei $\tilde{\nu} < 50000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\lambda > 200$ nm) treten hauptsächlich Absorptionen durch die n–π^*- und π–π^*-Übergänge auf. Sie können zum Nachweis für π- und n-Elektronenzuständen dienen. Funktionelle Gruppen wie  ,  ,  ,  u. a. m. verursachen stets Lichtabsorption im UV. Sie werden als chromophore Gruppen bezeichnet.

Stoffe, die nur im UV-Bereich ($\lambda < 400$ nm) absorbieren, erscheinen dem menschlichen Auge farblos. Einen Stoff nennt man dann farbig, wenn er Strahlung im Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert (Tab. 4.3.7). Das ist zu erwarten bei Verbindungen mit niedrigen Anregungsenergien der π–π^*-Übergänge (konjugierte π-Elektronensysteme z. B. der Polyene) oder bei anorganischen Ionenkomplexen mit unvollständig aufgefüllten Elektronenniveaus (z. B. Cu^{2+} mit $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^9\ 4s^0$ grünlich gegenüber Cu^+ mit $1s^2\ 2p^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^0$ farblos). Farbige Verbindungen treten ferner auf, wenn stark polarisierende Wirkungen zwischen benachbarten Teilchen bestehen (z. B. gelbe Farbe des AgI). Bei nur einem Absorptionsgebiet nimmt das menschliche Auge die zur absorbierten Strahlung komplementäre Farbe wahr (Tab. 4.3.7).

Tabelle 4.3.7. Absorptionsgebiete und Komplementärfarben

Wellenlänge in nm	Wellenzahl in cm^{-1}	Zugehörige Farbe	Komplementärfarbe
400	25000	Violett	Gelbgrün
450	22222	Blau	Gelb
500	20000	Blaugrün	Rot
550	18182	Grün	Purpur
600	16667	Gelb	Blau
650	15385	Orange	Blaugrün
700	14286	Rot	Blaugrün
750	13333	Dunkelrot	Grün

ABSORPTIONSINTENSITÄT. Übergänge zwischen zwei Elektronenzuständen sind nur dann »erlaubt«, wenn sich dabei die Ladungsverteilung im Molekül ändert. Solche Übergänge haben eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und damit eine hohe Absorptionsintensität. Diese wird charakterisiert durch den integralen molaren Extinktionskoeffizienten

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu})\,\mathrm{d}\tilde{\nu} = \frac{\pi e_0^2}{m_E c^2} N_0 f_{01} \qquad (4.3.15)$$

N_0 Zahl der Teilchen im Grundzustand
f_{01} Oscillatorstärke
m_E Ruhemasse des Elektrons

Die Oscillatorstärke f_{01} ist ein Maß für die effektive Anzahl von Elektronen, deren Oscillationen für den Übergang $\Psi_0 - \Psi_1$ die Absorptionsbande verursachen. Der integrale Extinktionskoeffizient und das Übergangsmoment R_{01} [Gl. (4.3.14)] lassen sich durch die Oscillatorstärke miteinander verknüpfen. Die Oscillatorstärke schlägt damit eine Brücke zwischen theoretisch berechenbaren (R_{01}) und experimentell zugänglichen Größen ($\int \varepsilon(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu}$). Für praktische Zwecke gibt man statt des integralen Extinktionskoeffizienten auch im UV häufig den Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum an. Die maximalen Extinktionskoeffizienten ε_{max} [Gl. (4.3.10)] für erlaubte Übergänge werden in der Größenordnung $\varepsilon_{max} \approx 10^3$ beobachtet. Derartig intensive Absorptionsbanden müssen stets Elektronenübergängen zugeordnet werden, bei denen sich die Spinrichtung des Elektrons nicht umkehrt (Singulettübergänge). Im Grundzustand fast aller organischen Verbindungen besetzen die Elektronen die Molekülorbitale paarweise mit antiparalleler Spinrichtung (Singulettzustand). Elektronenübergänge mit gleichzeitiger Spinumkehr (Triplettübergänge) sind nur wenig wahrscheinlich (»Spinverbot«). Sie werden daher nicht (oder mit nur sehr geringer Intensität) beobachtet. Auch Übergänge zwischen Elektronenzuständen gleicher Symmetrie der Ladungsverteilung sind »verboten« [4.3.12]. Durch Überlagerung mit Kernschwingungen kann aber die Elektronenverteilung im Grund- und Anregungszustand verändert werden. Dies führt dann zur Lockerung dieser Auswahlregel. Allerdings ist die Absorptionsintensität solcher symmetrieverbotener Übergänge gering (Tab. 4.3.8).

Tabelle 4.3.8. Größenordnungen von Extinktionskoeffizienten

Übergang	ε_{max} in $m^2\ mol^{-1}$
erlaubt	$10^2 \ldots 10^4$
symmetrieverboten	$> 10^1$
spinverboten	$< 0{,}1$

Wegen des großen Unterschiedes der Extinktionskoeffizienten (>4 Zehnerpotenzen) gibt man bei der Darstellung von Elektronenspektren statt ε häufig lg ε als Intensitätsmaß an. Die Darstellung des UV-VIS-Spektrums lg $\varepsilon = \varphi(\tilde{\nu})$ bezeichnet man als typische Farbkurve [4.3.13].

FEINSTRUKTUR VON ELEKTRONENBANDEN. Die zur Elektronenanregung erforderliche Energie ist groß gegenüber der Anregungsenergie für Molekülschwingungen (und Rotationen). Deshalb wird jeder Elektronenübergang von Schwingungsübergängen begleitet. (In der Gasphase können sich zusätzlich Rotationsübergänge bemerkbar machen.) Während eines Elektronenüberganges ($1/\nu_{el} \approx 10^{-15}$ s) ändert sich infolge der langsameren Kernschwingungen ($1/\nu_s \approx 10^{-13}$ s) der Atomabstand nur wenig (Bild 4.3.9). Am wahrscheinlichsten sind deshalb alle diejenigen Elektronenübergänge $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$, die ohne Änderung der Kernabstände r ablaufen (FRANCK-CONDON-Prinzip).
Wenn die Gleichgewichtsabstände der Kerne im elektronisch angeregten Molekül

gleich denen im Grundzustand sind ($r_1 = r_0$), dann ist der Übergang $\Psi_0(v_0 = 0) \rightarrow \Psi_1(v_1 = 0)$ am wahrscheinlichsten. Die Absorptionsbande wird asymmetrisch strukturiert (Bild 4.3.9a). Häufig tritt mit der Elektronenanregung eine Lockerung der Bindung auf. Deshalb werden die Kern-Gleichgewichtsabstände im elektronisch angeregten Molekül größer als im Grundzustand ($r_1 > r_0$). Wenn z. B. der Übergang $\Psi_0(v = 0) \rightarrow \Psi_1(v_1 = 2)$ am wahrscheinlichsten wird, erhält man eine Absorptionsbande mit symmetrischer Schwingungsstruktur (Bild 4.3.9b).

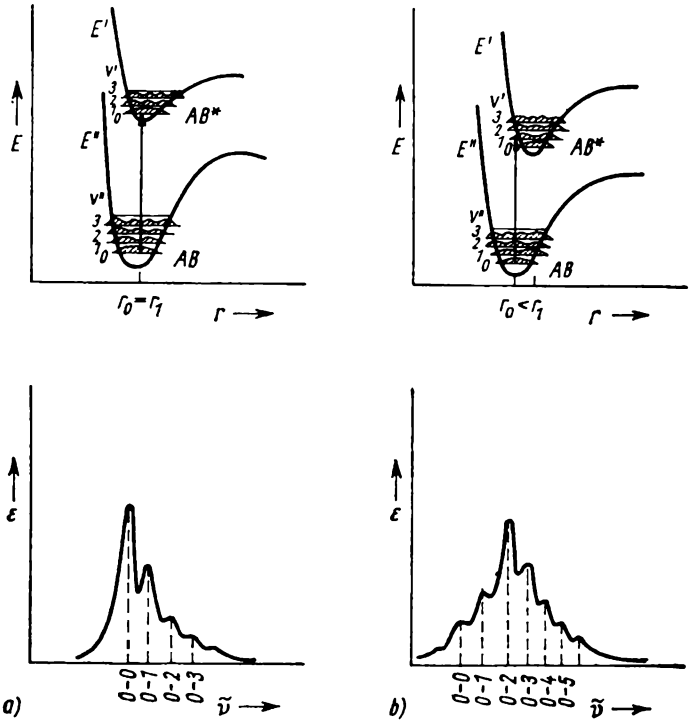


Bild 4.3.9. FRANCK-CONDON-Prinzip und Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden im Elektronenspektrum

a) bei gleichem Kern-Gleichgewichtsabstand

b) bei Bindungslockerung durch Elektronenanregung

ELEKTRONENSPEKTREN MESOMERIEFREIER SYSTEME. In mesomeriefreien Verbindungen kann man Absorptionen für lokalisierte Elektronenübergänge beobachten. Gesättigte Kohlenwasserstoffe besitzen nur σ-Bindungen. Diese Verbindungen absorbieren deshalb im Vakuum-UV oberhalb $\tilde{\nu} > 5 \cdot 10^4\,\mathrm{cm^{-1}}$ (z. B. C_2H_6 bei $\tilde{\nu} = 74000\,\mathrm{cm^{-1}} \triangleq \lambda = 135\,\mathrm{nm}$). π-Elektronenzustände sind leichter anregbar, die isolierte Doppelbindung des Ethylens äußert sich in einer Absorptionsbande an der Grenze zum Vakuum-UV bei etwa $\tilde{\nu} \approx 55000\,\mathrm{cm^{-1}}$ ($\triangleq \lambda \approx 180\,\mathrm{nm}$). Gesättigte

Verbindungen mit Heteroatomen absorbieren bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Anregungsenergie für den $n \rightarrow \pi^*$-Übergang korreliert z. B. mit der Ionisierungsenergie für das Molekül (Tab. 4.3.9). Bei isolierter Anordnung von π-Orbitalen – d. h., sie sind durch mindestens zwei C—C-Einfachbindungen getrennt – setzt sich das Absorptionsspektrum additiv aus den Teilspektren der Gruppen zusammen. Es ist dann nicht zu unterscheiden, ob eine Substanz X—$(CH_2)_4$—Y oder eine äquimolare Mischung aus X—C_2H_5 und Y—C_2H_5 vorliegt.

Tabelle 4.3.9. Ionisierungsenergie (vgl. Tab. 4.5.1) und Lage der Absorptionsmaxima von Verbindungen mit *n*-Elektronen

Verbindung	Lage des Absorptionsmaximums		Ionisierungsenergie E in eV
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	λ in nm	
H_2O	60000	167	12,76
H_3N	52080	195	10,52
CH_3OH	54640	185	10,95
CH_3NH_2	46950	215	9,41
CH_3Cl	54800	172	11,46
CH_3Br	49020	203	10,73
CH_3I	38910	263	9,41

ELEKTRONENSPEKTREN KONJUGIERTER SYSTEME. Konjugation zwischen Mehrfachbindungen äußert sich im Vergleich mit isolierten Gruppierungen durch grundlegende Änderungen im UV-Spektrum. Die Absorptionsbanden können nicht mehr einzelnen Strukturgruppen zugeordnet werden, vielmehr ist die Lichtabsorption typisch für das gesamte Konjugationssystem. Dadurch werden Lage und Intensität der Banden bestimmt. So zeigt sich im Vergleich zur isolierten Doppelbindung des Ethylens nach Bild 4.3.10, daß die Energie der höchsten besetzten Orbitale π_2 im

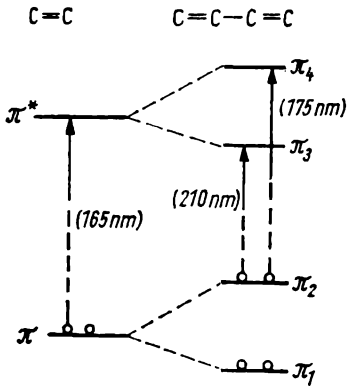


Bild 4.3.10. Energieniveaus des Ethylens und Butadiens

Butadien zunimmt, die Energie des tiefsten unbesetzten Orbitals π_3 dagegen sinkt. Infolge der abnehmenden Energiedifferenz für den π_2–π_3-Übergang wird die Absorptionsbande des π–π^*-Übergangs deutlich nach niederen Wellenzahlen verschoben:

	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	ε in $m^2\ mol^{-1}$
C=C	59000	1600
C=C—C=C	45000	2100
C=C—C=C—C=C	38000	3500

Diese Bandenverschiebung steht in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Länge des Konjugationssystems. Hierzu liegen umfangreiche Untersuchungen insbesondere an Polyenen [4.3.12] vor. Die leichte Beweglichkeit der π-Elektronen in konjugierten Systemen ermöglicht das Entstehen polarer angeregter Strukturen aus weniger polaren Grundstrukturen. Hieraus ergeben sich große Übergangsmomente und hohe Werte für ε.

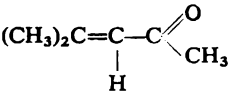
BEEINFLUSSUNGEN DES ELEKTRONENSPEKTRUMS. Das Elektronenspektrum ist typisch für das Elektronensystem als Ganzes, also für größere Molekülbereiche. Damit werden die Elektronenspektren durch alle Faktoren beeinflußt, die auf das Elektronensystem einwirken. Alkylsubstitution vermindert infolge Hyperkonjugation die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand, und das Absorptionsgebiet wird zu längeren Wellen verschoben (bathochrome Verschiebung oder Rotverschiebung). Im Butadienspektrum tritt z. B. eine Absorptionsbande bei $\lambda = 217$ nm auf. Durch jeden hinzukommenden Alkylsubstituenten verschiebt sich diese Bande bathochrom um $\Delta\lambda = +5$ nm. Für konjugierte Diene und Polyene ist der Einfluß von Alkylsubstituenten u. a. durch WOODWARD in empirische Regeln gefaßt worden [4.3.6, 4.3.12].

Voraussetzung für Mesomerie zwischen einzelnen π-Elektronensystemen ist deren coplanare Anordnung. Eine sterische Hinderung der planaren Anordnung führt zu einer Hinderung der Mesomerie. Auf diesem Wege geben sich sterische Anordnungen auch im Elektronenspektrum zu erkennen. Beispielsweise absorbiert Dimesityl bei nahezu der gleichen Wellenzahl mit doppelter Intensität wie Mesitylen, da infolge der großen CH_3-Gruppen die beiden Phenylringe senkrecht zueinander stehen.

Auch im Elektronenspektrum kommen Einflüsse der Umgebung des Moleküls zum Ausdruck (Tab. 4.3.10). Beim Übergang von der Gasphase zur Lösung und durch Lösungsmittel zunehmender Polarität beobachtet man für π–π^*-Übergänge häufig bathochrome Verschiebungen, für n–π^*-Übergänge dagegen Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellenlängen (hypsochrome Verschiebung oder Blauverschiebung). Gleichzeitig erhöht sich die Absorptionsintensität, und mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird die Schwingungsstruktur der Bande verwischt.

Die gegenläufige Bandenverschiebung durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität (z. B. Cyclohexan und Alkohol mit Wasserstoffbrückenbindungen) gibt häufig eine wertvolle Möglichkeit, π–π^*- und n–π^*-Übergänge auf experimentellem Wege einfach zu unterscheiden.

Tabelle 4.3.10. Lage und Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$- und $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge des Mesityloxids



in verschiedenen Lösungsmitteln

(ε in $m^2\ mol^{-1}$)

Lösungsmittel	$\pi \rightarrow \pi^*$ λ in nm	ε	$n \rightarrow \pi^*$ λ in nm	ε
C_6H_{12}	231	800	335	2,5
C_2H_5OH	237	1200	320	6,3
CH_3OH	237	1230	312	6,3
H_2O	245	1120	300	11,2

SPEKTREN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN. Ionen von Übergangsmetallen mit unvollständig besetzten d-Orbitalen bilden mit zahlreichen Ionen oder mit polaren Molekülen Komplexverbindungen, die teilweise intensiv gefärbt sind. In den UV-VIS-Spektren dieser Komplexe treten häufig zwei Bandengruppen auf (Bild 4.3.11). Im

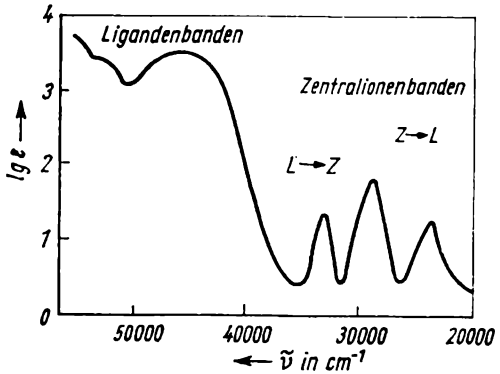


Bild 4.3.11. Schematisches Spektrum von Komplexverbindungen

langwelligen Gebiet ($\tilde{\nu} < 40000\ cm^{-1}$) beobachtet man weniger intensive ($\lg \varepsilon < 2$) Absorptionsbanden, die auf Übergänge zwischen den d-Niveaus des Zentralions zurückzuführen sind (Zentralionenbanden). Die intensiveren Banden ($\lg \varepsilon > 2$) bei $\tilde{\nu} > 40000\ cm^{-1}$ sind auf Elektronenübergänge zwischen Zentralion und Liganden oder innerhalb der Liganden z zurückzuführen (Ligandenbanden). Lage, Intensität und Form von Zentralion- und Ligandenbanden können wesentliche Beiträge zur Strukturanalyse von Komplexen liefern [4.3.14].

4.3.3. Experimentelle Grundlagen

4.3.3.1. Gerät und Zubehör

GESAMTAPPARATUR. In der optischen Molekülspektroskopie wertet man hauptsächlich Erscheinungen der Strahlungsabsorption aus. Die Apparaturen sind nach folgendem allgemeinem Schema aufgebaut (Bild 4.3.12).

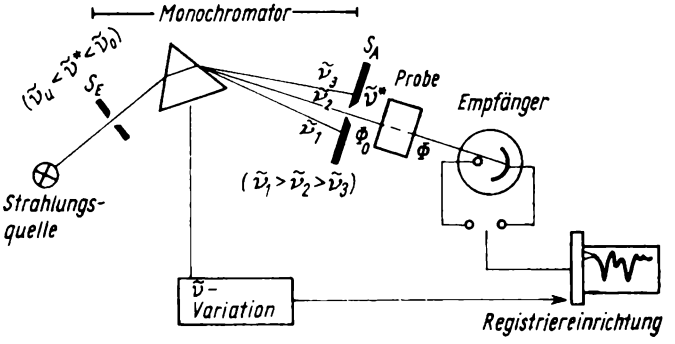


Bild 4.3.12. Allgemeines Schema eines Spektrometers

Aus der polychromatischen Strahlung im Bereich $\tilde{\nu}_u \ldots \tilde{\nu}_0$ wird vom Monochromator Licht nur der Wellenzahl $\tilde{\nu}^*$ durchgelassen. Dieses durchsetzt die Probe. Vom Empfänger wird der durchgelassene Lichtstrom Φ im Verhältnis zum einfallenden Lichtstrom Φ_0 gemessen. Bei registrierenden Geräten wird $\Phi/\Phi_0 = D$ (D = Durchlässigkeit) oder eine andere entsprechende Größe in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}$ aufgezeichnet. Die Geräte müssen hohe Langzeitkonstanz besitzen, man baut sie deshalb als Zweistrahlgeräte (d. h. Φ und Φ_0 werden für jede Wellenzahl in getrennten Strahlengängen alternierend gemessen). Nicht registrierende Geräte liefern lediglich den Zahlenwert Φ/Φ_0 für $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}^*$. Man findet sie wegen des geforderten gerätemäßig niedrigeren Aufwandes oft als Einstrahlgerät ausgeführt. Dabei mißt man Φ_0 und Φ im gleichen Strahlengang zeitlich nacheinander.

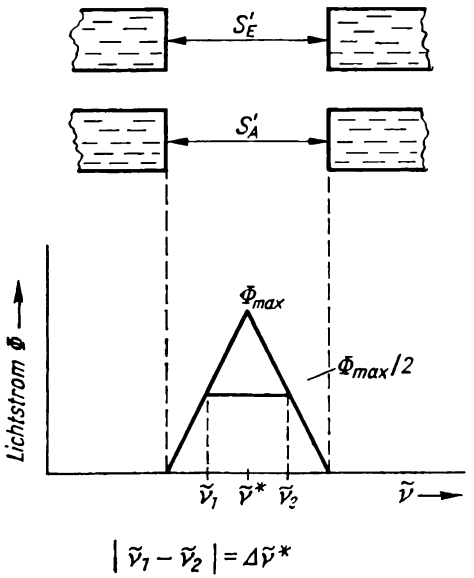
STRAHLUNGSQUELLEN. Alle hier benutzten Strahlungsquellen sind Kontinuumstrahler. Für die IR-Spektroskopie und das sichtbare Gebiet werden thermische Strahler, für die UV-Spektroskopie spezielle Gasentladungslampen eingesetzt. Die spektrale Intensitätsverteilung des idealen thermischen Strahlers wird durch das PLANCKsche Strahlungsgesetz beschrieben. Über größere Wellenzahlbereiche treten beträchtliche Intensitätsunterschiede auf. Besonders niedrige Intensitätswerte beobachtet man am extrem langwelligen Ende; nach Durchlaufen des Maximums fällt die Intensität der emittierten Strahlung zum kurzwelligen Ende rasch ab. Die Strahlungsdichte und die Lage des Intensitätsmaximums werden durch Temperatur, chemische Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit des Strahlers bestimmt. Die

im UV-Gebiet benutzte Wasserstoff- oder Deuterium-Lampe zeigt ab 33000 cm^{-1} ($\approx$300 nm) bis über 50000 cm^{-1} (200 nm) ein nahezu energiegleiches Kontinuum [4.3.15]. Die bevorzugt angewandten Kontinuumstrahler sind in Tabelle 4.3.11 zusammengestellt.

Tabelle 4.3.11. Häufig genutzte Kontinuumstrahler [4.3.15]

Strahlungsquelle	Spektralgebiet
Silitstab (Globar) (Stab aus SiC)	mittleres IR (300 ... 5000 cm^{-1})
NERNST-Stift (Gemisch aus ZrO_2; CeO_2; Y_2O_3; ThO_2)	mittleres IR (400 ... 5000 cm^{-1})
Wolframbandlampe (Niedervoltausführung)	nahes IR, sichtbares Spektrum (5000 ... 25000/cm^{-1})
Deuteriumlampe Wasserstofflampe (Niedervoltausführung)	UV (25000 ... 50000 cm^{-1})

MONOCHROMATOR. Die Lichtführung im Monochromator entspricht der im Spektrographen (Abschn. 4.2.1.3.). Anstelle der Photoplatte befindet sich der Austrittsspalt s_A. Er blendet aus dem Kontinuum ein eng begrenztes Wellenzahlintervall aus.



$$|\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2| = \Delta\tilde{\nu}^*$$

Bild 4.3.13. Die Spaltfunktion (bei gleicher geometrischer Breite des Ein- und Austrittsspaltes angenähert eine Dreiecksfunktion)

Aus Energiegründen müssen die Eintritts- und Austrittsspalte s_E und s_A eine endliche geometrische Breite s' aufweisen. Deshalb tritt durch s_A neben der gewünschten Wellenzahl $\tilde{\nu}^*$ mit abnehmender Intensität auch noch Strahlung der benachbarten Wellenzahlen hindurch. Die Intensitätsverteilung kann bei $s'_E = s'_A = s'$ durch eine Dreiecksfunktion beschrieben werden (Bild 4.3.13). Die Maximalintensität liegt bei $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}^*$. Die zu den Halbwertsintensitäten gehörige Wellenzahldifferenz $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ bezeichnet man als die spektrale Spaltbreite s. Sie wird durch die gewählte geometrische Spaltbreite s' und die Lineardispersion $\vartheta_L = d\tilde{\nu}/ds$ des Monochromators bestimmt. Es ist

$$s = s' \frac{d\tilde{\nu}}{ds} \tag{4.3.16}$$

Das Verhältnis von spektraler Spaltbreite s zur Halbwertsbreite einer Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ bestimmt die wirksame Monochromasie der Strahlung und damit die fehlerfreie Aufzeichnung der Absorptionsintensitäten. Für analytische Meßzwecke ausreichende Monochromasie ist dann gegeben, wenn

$$s \leqq \frac{1}{5} \Delta\tilde{\nu}_{1/2} \tag{4.3.17}$$

Diese Forderung ist im UV-Bereich leicht, im IR-Bereich nur schwer erfüllbar, weil die Bandenhalbwertsbreiten der Elektronenübergänge ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 1000$ bis $10000\ cm^{-1}$) sehr viel größer sind als die der Schwingungsübergänge ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 10$ bis $20\ cm^{-1}$). Außerdem nimmt mit abnehmender Wellenlänge die Strahlungsleistung zu. Im UV-Spektrum kann aus diesen Gründen mit geräteunabhängigen Werten für ε_{max} gearbeitet werden, im IR-Spektrum dagegen nicht (Bild 4.3.2).

Nach Gleichung (4.3.16) kann man die spektrale Spaltbreite verbessern durch Verringern der geometrischen Spaltbreite. Damit steigt das Auflösungsvermögen, aber es sinkt der vom Monochromator durchgelassene Lichtstrom Φ_0 (Verringerung des Lichtleitwertes). Das vom Strahlungsempfänger abgegebene schwächere Signal erfordert einen höheren Verstärkungsgrad, der einen erhöhten Rauschpegel nach sich zieht. Im Zusammenhang mit der Registrierzeit für ein Spektrum [Gl. (1.3.27)] muß für jede analytische Aufgabenstellung die bestmögliche Geräteeinstellung gefunden werden.

Als Dispersionsmittel werden Prismen oder Gitter verwendet [4.3.15]. Besonders im Bereich der IR-Spektroskopie ist die Tendenz zu Gittergeräten bemerkbar (hohes Auflösungsvermögen im langwelligen Gebiet). Wegen der starken Wellenlängenabhängigkeit der Winkeldispersion werden Prismen am günstigsten im Gebiet kurz vor Erreichen der Eigenabsorption eingesetzt (Tab. 4.3.12). Moderne Prismenspektrometer bewirken dies durch automatische Prismenwechsel.
Die Wellenzahl der vom Spektrometer aufgezeichneten Bande ist durch Unzulänglichkeiten des Gerätes häufig um einen geringen Betrag verschoben. Bei der Spektreninterpretation mittels Schlüsselfrequenz spielen diese geringen Abweichungen meist keine Rolle. Zur genauen Festlegung von Absorptionsmaxima registriert man dichtbenachbarte Eichbanden und interpoliert linear. Als Eichsubstanzen werden in der

IR-Spektroskopie häufig benutzt 1,2,4-Trichlorbenzen (439, 459, 574 cm^{-1}) oder Polystyren (907, 1028, 1154, 1495, 1583, 3027 cm^{-1}). Der Substanzwechsel Eichsubstanz – Probe – Eichsubstanz ist bei laufendem Gerät vorzunehmen.

Tabelle 4.3.12. Optimale Einsatzgebiete verschiedener Prismenmaterialien

Material	Einsatzgebiet
KBr	500 ... 700 cm^{-1}
NaCl	700 ... 2000 cm^{-1}
LiF	1800 ... 5000 cm^{-1}
Glas	4000 ... 20000 cm^{-1}
Quarz	18000 ... 60000 cm^{-1}

STRAHLUNGSEMPFÄNGER. Wie es keinen Universalstrahler für das gesamte optische Spektrum gibt, so existiert auch kein Universalstrahlungsempfänger. Im Gebiet des IR-Spektrums benutzt man thermische Empfänger. Das sind insbesondere Thermoelemente und pneumatische Zellen (GOLAY-Zellen). Bei letzteren wird die Ausdehnung eines abgeschlossenen Gasvolumens durch absorbierte IR-Strahlung gemessen. Im Gebiet des sichtbaren Lichtes und im UV setzt man bevorzugt die früher (Abschn. 4.2.1.3.) besprochenen Sekundärelektronenvervielfacher sowie Photozellen sowie Selenphotoelemente ein. Alle diese Empfänger sind innerhalb eines bestimmten Spektralbereiches verwendbar, meist mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit [4.3.15].

KÜVETTEN. Zur Aufnahme flüssiger Proben dienen Küvetten von definierter Schichtdicke (Tab. 4.3.13). Die Küvettenfenster müssen für das betreffende Spektralgebiet gut durchlässig sein. Die Schichtdicke der IR-Küvetten kann einfach bestimmt werden, indem man die völlig leere Küvette in den Probenstrahl bringt und ein Interferogramm aufnimmt (Bild 4.3.14). Aus dem Verhältnis der Anzahl N der Minima pro Wellenzahlbereich $\Delta\tilde{\nu} = |\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2|$ ergibt sich die Schichtdicke l nach Glei-

Tabelle 4.3.13. Übliche Küvettentypen

Spektralbereich	Fenstermaterial	Schichtdickenbereich in mm	Bemerkung
fIR	CsI	0,1 ... 1	
	Polyethylen		Polyethylen nur für einmaligen Gebrauch
IR	KBr, NaCl	0,02 ... 2	nichtwäßrige Flüssigkeiten
	KRS 5 (TlI + TlBr)		wäßrige Lösungen
	Si		
nIR	Glas (Quarz)		
sichtbares Gebiet		10 ... 50	
UV	Quarzglas		

chung (4.3.18):

$$l = \frac{N}{2\Delta\tilde{\nu}} \text{ in cm} \qquad (4.3.18)$$

Größere Schichtdicken ($l > 1$ mm) können unter Verwendung bekannter Extinktionskoeffizienten nach Gleichung (4.3.10) bestimmt werden. Neben diesen Küvettenarten gibt es spezielle Formen, z. B. mit veränderlicher Schichtdicke oder zur IR-Spektroskopie von Gasen (Schichtdicke 10 cm bis 10 m). Für die Messung temperaturabhängiger Absorptionen (z. B. bei Gleichgewichten) sind spezielle heizbare oder kühlbare Küvetten entwickelt worden (Temperaturbereich -100 bis $+200$ °C). Bei sehr kleinen Substanzmengen (für IR: <1 mm^3) können Mikroküvetten benutzt werden.

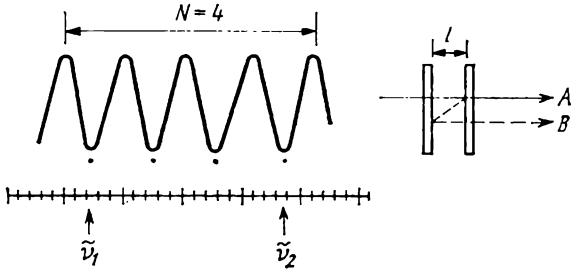


Bild 4.3.14. Prinzip der interferometrischen Messung von Küvettenschichtdicken

RAMANSPEKTROMETER. Im Gegensatz zu allen Absorptionsmethoden wird das RAMAN-Spektrum senkrecht zur Einfallsrichtung des monochromatischen Primärlichtes beobachtet. Ein monochromatischer Primärstrahler hoher Intensität (Hg-Niederdrucklampe und geeignete Filter oder LASER) beleuchten den Probenbehälter (Streurohr- oder Streuküvette). Das emittierte Streuspektrum wird entweder in einem lichtstarken Glasspektrographen photographiert oder mittels Spektrometer lichtelektrisch registriert. Die Lage der RAMAN-Linien gibt man in Wellenzahlendifferenzen gegenüber der Lage der Primärlinie (meist $Hg_e \doteq 435{,}8$ nm) an. Das RAMAN-Spektrum ist im Bereich 200 bis 3000 cm^{-1} beobachtbar, bei Arbeiten mit LASER-Anregung ist die Messung niedrigerer Wellenzahlen auch möglich. RAMAN-Spektren werden hauptsächlich von flüssigen Proben registriert, es besteht jedoch ebenfalls die Möglichkeit der Aufnahme von Festkörperspektren. Für Untersuchungen bei hohen und tiefen Temperaturen sowie Untersuchungen an Gasen wurden spezielle Anordnungen entwickelt [4.3.16].

4.3.3.2. Probenpräparation

Es können Proben in allen Aggregatzuständen untersucht werden. Bei den Präparationstechniken müssen mögliche Wechselwirkungseffekte zwischen Substanzmolekülen oder auch mit dem Lösungsmittel sorgfältig beachtet werden. Probenkonzentrationen und Schichtdicken sind so zu wählen, daß $0{,}1 < E < 1{,}2$ wird. Gut auswertbare Spektren erhält man häufig erst durch Kombination zweier Aufnahmen mit unterschiedlicher Schichtdicke bzw. Konzentration.

Die Lösungsmittel sollen im betrachteten Spektralbereich möglichst geringe Eigenabsorption besitzen (Bild 4.3.15). Schwache Lösungsmittelbanden ($D > 30\%$) lassen

sich beim Arbeiten mit einem Zweistrahlgerät kompensieren, da das Gerät nur den Absorptionsunterschied zwischen Proben- und Vergleichsstrahl registriert. In der IR-Spektroskopie bevorzugt man die »komplementären« Lösungsmittel CCl_4 und CS_2, in der UV-Spektroskopie n-Hexan (also unpolare Lösungsmittel). Wasser ist für die IR-Spektroskopie wenig geeignet. Für die Reinigung der Lösungsmittel gelten – besonders für die UV-VIS-Spektroskopie – sehr scharfe Vorschriften [4.3.17].

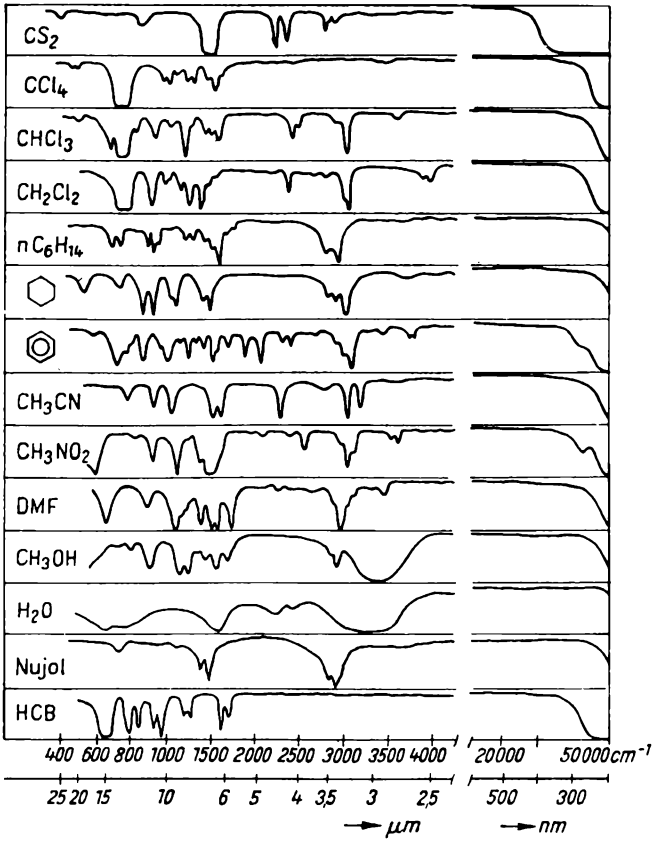


Bild 4.3.15. IR- und UV-Spektren häufig verwendeter Lösungsmittel; Schichtdicken im IR l = = 0,1 mm, im UV l = 10 mm (HCB Hexachlorbutadien)

Flüssige Substanzen können mittels IR-Spektroskopie als Kapillarfilm untersucht werden. Hierzu werden ein oder zwei Tropfen der Substanz zwischen zwei KBr- oder NaCl-Scheiben (Küvettenfenster) gebracht.
Feste pulverförmige Stoffe vermischt man mit Kaliumbromid (1 : 50 bis 1 : 1000). Dieses Gemisch läßt sich mit einem evakuierbaren Preßwerkzeug zu klaren Tabletten

verpressen. Einwandfreie Spektren erhält man nur, wenn die Korngröße der Analysensubstanz kleiner ist als die Wellenlänge der Strahlung. Im UV-Spektrum treten deshalb bei dieser Technik meistens große Streuverluste auf. Bei großem Unterschied der Brechungsindizes von Substanz und KBr (n = 1,53 bei $\tilde{\nu}$ = 1000 cm^{-1}) erfolgt unsymmetrische Bandenverzerrung (CHRISTIANSEN-Effekt). Man muß dann ein Einbettungsmittel mit höherem Berechnungsindex z. B. KI (n = 1,62), CsI (n = 1,74), AgCl (n = 1,98) oder KRS 5 (n = 2,37) verwenden. Zu Zwecken der quantitativen Analyse setzt man dem Gemisch als Intensitätsstandard Kaliumnitrat oder Kaliumhexacyanoferrat(II) zu [4.3.13]. Kaliumbromid enthält stets geringe Mengen an Wasser, das sich im IR-Spektrum durch die entsprechenden Absorptionen (ν_{OH}, δ_{HOH}) bemerkbar macht. Zu beachten ist, daß sich die Probe während des Prozeßvorganges durch Umlagerungen oder durch chemische Reaktionen verändern kann [4.3.18]. Eine schonendere Präparation für Festkörper stellt die Nujol-Technik dar. Dabei wird die Substanz mit Nujol (einem Gemisch langkettiger n-Paraffine) verrieben. Die Paste wird dann auf ein Küvettenfenster aufgetragen. Nachteilig bei dieser Präparation sind die starken Banden des Nujols. Außerdem ist diese Präparation für die quantitative Analyse ungeeignet. Feste polykristalline Substanzen wie auch Einkristalle können mittels Methoden der Reflexionsspektroskopie [4.3.39] untersucht werden. Bei der diffusen Reflexion an matten Oberflächen wird stets ein gewisser Anteil der einfallenden Strahlung regulär reflektiert, der größte Teil aber wird in den oberen Schichten der Probe gebrochen, gebeugt, mehrfach gestreut, teilweise absorbiert und unter verschiedenen Winkeln reflektiert. Diese Vorgänge bezeichnet man zusammengefaßt als Remission. Die Remissionsspektren eignen sich gut zur Charakterisierung von Oberflächen und Oberflächenvorgängen. Im Bereich der IR-Spektroskopie verwendet man zur Untersuchung von Oberflächen insbesondere die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (»ATR-Methode« nach FAHRENFORT). Bei dem Grenzwinkel der Totalreflexion an der Grenzschicht zwischen Substanz und einem Trägermaterial liefert diese Methode Spektren, die den Absorptionsspektren sehr ähnlich sind [4.3.19].
Die Spektren einer Substanz können in Abhängigkeit von der Einstellung der Geräteparameter (Bild 4.3.2) und von der Präparationsmethode merklich voneinander abweichen. Deshalb sollen zu jedem Spektrum unbedingt die genauen Aufnahmebedingungen angegeben werden.

4.3.4. Analytische Anwendungen

Die Methoden der optischen Molekülspektroskopie werden zur Analyse von Molekülstrukturen (häufig auch Strukturentscheid) und zur quantitativen Analyse eingesetzt. Zur Strukturanalyse müssen einheitliche (reine) Verbindungen vorliegen, quantitative Bestimmungen können sowohl an Gemischen als auch an reinen Proben ausgeführt werden.

4.3.4.1. Strukturanalyse

Die Einheitlichkeit der Probe ist durch geeignete Trennmethoden, insbesondere Chromatographie (Abschn. 7.) zu sichern. Auf spektroskopischem Wege ist es meist nicht möglich, ein Substanzgemisch von einer reinen Verbindung zu unterscheiden. Auch nahe verwandte Isomere z. B. optische Isomere können nur mit speziellen Techniken erfaßt werden [4.3.6, 4.3.13].
Die Auswertung eines Spektrums wird um so leichter und eindeutiger, je mehr Zusatzinformationen über die Probe vorliegen (z. B. Syntheseweg, Molmasse, Elementaranalyse, Löslichkeiten u. a.; vgl. Abschn. 1. und 10.).

IR-SPEKTROMETRIE. Das IR-Spektrum ist für jede Verbindung typisch. Mit Ausnahme der optischen Isomeren gibt es keine verschiedenen Verbindungen mit gleichem IR-Spektrum. Die einzelnen funktionellen Gruppen im Molekül weist man mit Hilfe der charakteristischen Gruppenfrequenzen nach. Die empirisch gewonnenen Spektrum-Struktur-Korrelationen [4.3.7] sind die Grundlage der Analyse großer Moleküle. Einige Beispiele sind in Tabelle 4.3.14 zusammengestellt.
Zur sicheren Interpretation eines IR-Spektrums gehören Übung und umfangreiche Erfahrung. Bei der Spektrenauswertung muß beachtet werden:

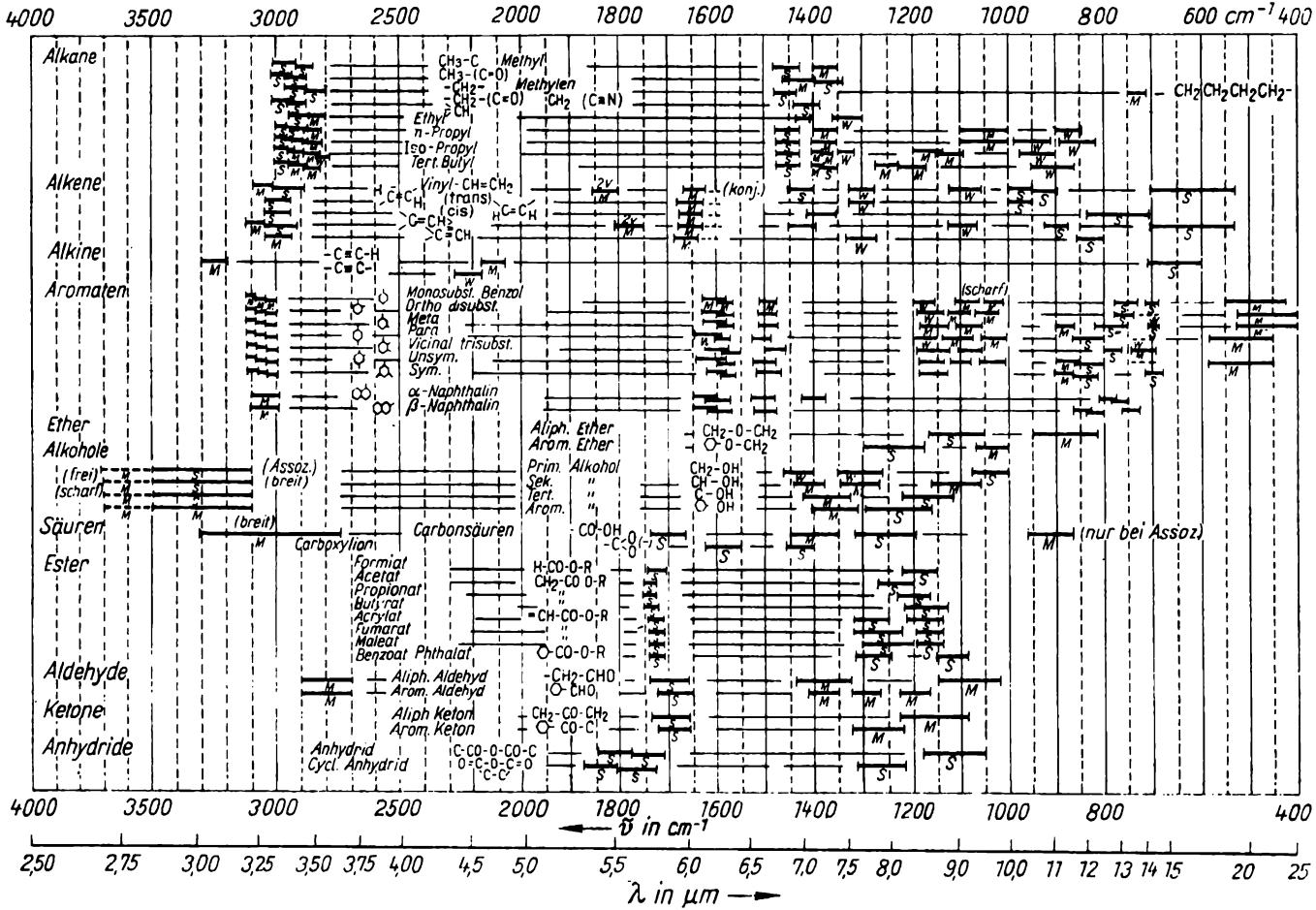
- Nicht alle Banden im Spektrum können interpretiert werden.
- Das Fehlen einer charakteristischen Absorptionsbande ist meist ein zuverlässiger Hinweis für das Fehlen einer Strukturgruppe; das Auftreten einer Absorption stützt den Nachweis einer Strukturgruppe weniger sicher.
- Die dem Spektrum entnommenen Aussagen sind mehr oder weniger begründete Vermutungen. Sie werden erst dann exakt bewiesen, wenn zuverlässiges Vergleichsmaterial vorliegt und das Spektrum der postulierten Substanz in allen Einzelheiten mit dem analysierten Spektrum übereinstimmt.

Für die Strukturanalyse empfiehlt sich folgender allgemeiner Auswertegang:

a) Zusammenstellen aller erreichbarer Vorinformationen über die Substanz;
b) Prüfung auf Substanzklasse (Aliphaten: C—H-Valenzschwingungen $< 3000\ cm^{-1}$, ungesättigte Verbindungen und Aromaten C—H-Valenzschwingungen $> 3000\ cm^{-1}$);
c) Nachweis funktioneller Gruppen, zweckmäßig bei hohen Wellenzahlen beginnend;
d) Substitutionstypen bei Aromaten; Stellung und Art von Doppelbindungen; sterische Einflüsse auf das Spektrum;
e) Ermittlung von Zusatzinformationen aus dem Fingerprint-Gebiet zwischen 1300 bis $700\ cm^{-1}$.

In den meisten Fällen sind die auf diese Weise erhaltenen Informationen ausreichend, um zwischen einigen zur Wahl stehenden Möglichkeiten entscheiden zu können.

Tabelle 4.3.14. COLTHUP-Tabelle



Beispiel 1. Eine unbekannte organische Substanz ist zu identifizieren. Das Spektrum (»in Substanz«) ist im Bild 4.3.16 dargestellt.

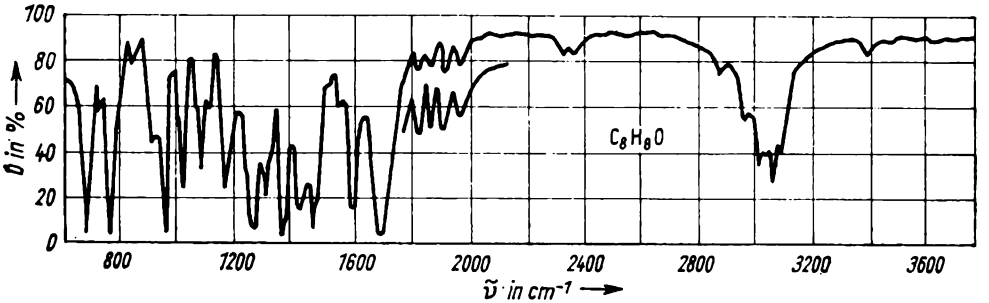


Bild 4.3.16. IR-Spektrum einer unbekannten organischen Verbindung

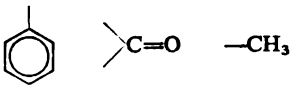
a) Als Vorinformationen sind gegeben: Die Probe ist gaschromatographisch rein (Reinheitsgrad >98%). Die Elementaranalyse ergibt als einfachste Bruttoformel C_8H_8O. Im UV-Spektrum beobachtet man eine Absorption bei $\lambda_{max} = 245$ nm mit $\varepsilon_{max} = 9{,}8 \cdot 10^3\ m^2\ mol^{-1}$.

b) Substanzklasse: Absorptionen oberhalb 3000 cm^{-1} deuten auf eine ungesättigte Verbindung (Olefin oder Aromat) hin. Das steht in Übereinstimmung mit der Bruttoformel und dem UV-Spektrum. Die Banden um 1600 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} sowie im Gebiet 700 bis 900 cm^{-1} beweisen eine aromatische Verbindung. Aus den schwächeren Absorptionen bei 2800 bis 3000 cm^{-1} folgt die Anwesenheit aliphatischer Gruppen (CH_3 oder CH_2). Die Bande bei 1380 cm^{-1} und die Absorption um 1460 cm^{-1} lassen eine CH_3-Gruppe vermuten.

c) Funktionelle Gruppen: Die starke Bande um 1700 cm^{-1} ist typisch für die Carbonylgruppierung. Aus ihrer relativ niedrigen Lage (< 1700 cm^{-1}) ist auf Konjugation zu schließen. Weitere funktionelle Gruppen sind nicht nachzuweisen.

d) Substitutionstyp: Der Substitutionstyp von Aromaten kann im Gebiet 650 bis 900 cm^{-1} (γ-CH-Schwingungen) oder 1650 bis 2000 cm^{-1} (Ober- und Kombinationsschwingungen) durch charakteristische Bandengruppierungen erkannt werden (Bild 4.3.6). Wegen der Störung des Bereiches 1650 bis 2000 cm^{-1} durch die starke Carbonylbande kann hier nur das Gebiet 650 bis 850 cm^{-1} benutzt werden. Durch Vergleich des Spektrums (Bild 4.3.16) mit Bild 4.3.6 ergibt sich der Hinweis auf Monosubstitution.

Damit liefert das IR-Spektrum folgende Strukturgruppen:



Zusammen mit der Bruttoformel C_8H_8O und dem UV-Spektrum ist eindeutig Acetophenon bewiesen, ein IR-Vergleichsspektrum bestätigt dies.

Bei allen derartigen Strukturanalysen erweisen sich zuverlässige Vergleichsspektren als sehr nützlich. Dazu müssen immer die Aufnahmebedingungen angegeben sein. Für speziellere Probleme sollte man sich eine eigene Spektrensammlung zulegen. Die Spektren einzelner Substanzklassen (z. B. Polymere [4.3.20] oder Mineralien [4.3.21] findet man in der Fachliteratur. Außerdem stehen umfangreiche Spektrensammlungen (z. B. [4.3.22]) zur Verfügung [4.3.13].

UV-VIS-SPEKTROMETRIE. Das UV-VIS-Spektrum ist typisch für mehr oder minder große Bereiche im Gesamtmolekül, die Spektren großer, strukturell ähnlicher Moleküle unterscheiden sich wenig. Sie zeigen häufig nur einzelne ziemlich breite, sich überlagernde Banden. Aus systematischen Untersuchungen hat sich ein umfangreiches Material über Bandenlagen und Intensitäten von Chromophoren angesammelt [4.3.12]. Tritt z. B. zwischen $\lambda = 200$ bis 800 nm keine merkliche Absorption auf, dann liegen wahrscheinlich ein aliphatischer oder alicyclischer Kohlenwasserstoff, ein gesättigter Alkohol, ein Ether, eine Säure oder ein Ester vor. Eine schwache

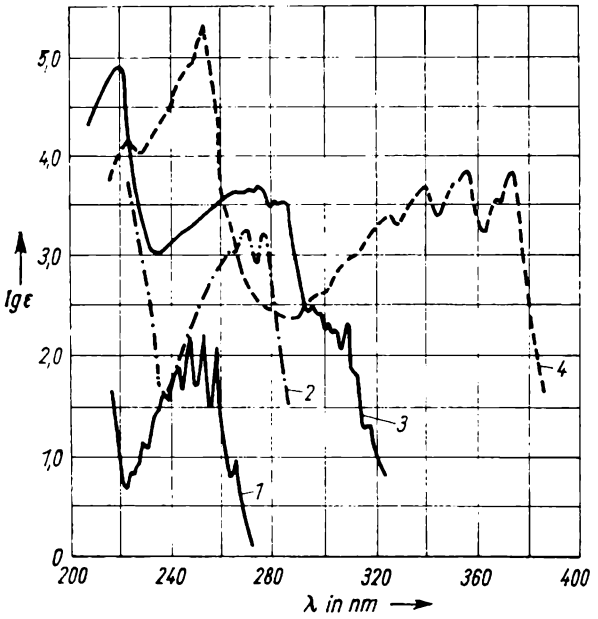
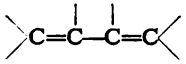


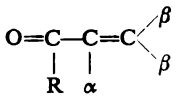
Bild 4.3.17. UV-Absorptionsspektren
1 Benzen, 2 Anisol, 3 Naphthalin, 4 Anthracen

strukturlose Bande um 280 nm läßt einen Aldehyd oder ein Keton vermuten (wenn Verunreinigungen ausgeschlossen werden können). Eine starke Bande zwischen 220 bis 300 nm kann durch zwei oder mehrere in Konjugation stehende Systeme verursacht werden, eine Bande mittlerer Intensität, häufig strukturiert, zeigt einen Phenylring an (Bild 4.3.17). Feinere Spektrum-Struktur-Korrelationen sind für einzelne Verbindungsklassen möglich. Sie werden als alleiniges Hilfsmittel nur für spezielle Aufgabenstellungen verwendet. Es lassen sich z. B. sterische Hinderungen nachweisen, die auf ein konjugiertes System einwirken oder cis-trans-Isomere unterscheiden. Für den Fall der Diene, für α-β-ungesättigte Carbonylverbindungen und für Dienone z. B. läßt sich die Lage des Absorptionsmaximums mittels empirisch gewonnener Inkremente (Tab. 4.3.15) berechnen. Zahlreiche Vergleichsspektren sind im UV-Atlas und in den Büchern von LANG u. Mitarb. [4.3.23] zu finden.

Tabelle 4.3.15. Inkremente der WOODWARDschen Dien- und Enonregeln

a) Diene 

Grundwerte	Substituent	Inkremente
214 (heteroanular)	Alkyl-	5
235 (homoanular)	Cl oder Br	17
	zusätzliche Doppelbindung in Konjugation	30

b) Enone 

Grundwerte		Substituent	Inkremente
R = Alk	215	α-Alkyl	10
R = H	209	α-OH	35
R = OH	197	α-Br	23
OAlk		β-Alkyl	12
		β-OH	35
		zusätzliche Doppelbindung in Konjugation	30

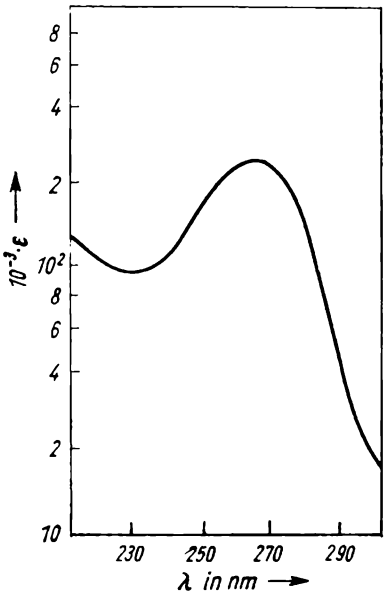
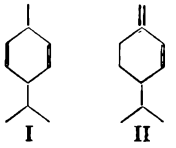


Bild 4.3.18. Terpenspektrum (Beispiel 2)

Beispiel 2. Bei einem monocyclischen Terpen (Duftstoffkomponente) soll die Lage der Doppelbindungen in cis- oder trans-Stellung zueinander angegeben werden. Folgende beiden Formen sind möglich



I II

Das UV-Spektrum der Probe zeigt Bild 4.3.18. Eine Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums aus den Inkrementen der Tabelle 4.3.15 ergibt für die Substanz I (α-Phellandren) $\lambda_{max} = (235 + 3 \cdot 5) = 250$ nm und für Substanz II (β-Phellandren) $\lambda_{max} = (214 + 2 \cdot 5) = 224$ nm. Es kann also nur Substanz I vorliegen.

4.3.4.2. Quantitative Analyse

Die Grundlage quantitativer Analysen durch Strahlungsabsorption bildet das LAMBERT-BEERsche Gesetz [Gl. (4.3.19)]:

$$E = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = \lg \frac{1}{D} = \varepsilon(\tilde{\nu})\, cl \tag{4.3.19}$$

E Extinktion
Φ_0, Φ Lichtströme vor und hinter der Probe
D Durchlässigkeit
ε Extinktionskoeffizient
c Konzentration
l Schichtdicke

KOLORIMETRIE. Die einfachste Anwendung des Absorptionsgesetzes unter Anwendung polychromatischen Lichtes erfolgt in der Kolorimetrie. Hier wird die Konzentration c_x eines farbigen Stoffes in einer Lösung gemessen durch visuellen Farbvergleich mit einer Lösung desselben Stoffes bekannter Konzentration c_v bei unterschiedlichen Schichtdicken l. Nach Gleichung (4.3.19) folgt

$$c_x = c_v \frac{l_v}{l_x} \tag{4.3.20}$$

SPEKTRALPHOTOMETRIE. Der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nach Gleichung (4.3.19) ist von zwei Bedingungen abhängig:

a) Zur Extinktionsmessung muß monochromatische Strahlung verwendet werden. Diese Bedingung kann als erfüllt angesehen werden, wenn die spektrale Spaltbreite s klein ist gegenüber der Bandenhalbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [Gl. (4.3.17)].
b) In der untersuchten Lösung dürfen keine konzentrationsabhängigen Gleichgewichte vorliegen, da sonst Verbindungen mit anderen $\varepsilon(\tilde{\nu})$ entstehen.

Auch bei Erfüllung dieser beiden Bedingungen kann der Extinktionskoeffizient durch Lösungsmitteleinflüsse verändert werden. Das gilt insbesondere für die Verwendung polarer Lösungsmittel (s. S. 256).

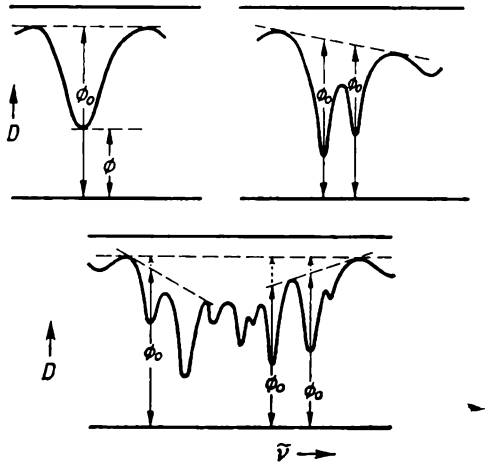


Bild 4.3.19. Konstruktion der Grundlinie (base-line)

Die Analysenwellenzahl $\tilde{\nu}$ wählt man allgemein im Signalmaximum. Hier ist die Empfindlichkeit der Bestimmung am größten, und geringe Wellenzahlschwankungen während der Messung wirken sich weniger aus auf die Präzision der Messungen als

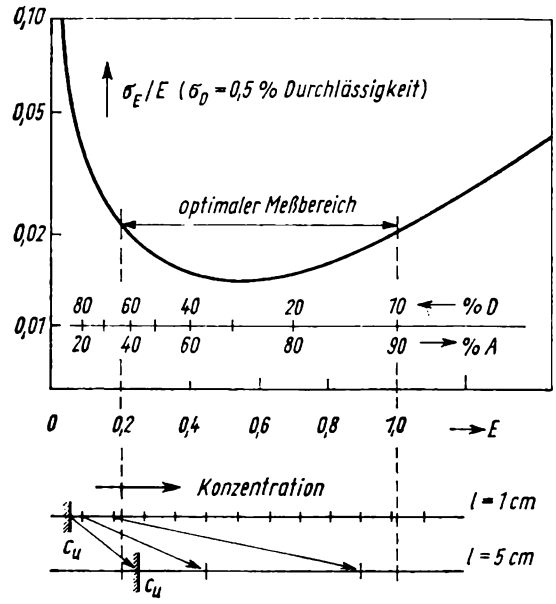


Bild 4.3.20. Relative Meßfehler der Extinktionsbestimmung

beim Arbeiten an der Bandenflanke. Von registrierenden Spektrometern aufgezeichnete Spektren werden häufig nach dem Grundlinienverfahren ausgewertet (Bild 4.3.19). Hierzu legt man durch den Spektrenuntergrund oder durch zwei beliebige, von Konzentrationsänderungen unabhängige Punkte (z. B. Durchlässigkeitsmaxima) eine Gerade und bezieht darauf die Größe Φ_0.
Mit Hilfe der im Vorversuch experimentell ermittelten Eichkurve $E = f(c)$ bei $\tilde{\nu} = \text{const.}$ erhält man aus der gemessenen Extinktion den gesuchten Gehalt. Die aus den Durchlässigkeiten Φ_0 und Φ berechnete Extinktion besitzt für $0{,}2 < E < 1{,}2$ ein Fehlerminimum (Bild 4.3.20). Besonders unsicher sind Messungen kleiner Extinktionen und damit die Bestimmung niedriger Gehalte. Durch Arbeiten mit Küvetten großer Schichtdicke lassen sich niedrige Gehalte in den Bereich des Fehlerminimums verschieben. Das Nachweisvermögen hängt wesentlich von der Größe des Extinktionskoeffizienten ε ab [4.3.24].
Methoden der optischen Molekülspektroskopie können zur Ermittlung von Gleichgewichtsdaten eingesetzt werden. Insbesondere lassen sich Assoziationsvorgänge mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen IR-spektroskopisch verfolgen.

Beispiel 3. Für das Monomer-Dimer-Gleichgewicht

$$2\,CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2$$

gilt als Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{2c_1^2}{C - c_1} \tag{4.3.21}$$

c_1 Monomerkonzentration
C Totalkonzentration

Aus dem LAMBERT-BEERschen Gesetz ergibt sich die gemessene Extinktion zu

$$E = l\varepsilon_c C = l\varepsilon_\infty c_1$$

$\varepsilon_c, \varepsilon_\infty$ scheinbarer molarer Extinktionskoeffizient der freien OH-Absorption bei der endlichen Konzentration c bzw. bei unendlicher Verdünnung

Hieraus folgt für

$$c_1 = C\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_\infty} \tag{4.3.22}$$

Aus Gleichung (4.3.21) und (4.3.22) findet man nach einfacher Umformung die Geradengleichung

$$\varepsilon_c C = \frac{K\varepsilon_\infty^2}{2}\frac{1}{\varepsilon_c} - \frac{K\varepsilon_\infty}{2} \tag{4.3.23}$$

Trägt man die gemessenen Größen $\varepsilon_c C$ gegen $1/\varepsilon_c$ auf, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg $K\varepsilon_\infty^2/2$ und dem Ordinatenabschnitt $K\varepsilon_\infty/2$. Hieraus folgen K und ε_∞.
Bereits auf S. 257 wurde darauf hingewiesen, daß die Lage des Gleichgewichtes lösungsmittelabhängig ist. Sie wird auch beeinflußt durch Substituenteneffekte (Essigsäure $K = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, Monochloressigsäure $K = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$, Dichloressigsäure $K = 9{,}3 \cdot 10^{-4}$, Trichloressigsäure $K = 19 \cdot 10^{-4}$ jeweils in mol^{-1}, CCl_4 als Lösungsmittel, bei 25 °C).

MEHRKOMPONENTENANALYSE. Es können in einer Lösung mehrere Komponenten nebeneinander bestimmt werden. Eine Voraussetzung dafür ist, daß im Spektrum für jede Komponente i ein von allen anderen Komponenten möglichst wenig gestörtes Signal $\tilde{\nu}_i$ auftritt. Bei Gültigkeit des Absorptionsgesetzes addieren sich die Extinktionen der n Einzelkomponenten j:

$$E_{ges}(\tilde{\nu}_i) = E_1(\tilde{\nu}_i) + E_2(\tilde{\nu}_i) + \ldots = \sum_{j=1}^{n} E_j(\tilde{\nu}_i) \tag{4.3.24}$$

Mit der Schichtdicke $l = 1$ ergibt sich der Extinktionsmodul m zu

$$m(\tilde{\nu}_i) = \frac{E_{ges}(\tilde{\nu}_i)}{l} = \varepsilon_1(\tilde{\nu}_i)\, c_1 + \varepsilon_2(\tilde{\nu}_i)\, c_2 + \ldots = \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_j(\tilde{\nu}_i)\, c_j \tag{4.3.25}$$

Von den n Komponenten muß man $m(\tilde{\nu}_i)$ bei n verschiedenen Analysenwellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ ($i = 1 \ldots n$) messen.
Für ein 3-Komponentengemisch erhält man z. B.

$$m(\tilde{\nu}_1) = \varepsilon_1(\tilde{\nu}_1)\, c_1 + \varepsilon_2(\tilde{\nu}_1)\, c_2 + \varepsilon_3(\tilde{\nu}_1)\, c_3$$

$$m(\tilde{\nu}_2) = \varepsilon_1(\tilde{\nu}_2)\, c_1 + \varepsilon_2(\tilde{\nu}_2)\, c_2 + \varepsilon_3(\tilde{\nu}_2)\, c_3$$

$$m(\tilde{\nu}_3) = \varepsilon_1(\tilde{\nu}_3)\, c_1 + \varepsilon_2(\tilde{\nu}_3)\, c_2 + \varepsilon_3(\tilde{\nu}_3)\, c_3$$

Die fettgedruckten Summanden kennzeichnen die Hauptabsorptionen bei den Analysenwellenzahlen $\tilde{\nu}_i$, die anderen Summanden sind jeweils (störende) Überlagerungen. Die n^2 Extinktionskoeffizienten der n Komponenten bei n Analysenwellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ sind an den reinen Komponenten zu ermitteln (hier kann eine wesentliche Schwierigkeit liegen). Damit erhält man n Gleichungen mit den n unbekannten Konzentrationen c_i, die mittels Determinantenrechnung aufgelöst werden können. Mehr als Vierkomponentensysteme sollten auf diese Weise nicht analysiert werden, weil sonst die Fehler des Verfahrens sehr groß werden. Die Optimalbedingungen ($\Delta\varepsilon \rightarrow$ Maximum, $n \rightarrow$ Minimum) müssen bei allen derartigen indirekten Verfahren mit großer Sorgfalt festgelegt werden. Zum Vermindern des Zufallsfehlers können überbestimmte Gleichungssysteme verwendet werden, die man nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgleicht [4.3.25].

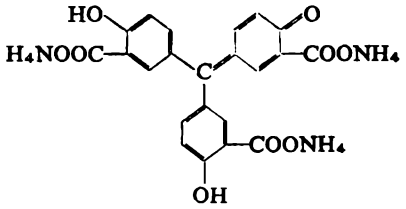
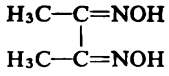
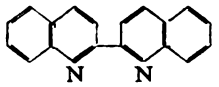
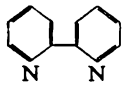
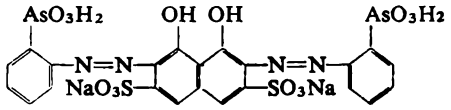
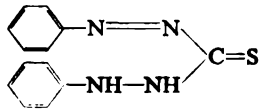
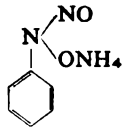
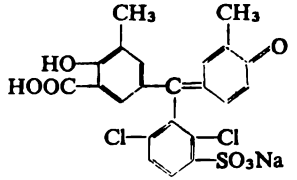
Beispiel 4. In Triethylamin (Rohprodukt) sind Mono- und Diethylamin als Verunreinigungen (jeweils $< 5\,\%$) zu bestimmen. Zur Analyse eignen sich die Banden bei 785 cm^{-1} für Mono- und bei 728 cm^{-1} für Diethylamin, sofern der nichtinteressierende Hauptbestandteil kompensiert wird. Hierzu wird eine mit Triethylamin gefüllte Küvette der gleichen Schichtdicke in den Vergleichsstrahlengang des Infrarotspektrometers eingebracht. Durch diese Kompensation ist das Dreikomponenten- auf das wesentlich einfachere Zweikomponentensystem zurückgeführt. Folgende Extinktionskoeffizienten in $m^2\ mol^{-1}$ werden ermittelt:

	$\tilde{\nu} = 728\ cm^{-1}$	$\tilde{\nu} = 785\ cm^{-1}$
Monoethylamin	$\varepsilon_1 = 0{,}00932$	$\varepsilon_1' = 0{,}1674$
Diethylamin	$\varepsilon_2 = 0{,}1173$	$\varepsilon_2' = 0{,}00446$

An einer untersuchten Probe werden die Extinktionen $E = 0{,}847$ und $E' = 0{,}329$ gemessen. Durch Auflösen des Gleichungssystems erhält man $c_1 = 0{,}985\%$ Monoethylamin und $c_2 = 4{,}04\%$ Diethylamin.

PHOTOMETRISCHE METALLANALYSE. Jedes Molekül besitzt in irgendeinem Gebiet des optischen Spektrums photometrisch auswertbare Absorptionsbanden. Die Eigenabsorption solvatisierter Metallionen ist für Absorptionsmessungen häufig zu

Tabelle 4.3.16. Photometrische Metallreagenzien (Auswahl)

Aluminon		Al, V
Diazetyldioxim		Ni, Pd
2.2'-Dichinolyl		Cu
2.2'-Dipyridyl		Mn, Fe, Pb
Arsenazo III		Al, Be, Ca, Cd, Ce, Hf, Hg, La, Mg, Np, Pa, Pb, Sc, Se, Sr, Th, Ti, U, Y, Zn, Zr
Dithizon		Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Hg, Ni, Pb, Pd, Po, Pt, Sn, Sb, Tl, Zn
Cupferron		Al, Bi, Fe, Ag, Th, Ti, Sn, V, Zr
Chromazurol S		Al, Be, Co, Cr, Fe, Mo, Nb, Pd, Rh, V, Zn

gering. Durch chemische Reaktionen (z. B. Redoxreaktion, Komplexbildung) überführt man Metallionen deshalb in farbige Komplexe.
Die Komplexbildung $Me^{+} + nX^{-} = [Me\,X_n]^{(n-1)-}$ soll möglichst selektiv sein, zu stabilen Verbindungen (mit kleinen Dissoziationskonstanten) führen und genügend empfindliche Bestimmungen (große $\varepsilon(\tilde{\nu})$) ermöglichen. In der Spezialliteratur [4.3.26] werden über 4500 organische Reagenzien als Sequestrierungsmittel (Maskierung), Fällungs- und Extraktionsmittel und als Metallindikatoren vorgeschlagen. Damit sind die meisten Elemente zu bestimmen. Eine kleine Auswahl gibt Tabelle 4.3.16. Die Stabilität der Komplexe hängt sowohl von den Ioneneigenschaften (z. B. Ionenradius, Ionisierungspotential, Ladungsdichte) als auch von den Ligandeneigenschaften (Zahl der funktionellen Gruppen, Elektronegativität) ab. So bilden z. B. alle d^0-Kationen Komplexe mit F- und O-Donatoren.
Bei Verwendung organischer Reagenzien ist oftmals deren Reinheit zu überprüfen, und es sind die Medieneinflüsse (pH, Lösungsmittel) auf die Eichkurven zu beachten. Die Gleichgewichte der Komplexbildung können durch unterschiedliche Wasserstoffionenkonzentrationen stark beeinflußt werden. Störende Konkurrenzreaktionen mit Nebenbestandteilen in der Analysenlösung treten in besonderem Maße beim Arbeiten mit wenig selektiven Reagenzien auf. Vorschriften für die photometrische Metallanalyse müssen das Ausmaß derartiger Konkurrenzreaktionen berücksichtigen [4.3.27].

EINSATZBEREICHE DER PHOTOMETRIE. Die photometrische Analyse zeichnet sich durch hohe Selektivität und geringen Zeitbedarf bei Standardabweichungen von 2 bis 5% (rel.) aus. Durch diese Vorzüge hat sie ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Einige typische Anwendungsmöglichkeiten gibt Tabelle 4.3.17.

Tabelle 4.3.17. Einige Anwendungsgebiete der photometrischen Analysen

Anwendung	Bereich	Literatur
Isomerenanalyse	IR	[4.3.24]
Nebenbestandteile in Legierungen	UV	[4.3.33]
		[4.3.26]
Mineralien und Gesteine	UV	[4.3.33]
	IR	[4.3.37]
Klinische Analysen	IR	[4.3.29]
	UV	[4.3.28]
		[4.3.33]
Reaktionsabläufe	IR	[4.3.24]
	UV	[4.3.12]
Kontrolle technologischer	IR	[4.3.35]
Prozesse	UV	
Spurenanalysen	UV	[4.3.34]
Reinheitskontrollen		[4.3.36]
Polymere	IR	[4.3.38]

Die Methoden im UV-Bereich besitzen wegen der hohen Extinktionskoeffizienten ein höheres Nachweisvermögen als im IR-Bereich. Die UV–VIS-Photometrie wird deshalb zur Spurenanalyse und Reinheitskontrolle eingesetzt, eventuell in Kombination mit einem geeigneten Trenn- oder Anreicherungsverfahren. Größere Schichtdicken ($l > 1$ mm) können mit bekannten Extinktionskoeffizienten nach Gleichung (4.3.19) ermittelt werden.

NICHTDISPERSIVE IR-PHOTOMETRIE. Für die quantitative Analyse strömender Gasgemische (Prozeßkontrolle) sind einfache Geräte ohne spektrale Zerlegung der Strahlung einsetzbar (Bild 4.3.21).

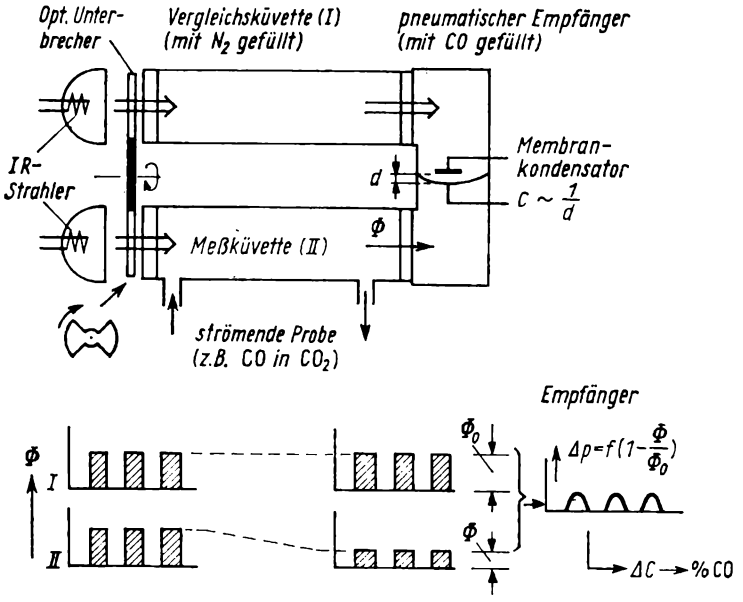


Bild 4.3.21. Schema eines nicht-dispersiven IR-Gasanalysators

Die polychromatische Strahlung der Strahlungsquelle durchsetzt abwechselnd die Proben- und Vergleichsküvette und trifft auf den Empfänger. Dieser enthält die zu analysierende Komponente in einem empfindlichen Membrankondensator. Im Rhythmus der Unterbrecherfrequenz erfolgt bei unterschiedlicher Absorption in Proben- und Vergleichskammer eine Temperatur- und demzufolge Druckschwankung im Kondensatorraum. Die Kapazitätsschwankungen werden in Spannungsschwankungen umgesetzt und als Gehalte registriert. So können mit einfachen Mitteln selbstregistrierende Überwachungsgeräte und kontinuierliche Spurenanalysen durchgeführt werden. Die Nachweisgrenzen sind besonders gut, wenn sich die Absorptionsbanden der Komponenten wenig überschneiden und die Extinktionskoeffizienten der Analy-

senkomponente möglichst groß sind. So können z. B. noch 50 ppm CO_2 in Ethylen; 10 ppm Kohlenwasserstoffe in der Luft oder 20 ppm CO im Synthesegas bestimmt werden.

4.4. Magnetische Resonanzspektroskopie

4.4.1. Physikalische Grundlagen und experimentelle Methoden

DER RESONANZEFFEKT. Durch magnetische Resonanzspektroskopie werden Übergänge zwischen Energieniveaus paramagnetischer Teilchen untersucht. Deshalb können nur Teilchen mit einem magnetischen Moment Resonanzsignale ergeben. Die magnetischen Momente der Kerne μ_K und der Elektronen μ_{el} sind mit ihrem Eigendrehimpuls (Spin) verknüpft nach

$$\mu_K = g_K \beta_K I/\hbar = \gamma I \tag{4.4.1a}$$

bzw.

$$\mu_{el} = -g\beta S/\hbar \tag{4.4.1b}$$

g_K, g spektroskopische Aufspaltungsfaktoren (»g-Faktoren«)
β_K Kernmagneton ($5{,}050824 \cdot 10^{-27}$ J T^{-1})
β BOHRsches Magneton ($9{,}274078 \cdot 10^{-24}$ J T^{-1})
I, S Spinvektoren des Kerns bzw. Elektrons ($I = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar$; $S = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar$)
I, S Spinquantenzahlen des Kerns bzw. Elektrons
$\hbar$ $h/2\pi$
γ $g_K\beta_K/\hbar$ = gyromagnetisches Verhältnis

Eine Gruppe paramagnetischer Teilchen (Kerne oder ungepaarte Elektronen) wird als Spinsystem bezeichnet.
Spinvektor und magnetisches Moment sind bei Kernen meist parallel (Ausnahmen z. B. ^{15}N, ^{29}Si), beim Elektron antiparallel zueinander gerichtet. Der resultierende Spin der Kerne setzt sich aus den Spins der Protonen und Neutronen zusammen, er kann ganz- oder halbzahlige Werte zwischen 0 und 7 annehmen (Tab. 4.4.1).
Für Kerne mit gerader Ladungs- und Massenzahl (gg-Kerne) ist $I = 0$ und demnach $\mu_K = 0$. Solche Kerne (z. B. $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{32}_{16}S$) sind der magnetischen Resonanzspektroskopie nicht zugänglich. Die Spins der Elektronen ($S = 1/2$) werden nur in Systemen mit ungepaarten Elektronen (paramagnetische Substanzen) nicht zu Null kompensiert.
Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie sind alle Energieniveaus eines Spinsystems entartet (Abschn. 4.1.). In einem statischen Magnetfeld wird die Entartung aufgehoben, und es bilden sich unterschiedliche Niveaus aus (ZEEMAN-Effekt).
Magnetische Teilchen mit dem Spin I (bzw. S) können insgesamt $2I + 1$ (bzw. $2S + 1$) verschiedene Orientierungen zur Richtung eines statischen Magnetfeldes der Induktion B einnehmen. Diese werden durch die magnetischen Quantenzahlen m_I (bzw. m_S) bezeichnet, sie liegen zwischen $+I$ und $-I$ (bzw. $+S$ und $-S$) und unter-

Tabelle 4.4.1. Charakteristische Größen für einige Kernisotope und für das ungepaarte Elektron in der magnetischen Resonanzspektroskopie

Isotop	natürliche Häufigkeit	I	g_K	γ in $10^8\ s^{-1}\ T^{-1}$	Resonanzfrequenz (MHz) bei 2,3487 T	relative Empfindlichkeit (B_z = const.)
^1H	99,985	1/2	2,675	5,5854	100,000	1,0
^{11}B	80,42	3/2	0,853	1,7920	32,084	0,165
^{13}C	1,108	1/2	0,673	1,4043	25,144	0,0159
^{14}N	99,63	1	0,193	0,4036	7,224	0,00101
^{15}N	0,37	1/2	0,271	−0,5661	10,133	0,00104
^{19}F	100,0	1/2	2,520	5,2546	94,077	0,833
^{31}P	100,0	1/2	1,083	2,2610	40,481	0,0663
^{33}S	0,76	3/2	0,205	0,4285	7,670	0,00226
^{35}Cl	75,53	3/2	0,262	0,5473	9,798	0,00471
Elektron		$s = 1/2$	$g = 2{,}002319$		28026 bei 1 T	

scheiden sich um $\Delta m_I = \pm 1$ bzw. $\Delta m_S = \pm 1$. Die magnetischen Momente von Kernen mit $I = 1/2$ und von Elektronen können demnach zwei Richtungen im Magnetfeld einnehmen, beschrieben durch m_I (bzw. m_S) $= +1/2$ und $-1/2$. Sie entsprechen zwei verschiedenen Wechselwirkungsenergien ($E = -\mu B$) zwischen dem magnetischen Moment des Dipols μ und der Induktion B des Magnetfeldes. Wählt man die z-Achse eines Koordinatensystems als Richtung der Induktion des statischen Magnetfeldes ($|B| = B_z$), dann erfolgt die Wechselwirkung mit der z-Komponente des Spinvektors I (bzw. S), deren Betrag $m_I\hbar$ (bzw. $m_S\hbar$) ist. Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann zu

$$E = -\mu_K B_z = -g_K \beta_K m_I B_z = -\gamma m_I \hbar B_z \tag{4.4.2a}$$

für den Kern

$$E = -\mu_{el} B_z = g\beta m_S B_z \tag{4.4.2b}$$

für das Elektron.

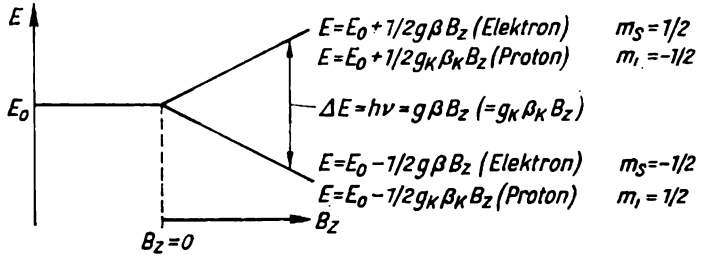


Bild 4.4.1. Aufspaltung der Energieniveaus im statischen Magnetfeld für isolierte Kerne bzw. Elektronen

Aus verschiedenen Werten für m_I bzw. m_S folgen unterschiedliche Energieniveaus (ZEEMAN-Niveaus) mit dem Abstand ΔE (Gleichung (4.4.3), Bild 4.4.1).

$$\Delta E = g_K \beta_K B_z = \gamma \hbar B_z \text{ für Kerne} \qquad (4.4.3a)$$

$$\Delta E = g \beta B_z \qquad \text{für Elektronen} \qquad (4.4.3b)$$

In einem Spinsystem, auf das ein statisches Magnetfeld wirkt, können nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus induziert werden. Als spektroskopische Auswahlregel für einen Übergang gilt Δm_I (bzw. Δm_S) $= \pm 1$, die Übergänge finden in beiden Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit statt (Absorption und induzierte Emission). Diese Übergänge werden angeregt, wenn auf das Spinsystem durch ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld der Frequenz ν genau der Energiebetrag wirkt, der nach Gleichung (4.4.3) dem Abstand der ZEEMAN-Niveaus entspricht. Es tritt Resonanz zwischen dem eingestrahlten Wechselfeld und dem Spinsystem ein.
Als Resonanzbedingung gilt

$$\Delta E = h\nu = g_K \beta_K B_z = \gamma \hbar B_z \text{ für Kerne} \qquad (4.4.4a)$$

$$\Delta E = h\nu = g \beta B_z \qquad \text{für Elektronen} \qquad (4.4.4b)$$

Die Gleichungen (4.4.4) zeigen, daß ΔE und damit auch die Resonanzfrequenz ν proportional der Induktion B_z des gewählten statischen Magnetfeldes sind. Deshalb ist die Resonanzfrequenz in der magnetischen Resonanzspektroskopie keine solche charakteristische festliegende Größe wie z. B. die Absorptionsfrequenz in der optischen Spektroskopie. (Die sich daraus für die Praxis ergebenden Konsequenzen werden im Abschnitt 4.4.2.1. (Chemische Verschiebung) behandelt.)

RELAXATIONSVORGÄNGE. In einem gegebenen Magnetfeld sind die Besetzungszahlen der möglichen Energieniveaus eines Spinsystems durch die BOLTZMANN-Verteilung gegeben [Gl. (4.1.3)]. Im thermischen Gleichgewicht ist der Besetzungsunterschied zwischen zwei benachbarten Niveaus bei den üblicherweise verwendeten Magnetfeldstärken (Tab. 4.4.1) jedoch außerordentlich gering. Beispielsweise gilt bei $B_z = 2{,}3487$ T für Protonen $N_0/N_1 = 1{,}000015$, d. h., bei 10^6 Protonen befinden sich nur ≈ 15 Kerne mehr im tieferen Energieniveau als im höheren. Da Resonanzabsorption und -emission mit gleicher Wahrscheinlichkeit stattfinden, resultiert das gemessene Absorptionssignal nur durch den sehr geringen Besetzungsüberschuß des tieferen Energieniveaus.
Beim Resonanzvorgang nimmt die Kerngruppe durch Absorption Energie aus dem eingestrahlten Wechselfeld $h\nu$ auf. Wegen des geringen Besetzungsunterschiedes käme es sehr schnell zum Ausgleich der Besetzungszahlen der Energieniveaus, und das Absorptionssignal würde verschwinden (»Sättigung« des Spinsystems: Ausmaß der Absorption = Ausmaß der induzierten Emission). Die Kerngruppe gibt jedoch während des Resonanzvorgangs Energie auch strahlungslos ab durch Energieaustausch zwischen den Spins und ihrer Umgebung, dem »Gitter«, oder auch dadurch,

daß zwei Spins gleichzeitig die Energieniveaus tauschen, wobei die Gesamtenergie des Spinsystems nicht geändert wird. Alle derartigen Vorgänge werden als Relaxationsprozesse bezeichnet, sie wirken während des Resonanzvorganges der Sättigung entgegen. In der Probe entsteht ein Gleichgewichtszustand, der zwischen Sättigung und der BOLTZMANN-Verteilung [Gl. (4.1.3)] liegt. Dadurch kann trotz Einstrahlung des Hochfrequenzfeldes ein Resonanzsignal gemessen werden. Relaxationsprozesse laufen mit bestimmten Geschwindigkeiten ab und werden durch Zeitkonstanten T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit) bzw. T_2 (Spin-Spin-Relaxationszeit) charakterisiert.

Durch die Relaxationsprozesse wird die Lebensdauer der Energiezustände der Kerne (Verweilzeit eines Spins in einem bestimmten Energieniveau) beeinflußt. Nach der HEISENBERGschen Unschärferelation [Gl. (4.1.13)] ist damit eine Unschärfe $\Delta(\Delta E)$ der Energieniveaus und eine endliche Breite des Absorptionssignals verbunden. In flüssigen oder gelösten Proben wird die Linienbreite durch T_2 bestimmt. Analog der Gleichung (4.1.13) erhält man als Signalhalbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2} = 1/(2\pi T_2)$. Durch geringe Inhomogenitäten der magnetischen Induktion (ΔB_0) im Probenbereich absorbieren auch gleichartige Kerne in der Probe bei etwas verschiedenen Resonanzfrequenzen, wodurch eine zusätzliche Linienverbreiterung entsteht. Die insgesamt gemessene Linienbreite ergibt sich deshalb zu:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{1}{T_2} + \gamma\,\Delta B_0\right) \tag{4.4.5}$$

Die Beschaffenheit der Probe wirkt sich wesentlich auf die Relaxationszeiten aus. In hochviskosen und festen Proben laufen Relaxationsprozesse schnell ab. Eine Verkürzung der Relaxationszeiten tritt auch durch suspendierte feste Partikel oder paramagnetische Stoffe in der Probe ein. In allen Fällen wird nach Gleichung (4.4.5) die Linienbreite des Signals größer, d. h. die Auflösung im Spektrum schlechter.

SIGNALINTENSITÄTEN. Die Intensität A eines Kernresonanzsignals hängt von der Besetzungsdifferenz benachbarter Energieniveaus ab ($A \sim (N_0 - N_1)$). Diese wiederum wird vom Besetzungsverhältnis bestimmt, das durch die BOLTZMANN-Verteilung [Gl. (4.1.3)] gegeben ist. Für eine bestimmte magnetische Induktion B_z muß die Besetzungsdifferenz um so größer werden, je größer die Gesamtzahl N aller Kerne bzw. ungepaarten Elektronen in der Probe ist, die zum Signal beitragen. In der magnetischen Resonanzspektroskopie ist deshalb die Signalintensität der Gesamtzahl (Konzentration) der Teilchen direkt proportional ($A \sim N$).

Änderungen aller Größen, die das Besetzungsverhältnis beeinflussen (Relaxationszeiten, Temperatur, Größe der magnetischen Induktion B_z und der Frequenz ν sowie weitere apparative Größen) wirken sich in der magnetischen Resonanzspektroskopie stark auf die Signalintensität aus. Außerdem beeinflussen Spin und g-Faktor bzw. das magnetische Moment der untersuchten Teilchen die Signalintensität. Im Spektrum werden jedoch stets nur Signale von magnetischen Teilchen (Kernisotop bzw. Elektron) registriert, die alle das gleiche magnetische Moment besitzen. Deshalb hat

das magnetische Moment in der magnetischen Resonanzspektroskopie nicht die gleiche Bedeutung für die Signalintensität wie das elektrische Dipolmoment in der optischen Spektroskopie.
Bei geeigneten experimentellen Bedingungen können alle aufgeführten Einflußgrößen auf die Intensität für die Zeit der Spektrenregistrierung konstant gehalten werden. So ergibt sich für die magnetische Resonanzspektroskopie innerhalb eines Spektrums eine einfache direkte Proportionalität zwischen Signalintensität, gemessen als Fläche unter der Absorptionskurve, und der Anzahl N der Teilchen:

$$A_{\mathrm{Int}} \sim F = \int_{-\infty}^{+\infty} A(B_z)\,\mathrm{d}B_z = kN$$

bzw. (4.4.6)

$$A_{\mathrm{Int}} \sim F = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu)\,\mathrm{d}\nu \quad = kN$$

Jedoch lassen sich in der magnetischen Resonanzspektroskopie wegen der beschriebenen Einflüsse Signalintensitäten aus verschiedenen Spektren meist nicht exakt miteinander vergleichen. Für quantitative Aussagen über die Probe werden in der Regel nur Intensitätsverhältnisse von Signalen innerhalb eines Spektrums ausgewertet.

CW-METHODEN. Resonanzsignale lassen sich experimentell auf zwei Wegen erzeugen. Entweder wird bei konstanter Frequenz ν die Induktion B_z des angelegten Magnetfeldes kontinuierlich variiert (Feldsweep) oder man ändert bei konstantem Feld die Frequenz (Frequenzsweep), wobei die Resonanzbedingung [Gl. (4.4.4)] für unterschiedlich gebundene Kerne nacheinander erfüllt wird. Die registrierten Absorptionskurven werden als Frequenzspektrum bezeichnet.

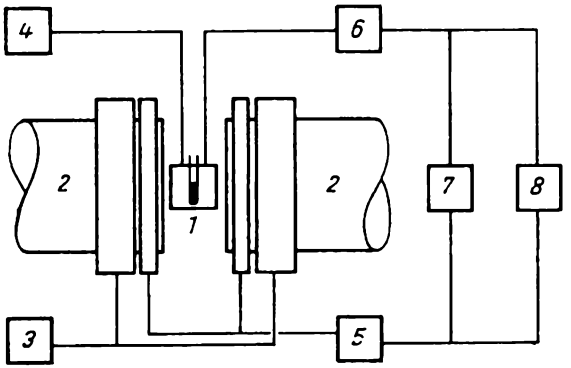


Bild 4.4.2. Prinzipieller Aufbau eines NMR-Spektrometers mit Feldsweep
1 Probe, 2 Elektromagnet, 3 stromstabilisierte Gleichspannungsquelle, 4 frequenzstabilisierter HF-Sender, 5 Sweep-Generator, 6 Empfänger, 7 Oscillograph, 8 Schreiber

In der elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopie (EPR) wird ausschließlich der erste Weg beschritten, da die Änderung der Frequenz über den hier benötigten großen Bereich technisch schwierig ist. In der paramagnetischen Kernresonanz werden beide Methoden angewendet und als cw- (contineous wave-) Technik bezeichnet. Zur einmaligen Aufzeichnung eines ^{1}H-NMR-Spektrums sind dabei z. B. 5 bis 20 Minuten nötig. Der prinzipielle Aufbau eines Spektrometers mit Feldsweep wird im Bild 4.4.2 gezeigt. In der NMR-Spektroskopie wird das Absorptionssignal selbst, in der EPR-Spektroskopie dagegen seine erste oder zweite Ableitung aufgezeichnet.

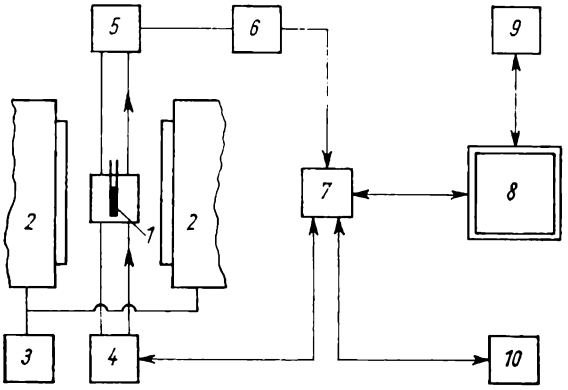


Bild 4.4.3. Prinzipieller Aufbau eines PFT-NMR-Spektrometers

1 Probe, 2 Elektromagnet, 3 stabilisierte Gleichspannungsquelle zur Magnetfelderzeugung, 4 Impulsgenerator, 5 Empfänger, 6 Filter, 7 AD-Converter, 8 Rechner, 9 Drucker, 10 Schreiber zur Spektrenregistrierung

Untersucht man Kerne mit kleiner relativer Empfindlichkeit (Tab. 4.4.1) oder Proben sehr geringer Konzentration, dann ist die Absorptionsintensität bei einmaliger Spektrenregistrierung oft so gering, daß die Signale im Rauschen verschwinden.

Die Empfindlichkeit der Resonanzanregung ist für Kerne mit gleicher Spinquantenzahl proportional μ_K^3. *Da* $\mu_{^{13}C}$ nur ungefähr ein Viertel von $\mu_{^1H}$ beträgt (Tab. 4.4.1), ist die Empfindlichkeit von ^{13}C-Kernen bei gleicher Konzentration in der Probe etwa 64mal kleiner als die der ^{1}H-Kerne. Wird noch die natürliche Häufigkeit der verglichenen Kerne betrachtet, die für ^{13}C-Kerne nur 1,1 % gegenüber 99,99 % bei ^{1}H-Kernen beträgt, so ergibt sich eine 6000mal geringere Empfindlichkeit der ^{13}C-NMR gegenüber der Protonenresonanz.

Einen Ausweg bietet die Spektrenakkumulation. Dabei werden die Spinsysteme mehrmals nacheinander angeregt, die Signalspannungen gesammelt und dann gemeinsam als Spektrum ausgeschrieben. Man erhält so bei n-maliger Anregung eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses um den Faktor $\sqrt{n}$, [Gl. (1.2.4)], da bei der Akkumulation das stochastisch verteilte Rauschen teilweise ausgemittelt wird, die Signalintensitäten sich jedoch addieren. Häufig sind z. B. zur Registrierung deutlicher

^{13}C-NMR-Spektren jedoch mehrere tausend Akkumulationen nötig. Die Registrierzeiten wachsen dann auf viele Stunden an.
Über so lange Zeit lassen sich aber die Aufnahmebedingungen nicht genügend konstant halten. Zum Nachteil des großen Zeitaufwandes kommt dadurch ein Verlust an Auflösungsvermögen hinzu.

PFT-NMR-SPEKTROSKOPIE. Zur NMR-Spektroskopie von Kernen mit kleiner relativer Empfindlichkeit und geringer natürlicher Häufigkeit (z. B. ^{13}C, ^{15}N, vgl. Tab. 4.4.1) wird die Puls-FOURIER-Transformations (PFT)-NMR-Spektroskopie angewendet. Mit dieser Technik wird bei konstantem Magnetfeld ein kurzer starker Impuls (5 bis 50 μs) entsprechender Frequenz [Gl. (4.4.4)] auf die Probe eingestrahlt

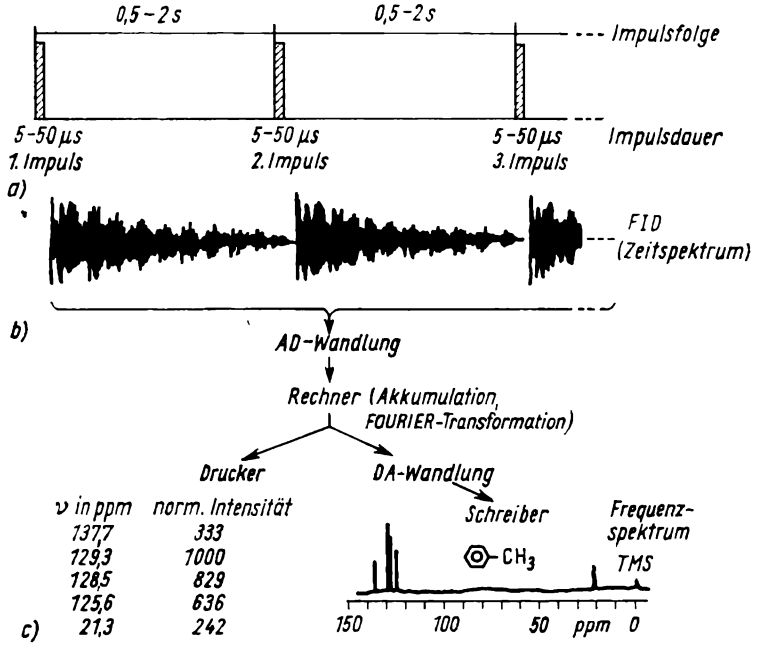


Bild 4.4.4. Prinzip der PFT-NMR-Technik

(Bild 4.4.4a). Dadurch werden gleichzeitig alle Resonanzstellen im gesamten Absorptionsbereich der untersuchten Kernart (bei ^{13}C z. B. ≈6000 Hz) angeregt. Nach Abschalten des Impulses nähert sich die Energieniveau-Besetzung der Kernspins wieder dem Gleichgewicht, wobei alle angeregten Kerne ihre charakteristischen Resonanzfrequenzen gleichzeitig abstrahlen. Diese überlagern sich. Das resultierende Interferogramm (Bild 4.4.4b) zeigt den Abfall der freien Induktion (FID = free induction decay) und stellt die zeitabhängige Änderung der Signalamplituden aller überlagerten Resonanzfrequenzen dar (time domain = Zeitspektrum). Der FID wird

vom Empfänger des Spektrometers aufgenommen und gelangt von dort nach Analog-Digitalwandlung in den Speicher eines Rechners.
Da ein FID im allgemeinen nach 0,5 bis 2 s abgeklungen ist, können in diesem Zeitabstand weitere Impulse auf die Probe eingestrahlt werden (Bild 4.4.4a). So ist es in viel kürzerer Zeit als mit der cw-Technik möglich, die für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis nötige Anzahl von Spektren zu gewinnen. Impulsdauer, -folge und -anzahl können z. B. über den Drucker in den Rechner eingegeben werden. Dieser steuert dann das PFT-NMR-Experiment (Bild 4.4.3). Die vom Spektrometer empfangenen FID (Bild 4.4.4b) werden über ein Filter und den Analog-Digital-Wandler im Rechner akkumuliert und dann durch FOURIER-Transformation in das gut auswertbare Frequenzspektrum umgeformt. Dieses kann direkt digital ausgedruckt und nach Digital-Analog-Wandlung mit einem Schreiber aufgezeichnet werden (Bild 4.4.4c). Die PFT-Technik erlaubt somit die Messung der NMR-Spektren wenig empfindlicher Kerne (^{13}C, ^{15}N usw.) mit vertretbarem Aufwand.

4.4.2. Hochauflösende kernmagnetische Resonanzspektroskopie

4.4.2.1. Molekülbau und Spektrum

MOLEKÜL UND EFFEKTIVFELD. Bei der Untersuchung von Kernen mit $\mu_K \neq 0$, die in Molekülen gebunden sind, bestimmt die Spektrometerfeldstärke H_0 nicht allein die auf die Kerne wirkende Induktion B_z [Gl. (4.4.4a)]. Gleichzeitig wirken kleine magnetische Zusatzfelder aus der molekularen Umgebung (z. B. durch Elektronen und Nachbarkerne), die sich dem Apparatefeld überlagern. Es gilt

$$B_z = \mu(H_0 + H_{DD} + H_A + H_{SS}) \tag{4.4.7}$$

B_z auf den Kern wirkende Induktion
μ Permeabilität der Probe
H_0 Apparatefeldstärke
H_{DD} durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachtes Zusatzfeld
H_A durch Elektronenabschirmung hervorgerufenes Zusatzfeld
H_{SS} Zusatzfeld durch indirekte elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung

Diese Zusatzfelder sind um Größenordnungen kleiner als H_0. In festen Proben bestimmt H_{DD} das Aussehen der Signale. Wegen der meist sehr kurzen Relaxationszeiten sind die Signale breit [Gl. (4.4.5)] und die wesentlich kleineren Einflüsse von H_A und H_{SS} werden nicht sichtbar (*Breitbandkernresonanz*). Neuerdings gelingt es durch spezielle Techniken (schnell rotierende Proben bzw. Impulsverfahren) auch an festen Proben H_A-Einflüsse zu differenzieren [1, 2].
In Flüssigkeiten und Gasen wird durch die BROWNsche Molekülbewegung der Einfluß von H_{DD} ausgemittelt. Zur Auflösung der durch H_A und H_{SS} bedingten Resonanzunterschiede ist ein sehr hohes Spektrometer-Auflösungsvermögen $\nu/\Delta\nu$ nötig (in der Protonenresonanz bei $\nu = 100$ MHz z. B. 10^8 bis 10^9). Flüssigkeiten und Gase werden durch *hochauflösende Kernresonanz* untersucht.

Durch hochauflösende NMR-Spektroskopie werden am häufigsten die Kernisotope ^{1}H, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N, ^{19}F und ^{31}P untersucht. Weitaus an der Spitze stehen heute die ^{1}H- und die ^{13}C-Resonanz, auf die im folgenden eingegangen wird. Die dabei geschilderten prinzipiellen Zusammenhänge gelten auch für andere Kerne.

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG. In hochaufgelösten NMR-Spektren flüssiger Proben führt unterschiedliche Elektronenverteilung in der Umgebung von Kernen desselben Isotops zu verschiedenen Resonanzsignalen. Das Apparatefeld H_0 induziert in der Elektronenhülle eines Moleküls kleine Zusatzfelder H_A, die dem Erregerfeld H_0 proportional, aber entgegengerichtet sind ($H_A = -\sigma H_0$). Am Ort eines betrachteten Kerns im Molekül wirkt H_A deshalb abschirmend gegenüber H_0. Man bezeichnet σ als Abschirmkonstante, sie hängt von der Elektronenverteilung und der Geometrie im Molekül ab.
Vernachlässigt man zunächst die Zusatzfelder H_{SS} [Gl. (4.4.7)], so wirkt auf den Kern die Feldstärke

$$H_z = H_0 + H_A = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) \tag{4.4.8}$$

Die Signale gleichartig magnetisch abgeschirmter Kerne fallen zusammen. Unterschiedlich abgeschirmte Kerne absorbieren bei verschiedenen Frequenzen im Spektrum [Gl. (4.4.8) und (4.4.4a)]. Die Signalanzahl liefert deshalb bereits analytische Informationen über die Struktur reiner Verbindungen.

Die Gesamtabsorption eines Kerns bzw. einer Gruppe chemisch äquivalenter Kerne im Spektrum wird als Signal bezeichnet. Dieses kann jedoch in mehrere Einzellinien aufspalten (→ indirekte elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung). Kerne mit gleicher magnetischer Abschirmung und demzufolge gleicher Signallage werden als chemisch äquivalent bezeichnet. Chemische Äquivalenz tritt dann auf, wenn die Anordnung der betrachteten Kerne ineinander überführt werden können entweder durch eine Symmetrieoperation der Punktgruppen des Moleküls (z. B. die sechs Protonen des Benzens bzw. die 4 Protonen des Methans) oder durch sehr schnelle Umorientierungsvorgänge (Rotation um Einfachbindungen oder Ringinversion), die zur Ausgangsanordnung dekkungsgleiche oder spiegelbildliche Anordnungen erzeugen (z. B. die drei Methylprotonen im Acetaldehyd, die 12 Protonen im Cyclohexan oder die neun Protonen im t-Butylchlorid).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des 1,2-Dimethoxyethan ($CH_3—O—CH_2—CH_2—O—CH_3$) zeigt z. B. nur zwei Signale. Infolge der C_{2v}-Symmetrie des Moleküls sind die Protonen der beiden CH_2- bzw. CH_3-Gruppen jeweils chemisch äquivalent und ergeben nur je ein Signal.
Die Resonanz stark abgeschirmter Kerne wird nach Gleichung (4.4.8) bei höheren Apparatefeldstärken H_0 angeregt als die der schwächer abgeschirmten Kerne. Beim Arbeiten mit Feldsweep steigt H_0 im NMR-Spektrum von links nach rechts, beim Arbeiten mit Frequenzsweep steigt ν von rechts nach links.
Der Signalabstand zweier verschieden abgeschirmter Kerne A und B im Spektrum beträgt

$$\Delta H_z = H_{z(B)} - H_{z(A)} = H_0(\sigma_B - \sigma_A) \tag{4.4.9}$$

Er ist damit außer von den Abschirmkonstanten σ_A und σ_B auch von den gewählten experimentellen Größen H_0 (bzw. ν) abhängig. Mit verschiedenen Spektrometerfeldstärken und -frequenzen würden sich unterschiedliche Signalabstände ergeben (Bild 4.4.5a und b, Frequenzskala). Dagegen ist die dimensionslose Größe

$$\sigma_B - \sigma_A = \frac{\Delta H_z}{H_0} = \delta \tag{4.4.10}$$

feld- bzw. frequenzunabhängig.

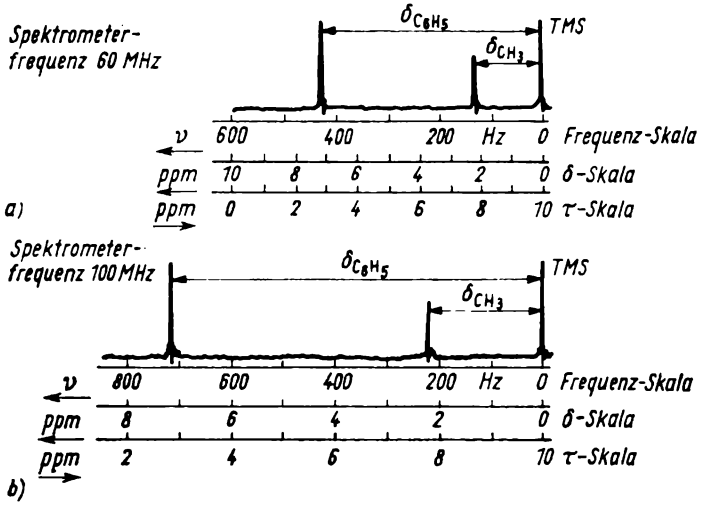


Bild 4.4.5. Verschiebung der ^{1}H-NMR-Signale des Toluens in der Frequenz-, δ- bzw. τ-Skala

In der Praxis bezieht man die Signallage der Kerne A einer Probe auf die Signallage der Kerne B einer der Probe beigemischten Standardverbindung. δ wird als *chemische Verschiebung* bezeichnet und analog Gleichung (4.4.10) durch Gleichung (4.4.11) definiert:

$$\delta_{A(Probe)} = \frac{\Delta H}{H_{Standard}} = \left(\frac{H_{Standard} - H_{Probe}}{H_{Standard}}\right)_{\nu=const.} \tag{4.4.11}$$

bzw.

$$\delta_{A(Probe)} = \frac{\Delta \nu}{\nu_{Standard}} = \left(\frac{\nu_{Probe} - \nu_{Standard}}{\nu_{Standard}}\right)_{H=const.}$$

In dieser Form ist die chemische Verschiebung eine von den Apparatebedingungen unabhängige Maßzahl für jeweils chemisch äquivalente Kerne einer Verbindung (Bild 4.4.5, δ-Skala). Für die Spektrenauswertung kommt δ die gleiche Bedeutung zu wie den charakteristischen Absorptionsfrequenzen der IR- oder UV-Spektroskopie. Da $\Delta\nu$ sehr klein ist, gibt man δ in ppm an ($\delta_{(ppm)} = (\Delta\nu/\nu_{Standard}) \cdot 10^6$).
Standardsubstanzen sollen möglichst nur chemisch äquivalente Kerne enthalten, d. h.

im Spektrum nur ein Signal ergeben. In der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie wird Tetramethylsilan (TMS) als Standard verwendet. Seinem Signal wird willkürlich der Wert $\delta = 0$ ppm zugeordnet. Gebräuchlich war früher in der Protonenresonanz auch die τ-Skala, die dem TMS den Wert $\tau = 10$ ppm zuschreibt und in Gegenrichtung verläuft (Bild 4.4.5). In älteren Arbeiten zur ^{13}C-Resonanz wurde $CS_2 = 0$ ppm als Standard verwendet. CS_2- und TMS-Skala haben ebenfalls gegenläufige Richtung (Bild 4.4.6b).

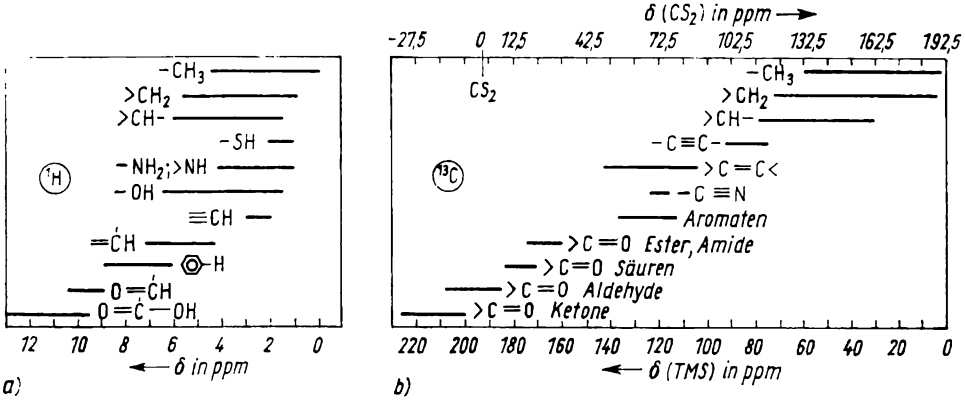


Bild 4.4.6. Chemische Verschiebungen von NMR-Signalen organischer Verbindungen

a) ^{1}H-NMR-Verschiebungen
b) ^{13}C-NMR-Verschiebungen

Da die chemischen Verschiebungen von den Abschirmkonstanten, diese aber von Elektronenverteilung und Geometrie im Molekül abhängen, lassen sich aus der Signallage Aussagen über die Struktur der untersuchten Moleküle gewinnen. Das gelingt bereits sehr einfach mit empirisch gewonnenen Verschiebungstabellen (Bild 4.4.6). Innerhalb der im Bild 4.4.6 angegebenen relativ breiten Bereiche variiert die Signallage der angegebenen Gruppen je nach Art und Aufbau des restlichen Molekülteils. Die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten werden durch Betrachtung der Abschirmeinflüsse deutlich. Die Abschirmung eines betrachteten Kerns setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

Der diamagnetische Teil wird durch Elektronenströme um den Kern selbst erzeugt. Er steigt mit wachsender Elektronendichte am Kern und führt zur Signalverschiebung nach kleineren δ-Werten.

Der paramagnetische Teil wird bei Behinderung der Elektronenbeweglichkeit um den Kern wirksam und führt zu steigenden δ-Werten der Resonanzsignale. Bei steigender Elektronegativität benachbarter Gruppen sinkt durch Abzug von Elektronen vom betrachteten Kern dessen diamagnetische Abschirmung. Gleichzeitig wird aber der paramagnetische Abschirmbeitrag am Kern größer. Durch beide Einflüsse verschiebt sich sein Signal im Spektrum zu größeren δ-Werten.

Zum Beispiel absorbieren die Protonensignale der Methylhalogenide in der Reihenfolge steigender Halogenelektronegativität (I, Br, Cl, F) bei δ = 2,15; 2,65; 3,01; bzw. 4,22 ppm. Analog treten die ^{13}C-NMR-Signale für CH_3— (I, Br, Cl) bei −20,7; 10,0; 24,9 ppm auf.
Der gleiche Einfluß wird auch in der Reihe CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 sichtbar, für deren Signale in der ^{1}H-Resonanz δ = 3,01; 5,34; 7,25 ppm und in der ^{13}C-Resonanz δ = 24,9; 54,0; 77,5 und 96,5 ppm gemessen werden.

Der dritte Abschirmbeitrag wird durch Elektronenströme in größeren Atomgruppen (meist mit π-Elektronen) aus der Molekülumgebung am betrachteten Kern wirksam.
Diese Abschirmung ist anisotrop und führt je nach der relativen molekularen Anordnung zwischen der abschirmenden Gruppe und dem betrachteten Kern zur Verschiebung seines Resonanzsignals zu größeren oder kleineren δ-Werten. Die räumlichen Bereiche um eine Atomgruppe, in denen verschiedene Verschiebungsrichtungen verursacht werden, kann man durch Anisotropiekegel andeuten (Bild 4.4.7). Signale von Kernen, die im negativen Bereich angeordnet sind, werden nach kleineren δ-Werten verschoben (und umgekehrt). Durch den Anisotropiebeitrag zur chemischen Verschiebung hängt die Signallage eines Kerns im NMR-Spektrum auch von dessen räumlicher Anordnung im Molekül ab. Chemische Verschiebungen liefern deshalb häufig detaillierte Information über den sterischen Aufbau der Moleküle (Konfiguration, Konformation).

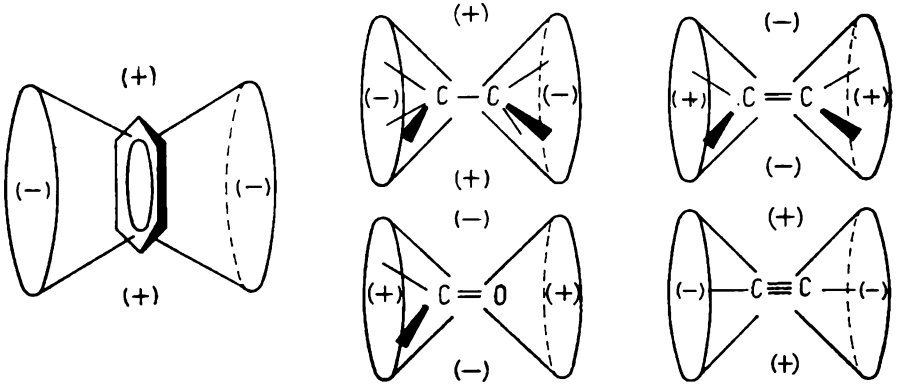


Bild 4.4.7. Anisotropiekegel für einige Atomgruppen

Diamagnetische und paramagnetische Abschirmbeiträge wirken auf ^{13}C-Signalverschiebungen wegen der höheren Elektronendichte um den ^{13}C-Kern viel stärker als auf ^{1}H-Verschiebungen. Deshalb ist der Verschiebungsbereich für ^{13}C-Resonanzsignale, der sich hauptsächlich durch verschiedene paramagnetische Abschirmbeiträge ergibt, mit etwa 250 ppm viel breiter als in der ^{1}H-Resonanz (etwa 12 ppm).
Der anisotrope Abschirmbeitrag am Kern kann bis zu ±3 ppm betragen. Da er von bestimmten Atomgruppen ausgeht, ist er konstant, unabhängig davon, welche Kernart durch Resonanzspektroskopie untersucht wird. Wegen der unterschiedlich brei-

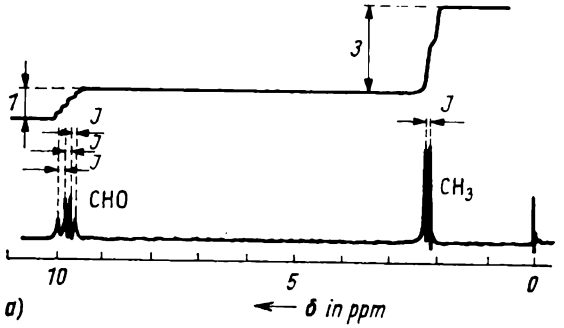
ten Verschiebungsbereiche haben Anisotropieeffekte großen Einfluß auf das ^{1}H-NMR-Spektrum. In der ^{13}C-NMR-Spektroskopie spielen sie dagegen eine geringere Rolle.

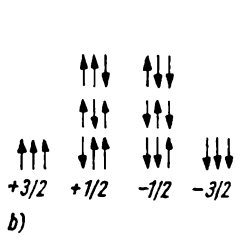
Alle drei Abschirmbeiträge können auch durch intermolekulare Einflüsse geändert werden. Besonders in der ^{1}H-Resonanz wirken sich Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem Lösungsmittel oder Assoziation zwischen den Probe-Molekülen stark auf die Abschirmung der Kerne aus und ändern die Lage einzelner Signale. Das gilt vor allem für OH- und NH-Protonensignale. Das Aussehen eines Spektrums hängt deshalb auch von der Probenkonzentration, dem verwendeten Lösungsmittel und der Probentemperatur ab. Dadurch ergibt sich aber auch die Möglichkeit durch Verfolgung der temperatur- bzw. konzentrationsabhängigen Änderung der Signallage, thermodynamische oder kinetische Aussagen über die Probe zu erhalten.

Die Auswertung von NMR-Spektren zur Strukturaufklärung läßt sich nicht nur mit detaillierten Verschiebungstabellen analog Bild 4.4.6 vornehmen. Mit der Annahme, daß benachbarte Kerne oder Gruppen stets die gleichen Abschirmbeiträge verursachen, sind aus umfangreichem Spektrenmaterial Abschirminkremente empirisch abgeleitet worden, deren Größe von der Art der Gruppe und von ihrer Anordnung zum betrachteten Kern abhängt. Durch Addition der jeweils in Frage kommenden Inkremente läßt sich der δ-Wert des betrachteten Kernsignals meist recht genau berechnen. Solche Inkrementensysteme sind in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie z. B. für aliphatische, olefinische und aromatische Verbindungen und in der ^{13}C-Resonanz für Alkane, Alkene, Alkine und Aromaten bekannt geworden [4.4.3 bis 4.4.6].

INDIREKTE ELEKTRONENGEKOPPELTE SPIN-SPIN-WECHSELWIRKUNG. Bei genügend hohem Spektrometerauflösungsvermögen werden die NMR-Signale häufig in mehrere Einzellinien aufgespalten. Ursache sind die $2I + 1$ verschiedenen Orientierungen, die die magnetischen Momente der Kerne zur Richtung des Apparatefeldes H_0 einnehmen. Dadurch entstehen am Ort benachbarter Kerne $2I + 1$ gerichtete Zusatzfelder H_{SS} [Gl. (4.4.7)], die sich ebenfalls dem Apparatefeld H_0 überlagern. Die Wirkung der Zusatzfelder H_{SS} wird über die Elektronen in den Bindungen zwischen benachbarten Kernen vermittelt (indirekte elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung, kurz: Spin-Spin-Kopplung) und führt zur Aufspaltung der Signale. Die Größe der Kopplungsaufspaltung wird als Abstand zwischen zwei benachbarten Linien einer Aufspaltung gemessen. Im Gegensatz zur chemischen Verschiebung ist sie unabhängig von der Stärke des Apparatefeldes H_0, hängt aber von der Art der koppelnden Kerne, von Art und Anzahl der zwischen diesen liegenden Bindungen und bei behinderter Rotation um die Bindungen auch vom Diederwinkel zwischen den Bindungen ab. Deshalb ist die Größe der Kopplungsaufspaltung charakteristisch für eine bestimmte Molekülgruppierung und wird durch die Kopplungskonstante J (in Hz) angegeben. J kann aus den Signalen beider Kopplungspartner entnommen werden (Bild 4.4.8 a). Typische Bereiche von Werten für Kopplungskonstanten sind für die Kopplungen zwischen Protonen ($J_{^1H,^1H}$) bzw. zwischen Protonen und Kohlenstoff ($^1J_{^{13}C,^1H}$) in Tabelle 4.4.2 zusammengestellt. Kopplungen können über mehrere

Bindungen hinweg erfolgen. Die Kopplungskonstante wird kleiner mit steigender Anzahl von Bindungen zwischen den Partnern. Da $^1H^1H$-Kopplungen mindestens über zwei Bindungen erfolgen, sind sie kleiner als $^1H^{13}C$-Kopplungen über eine Bindung. $^1H^1H$-Kopplungen über mehr als drei Einfachbindungen werden meist nicht mehr beobachtet. Dagegen sind Kopplungen über maximal neun Bindungen mit π-Anteilen noch nachweisbar. Kopplungen zwischen ^1H und schweren Kernen sind größer als $^1H^1H$-Kopplungen. Außerdem hängt die Kopplungskonstante stark von der konfigurativen (z. B. cis, trans, o, m, p) bzw. konformativen Anordnung (z. B. aa, ae, ee) der beteiligten Kerne ab. Alle aufgeführten Zusammenhänge gestatten z. T. detaillierte Strukturaussagen aus Kopplungskonstanten.





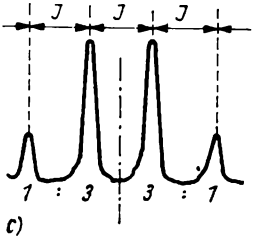


Bild 4.4.8.
a) ^1H-NMR-Spektrum des Acetaldehyds mit Integralstufenkurve
b) Spineinstellungskombinationen der drei Protonen einer CH_3-Gruppe
c) registriertes Signal der —CHO-Gruppe

Meist koppeln mehr als zwei Kerne gleichzeitig miteinander. Bei n Kopplungspartnern spaltet das Signal eines betrachteten Kerns (bzw. einer Gruppe chemische äquivalenter Kerne) in

$$M = 2nI + 1 \qquad (4.4.12)$$

Einzellinien auf. Die Multiplizität M kann somit als weitere Strukturinformation Aussagen über die Anzahl n der koppelnden Nachbarkerne liefern.

Chemisch äquivalente Kerne, die aus Symmetriegründen oder wegen schneller Umorientierungen die gleiche Kopplungskonstante zu jedem anderen Kern des Moleküls besitzen, werden als magnetisch äquivalent bezeichnet. So sind z. B. die drei Protonen der CH_3-Gruppe bzw. die 2 Protonen der CH_2-Gruppe im Ethanol nicht nur chemisch, sondern auch magnetisch äquivalent. Dagegen sind die

Tabelle 4.4.2. Werte von Kopplungskonstanten

Gruppierung	$J_{^1H^1H}$ in Hz
	5 ... 30
	2 ... 8
	0
 cis trans	6 ... 12 10 ... 18
	0 ... 4
	0,5 ... 2
	2 ... 3
 ax.-ax. ax.-eq. eq.-eq.	9,5 ... 12 3,5 ... 4,5 2 ... 3
 ortho meta para	6 ... 10 1 ... 3 0 ... 1

Gruppierung	$J_{^{13}C^1H}$ in Hz
	125 ... 190
	155 ... 200
	150 ... 180
	248 ... 253
	170 ... 270
	1 ... 8

Gruppierung	$J_{^1H^{19}F(^{31}P)}$ in Hz
	40 ... 60
	7 ... 13
 cis trans	3 ... 20 10 ... 40
	15 ... 30

beiden chemisch äquivalenten Protonen des Furans in 3- und 4-Stellung magnetisch nicht äquivalent, da sie zu Protonen in 2- bzw. 5-Stellung unterschiedliche Kopplungskonstanten haben.

Wenn gleichzeitig mehrere Sätze von Kernen (n_1, n_2 ...) mit verschiedenen Kernspinquantenzahlen (I_1, I_2 ...) oder mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten (magnetisch nicht äquivalente Kerne) zur Aufspaltung des betrachteten Signals führen, gilt für die Aufspaltung

$$M = (2n_1I_1 + 1)(2n_2I_2 + 1)\ldots \qquad (4.4.13)$$

Kopplungen zwischen magnetisch äquivalenten Kernen ergeben keine Signalaufspaltung.

Die relativen Intensitäten der Linien eines Multipletts sind bei Kopplungen zwischen Kernen mit $I = 1/2$ den Koeffizienten der Binominalreihe $(a + b)^n$ proportional.

Die Multiplizitätsregeln [Gl. (4.4.12) und (4.4.13)] und die Aussagen über die relativen Intensitäten der Linien innerhalb eines Multipletts gelten nur für den einfachen Fall des Spektrums 1. Ordnung, in dem die Differenz $\Delta_{AX} = \nu_0(\delta_A - \delta_X)$ zwischen den chemischen Verschiebungen für die Signale der koppelnden Kerne A und X (in Hz angegeben) wesentlich größer als die Kopplungskonstante J_{AX} ist ($|\Delta_{AX}| > 10|J_{AX}|$). Außerdem müssen miteinander koppelnde chemisch äquivalente Sätze von Kernen auch magnetisch äquivalent sein. Im anderen Fall kann der Habitus der Multipletts wesentlich vom Spektrentyp 1. Ordnung abweichen.

Als Beispiel zeigt Bild 4.4.8a die Spin-Spin-Kopplungsaufspaltung der ^{1}H-NMR-Signale des Acetaldehyds. Die drei magnetisch äquivalenten Protonen der CH_3-Gruppe verursachen $M = 2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1 = 4$ verschiedene Zusatzfelder. Sie ergeben sich bei Berücksichtigung aller Spineinstellungskombinationen und ihrer Entartung für die drei Protonen (Bild 4.4.8b). Das Signal des benachbarten Aldehydprotons spaltet deshalb in vier Linien mit gleichem Abstand (J = 2,4 Hz) und dem Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 3 : 1 auf (Bild 4.4.8c). Das Signal der CH_3-Gruppe wird wegen der zwei Spineinstellungsmöglichkeiten des Aldehydprotons in ein Dublett im Intensitätsverhältnis 1 : 1 und dem gleichen Abstand (J = 2,4 Hz) aufgespalten (Bild 4.4.8a).

Komplizierte Multipletts, die durch gleichzeitige Kopplung mit mehreren Partnern entstehen, lassen sich durch Doppelresonanz-Experimente vereinfachen. Strahlt man beim Resonanzexperiment zusätzlich die Resonanzfrequenz eines der koppelnden Kerne sehr stark ein, dann werden seine Energieniveaus gesättigt (Abschn. 4.4.1., Relaxationsvorgänge).

Heteronucleare Doppelresonanzexperimente sind in der ^{13}C-Resonanz besonders wichtig. Die Werte für $J_{^{13}C^1H}$ liegen bei einer Arbeitsfeldstärke von $\approx$25 MHz in der Größenordnung der ^{13}C-chemischen Verschiebungen (Tab. 4.4.2, Bild 4.4.6). Dadurch überlappen die einzelnen Multipletts teilweise und die Spektrenauswertung wird schwierig (Bild 4.4.9a). Strahlt man jedoch neben der ^{13}C-Resonanzfrequenz eine zweite mit 1 bis 2 kHz modulierte Frequenz mit hoher Intensität im Protonenresonanzgebiet ein, dann werden alle ^{13}C–^{1}H-Kopplungen gelöscht (Protonen-Rauschentkopplung) und im ^{13}C-NMR-Spektrum treten ausschließlich Singuletts auf, in denen die gesamte Intensität des Multipletts vereint ist (Bild 4.4.9b). Dadurch wird gleichzeitig eine Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses erreicht. Bei der Protonen-Rauschentkopplung wird durch intramolekulare Dipol-Dipol-Relaxation auch die Besetzung der Energieniveaus des am »gesättigten« ^{1}H-Kern unmittelbar gebundenen ^{13}C-Kerns geändert und die Übergangswahrscheinlichkeit erhöht. Dieser *Kern*-OVERHAUSER-*Effekt* (NOE) führt zu einer weiteren Intensitätserhöhung der ^{13}C-Signale um den Faktor 2 bis 3. Wegen dieser mehrfachen Vorteile werden in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie fast ausschließlich protonen-rauschentkoppelte Spektren registriert. Strahlt man die Protonen-Entkopplungsfrequenz ohne Modulation einige 100 Hz neben dem Protonenresonanzbereich ein, dann bleibt die C-H-Kopplung über eine Bindung sichtbar, jedoch mit reduzierter Kopplungskonstante J (Bild 4.4.9c). Diese Methode wird als off-Resonanz-Entkopplung bezeichnet. Die Information der Multiplizität [Gl. (4.4.12)] bleibt erhalten. Die Multipletts überlappen jedoch nicht

mehr, so daß sich die Signale leicht den CH_3-, CH_2 und CH-Gruppen im Molekül zuordnen lassen. Die Intensitätssteigerung durch den *Kern*-OVERHAUSER-*Effekt* bleibt erhalten.

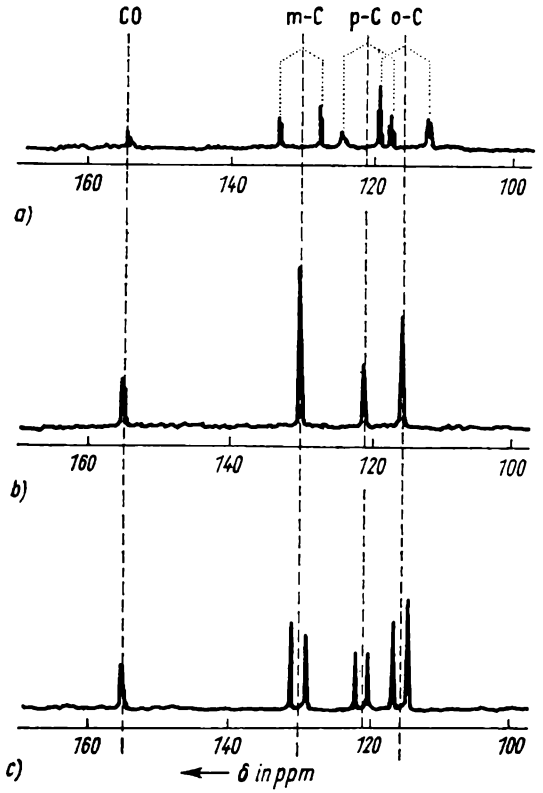


Bild 4.4.9. ^{13}C-NMR-Spektrum des Phenols
a) nicht entkoppelt
b) ^{1}H-rauschentkoppelt
c) ^{1}H-off-resonanzentkoppelt

SIGNALINTENSITÄTEN. Zur Intensitätsbestimmung werden die Signalflächen vom Spektrometer integriert und als Integralstufenkurve ins Spektrum eingezeichnet (Bild 4.4.8a). Die Stufenhöhen S sind den Signalintensitäten proportional und damit nach Gleichung (4.4.6) der Anzahl der chemisch äquivalenten Kerne, die das Signal verursachen. Bei der Bestimmung der Stufenhöhen muß die Spin-Spin-Kopplung beachtet werden, damit alle zu einem Signal gehörenden Multiplettlinien gemeinsam erfaßt werden. Im Spektrum reiner Verbindungen gibt das Intensitätsverhältnis der Signale das Mengenverhältnis unterschiedlich gebundener Kerne innerhalb des Moleküls an (Gl. (4.4.14) mit $x_1 = x_2 = \ldots x_n = 1$). Deshalb lassen sich aus dem Intensitätsverhältnis Strukturaussagen gewinnen:

$$S_1 : S_2 : \ldots : S_n = m_1x_1 : m_2x_2 : \ldots : m_nx_n \qquad (4.4.14)$$

$S_1 \ldots S_n$ Intensitäten der Signale 1 bis n

$m_1 \ldots m_n$ Anzahl äquivalent gebundener Kerne im Molekül (bzw. in der Schlüsselsignalgruppe), die das jeweilige Signal verursachen

$x_1 \ldots x_2$ Molenbruch der Gemischbestandteile 1 bis n, die die Schlüsselsignale 1 bis n verursachen

Die drei ^{1}H-NMR-Signale des 2,2-Dimethyl-3-iod-butans zeigen z. B. ein Intensitätsverhältnis von 9 : 3 : 1, die drei Signale des Isomeren 2,3-Dimethyl-2-iod-butans dagegen ein Verhältnis von 6 : 6 : 1.

Bei der Untersuchung von qualitativ bekannten Substanzgemischen lassen sich quantitative Analysen durchführen, falls für jeden Gemischbestandteil ein deutlich isoliertes Schlüsselsignal vorhanden ist. Das Verhältnis der Molzahlen läßt sich dann ebenfalls nach Gleichung (4.4.14) ermitteln, da die Werte $m_1 \ldots m_n$ für die Schlüsselsignale bekannt sind.

Die direkte Proportionalität zwischen den Intensitäten der Schlüsselsignale und den Molzahlen gestatten quantitative Analysen anhand eines einzigen NMR-Spektrums des Gemisches. Die experimentelle Eichung wie in der optischen Spektroskopie entfällt.

Im Gegensatz zu ^{1}H-NMR-Spektren gilt Gleichung (4.4.14) für die rauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren nicht. Die Intensitätserhöhung durch den NOE ist für die einzelnen C-Atome im Molekül meist verschieden, da der NOE hauptsächlich mit dem Abstand zwischen ^{13}C- und ^{1}H-Kern nach $1/r_{CH}^6$ abnimmt und deshalb z. B. bei quartärnären C-Atomen oft nicht auftritt. Außerdem wirken sich unterschiedliche Relaxationszeiten der einzelnen C-Atome im Molekül auf deren Signalintensität aus (Bild 4.4.9b, vgl. die Signale der o-C- und m-C-Atome). Mit speziellen Aufnahmetechniken [4.4.7] lassen sich jedoch die Bedingungen von Gleichung (4.4.14) annähernd erfüllen und die Signalintensitäten quantitativ auswerten.

4.4.2.2. Spin-Gitter-Relaxationsmessungen

In echten Lösungen wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 vor allem durch Relaxationsprozesse innerhalb des Probenmoleküls bestimmt. Durch Molekülbewegungen, die durch die Korrelationszeit τ_c charakterisiert werden können, fluktuieren die lokalen Magnetfelder, die von einem Kern oder einer Molekülgruppe ausgehend auf benachbarte Kerne wirken und beeinflussen deren Relaxationszeiten.

Im Bild 4.4.10 ist der Zusammenhang zwischen Relaxationszeit T_1 und Korrelationszeit τ_c dargestellt. T_1 setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Sie werden verursacht durch Dipol-Dipol-Relaxation zwischen den magnetischen Momenten benachbarter Kerne im Molekül, durch Spin-Rotations-Relaxation, die besonders in sehr kleinen Molekülen und frei rotierenden Molekülgruppen auftritt und durch Relaxation infolge der chemischen Verschiebungsanisotropie.

Unter bestimmten Voraussetzungen dominieren einzelne Anteile oder können mit speziellen Meßverfahren voneinander getrennt werden.

Aus T_1-Messungen lassen sich dann z. B. Aussagen gewinnen über innere Rotation

von Molekülgruppen oder Segmentbewegungen in großen bzw. assoziierten Molekülen.
Da molekulare Bewegungsvorgänge von der Molekülstruktur abhängen, lassen sich aus T_1-Messungen auch Strukturinformationen gewinnen. Durch Anwendung spezieller Impulsfolgen gelingt es z. B. in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie, die Relaxationszeiten für einzelne C-Atome innerhalb des Moleküls nebeneinander zu bestimmen, wodurch vielfach die Zuordnung der Signale zu einzelnen Molekülgruppen erleichtert wird.

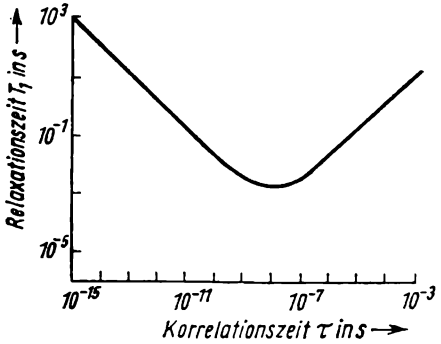


Bild 4.4.10. Beziehung zwischen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der effektiven Korrelationszeit τ_c der molekularen Rotationsbewegung

Relaxationszeiten sind heute durch Anwendung der Impulstechnik relativ leicht zugänglich, ihr Aussagenbereich ist sehr breit. Für eine genaue Erörterung der Meßtechnik und der Interpretation der Werte muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden [4.4.8].

4.4.2.3. Probenpräparation

Die flüssigen oder gelösten Proben werden in zylinderförmige Glasröhrchen gefüllt. Suspendierte feste Partikel verschlechtern das Auflösungsvermögen (Abschn. 4.4.1., Relaxationsvorgänge).

In der ^{13}C-Resonanz mit ^{1}H-Rauschentkopplung gelingt es verschiedentlich, auch von halbfesten Proben mit hoher innerer Beweglichkeit hochaufgelöste Spektren zu erhalten. Durch die geringe natürliche Häufigkeit der ^{13}C-Kerne (Tab. 4.4.1) tritt der signalverbreiternde Einfluß der direkten ^{13}C-^{13}C-Dipol-Dipol-Wechselwirkung [H_{DD}, Gl. (4.4.7)] praktisch nicht auf.

Das Probenvolumen beträgt für die Protonenresonanz 0,5 bis 1,5 cm^3 bei einem Probenröhrchendurchmesser von 5 bis 10 mm. Die Probenkonzentration wird meist zwischen 0,5 und 1 molar gewählt. Wegen der wesentlich geringeren Empfindlichkeit verwendet man in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie größere Probenvolumina (1 bis 3 cm^3) und Probenröhrchendurchmesser (8 bis 15 mm). Um die Zahl der nötigen Akkumulationen und damit den Zeitbedarf für die Spektrenregistrierung möglichst

klein zu halten, wird auch die Probenkonzentration oft höher gewählt als in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie.
Für die ^{1}H-Resonanz werden möglichst protonenfreie oder perdeuterierte Lösungsmittel verwendet (z. B. CCl_4, CS_2, $CDCl_3$, C_6D_6 usw.), die selbst kein Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum ergeben. In der ^{13}C-Resonanz werden praktisch ausschließlich deuterierte Lösungsmittel eingesetzt. Durch den Einfluß der ^{2}D-Kerne wird die Relaxationszeit T_1 für benachbarte ^{13}C-Kerne verlängert, und es entstehen sehr kleine ^{13}C-Lösungsmittelsignale im Spektrum, die seine Auswertung nicht erschweren. Das ^{2}D-Signal selbst wird meist gleichzeitig zur Stabilisierung des Apparatefeldes H_0 verwendet. Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist besonders für die ^{1}H-Resonanz zu beachten, daß es die Signallage im Spektrum beeinflussen kann (s. S. 297).
TMS wird der Probe meist als »innerer« Standard beigemischt. Ist das nicht möglich, dann wird eine mit TMS gefüllte Kapillare als »äußerer« Standard in das Probenröhrchen zentrisch eingeführt. In diesem Falle müssen dann Suszeptibilitätskorrekturen an den gemessenen chemischen Verschiebungen vorgenommen werden [4.4.10].

4.4.2.4. Anwendungen

Einem hochaufgelösten NMR-Spektrum können insgesamt fünf Spektrenparameter entnommen werden (Anzahl, chemische Verschiebungen δ, Multiplizität M und Intensität F der Signale sowie die Kopplungskonstanten J). Nimmt man noch Relaxationszeitmessungen hinzu, so liefern NMR-Messungen aus insgesamt sechs Parametern Informationen über die Probe. Bei der Lösung chemischer Probleme nehmen Strukturuntersuchungen nach wie vor die erste Stelle ein. Deshalb wird im folgenden vor allem darauf eingegangen.
Die Empfindlichkeit der Spektren auf feinste Strukturunterschiede und die kleine Halbwertsbreite der Signale gestatten auch geringste Strukturunterschiede der Proben aufzudecken (z. B. Analyse von Isomeren oder Konformeren). Bei Strukturuntersuchungen ist es oft nicht nötig, das gesamte NMR-Spektrum zu interpretieren. Zur Unterscheidung zwischen wenigen möglichen Strukturen genügt häufig die Bestimmung einer einzigen charakteristischen Kopplungskonstante, die Identifizierung einer Signalmultiplizität oder einer typischen chemischen Verschiebung eines Signals zur Festlegung der gesuchten Konstitution, Konfiguration oder Konformation (Strukturentscheid).
Mit der Entwicklung der PFT-NMR-Spektroskopie zur Routinemethode sind in neuester Zeit auch detaillierte Strukturuntersuchungen sehr komplizierter Moleküle z. B. aus dem Bereich der Biochemie (Kohlehydrate, Terpene, Steroide, Proteine, Peptide u. a.) möglich geworden. Auf diesem Gebiete hat die ^{13}C- gegenüber der ^{1}H-NMR-Spektroskopie Vorteile. Da der Verschiebungsbereich von ^{13}C-NMR-Signalen mit etwa 6000 Hz gegenüber dem der ^{1}H-Signale mit etwa 1000 Hz viel größer ist, die Signalhalbwertsbreiten aber vergleichbar sind, und außerdem durch die

^{1}H-Rauschentkopplung in ^{13}C-Spektren keine sich überlappenden Signalmultipletts auftreten, haben ^{13}C-NMR-Spektren ein größeres relatives Strukturauflösungsvermögen (Spektrenbreite [Hz]/Signalhalbwertsbreite [Hz]) als ^{1}H-Spektren (Bild 4.4.11). Durch ^{1}H-Rauschentkopplung wird auch die Signalverbreiterung durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung weitgehend aufgehoben. Deshalb lassen sich auch von halbfesten Proben mit hoher innerer Beweglichkeit wie z. B. von gequollenen technischen Hochpolymeren hochaufgelöste Spektren mit schmalen Signalen gewinnen.

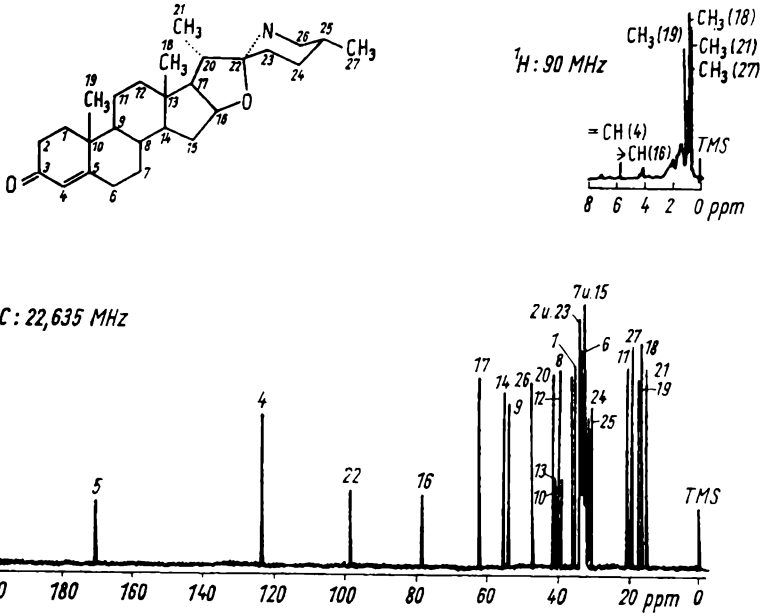


Bild 4.4.11. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum des Δ^4-3-keto-Solasodins

Die PFT-NMR-Technik gestattet außerdem durch die vorteilhaften Akkumulationsmöglichkeiten sowohl in der ^{1}H- als auch in der ^{13}C-Resonanz die Registrierung von auswertbaren Spektren kleinster Substanzmengen z. B. aus biologischen Präparaten.

Bei der Untersuchung von Substanzgemischen lassen sich die Spezies häufig anhand charakteristischer Schlüsselsignale nicht nur qualitativ, sondern über das Verhältnis der Intensitäten der Schlüsselsignale (sofern diese isoliert auftreten) sogar quantitativ aus einem einzigen Spektrum nebeneinander bestimmen.

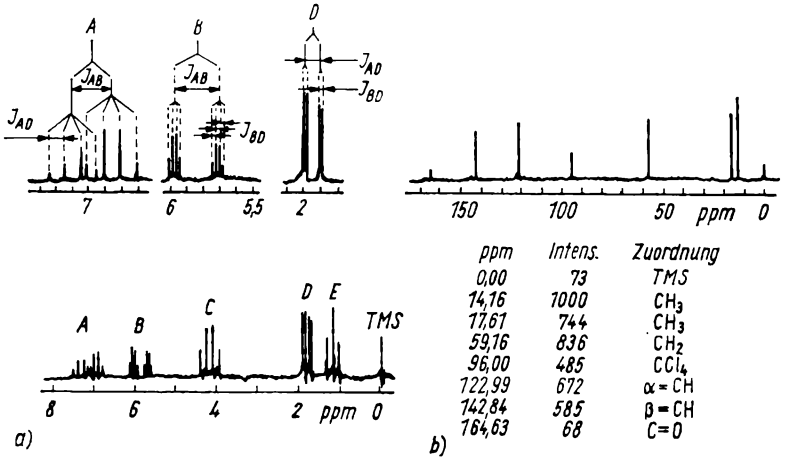
Da sich Änderungen der Elektronendichteverteilung in den Molekülen auf die Abschirmung der einzelnen Atomkerne und damit auf ihre Signallage auswirken, liefern NMR-Spektren auch Informationen über Assoziations- und Wechselwirkungsvorgänge zwischen den Molekülen der Probe.

Aus Untersuchungen von Konzentrations- und Temperatureinflüssen auf NMR-Spektren lassen sich thermodynamische und kinetische Daten über die Probe gewinnen. Tabelle 4.4.3 gibt Beispiele für einige Anwendungsgebiete der hochauflösenden NMR-Spektroskopie [4.4.32, 4.4.33].

Tabelle 4.4.3. Einige Anwendungen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie

Information über	Anwendungsgebiet	Substanzklasse	Meßgröße	Literatur (Beispiele)
allgemein	Theorie, Prinzip, Meßtechnik, Anwendung, Übersicht und Einführung		δ, J, Int., M Signalzahl T_1, T_2	[4.4.9] bis [4.4.19] [4.4.9] [4.4.14]
allgemein	H		δ, J, Int., M Signalzahl T_1, T_2	[4.4.12] [4.4.13] [4.4.15]
allgemein	^{13}C		δ, J, Int., M Signalzahl T_1, T_2	[4.4.17] [4.4.18] [4.4.20]
Strukturanalyse	Konstitution, Konfiguration, Konformation	monomere organische Verbindungen	δ, J, Int., M Signalzahl T_1, T_2	[4.4.9] [4.4.10] [4.4.13] [4.1.4] [4.4.16] [4.4.18]
	stereospezifische Formen, Sequenzanalyse	polymere organische Verbindungen	δ, J, Int., M Signalzahl T_1, T_2	[4.4.11] [4.4.31]
Assoziationsvorgänge CT-Komplexe, Medien-Effekte	Ionen-Solvatation-Hydratation, Koordination, Reorientierungskorrelation	wäßrige Elektrolyt-Lösungen	δ, T_1	[4.4.21]
	Lösungsmittel-Effekte und Shift-Reagenzien	Lösungen organischer Verbindungen	δ, Signalzahl, J	[4.4.22] [4.4.23] [4.4.27]
thermodynamische Daten	Aktivierungsenergie, Enthalpie, Entropie		Temperaturabhängigkeit von δ, Int.	[4.4.29] [4.4.30]
kinetische Daten	Reaktions-, Konformationskinetik		Zeitabhängigkeit von δ, Int.	[4.4.28]
quantitative Analyse	Gemischzusammensetzung, Isomerenzusammensetzung	organische Substanzgemische, technische Produkte	Int.	[4.4.9] [4.4.24] bis [4.4.26]

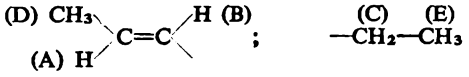
Beispiel zur Strukturaufklärung. Bild 4.4.12 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum (a) und das ^{1}H-rauschentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum (b) einer Verbindung, die in CCl_4 gelöst ist.
Die fünf Signale im Spektrum (a) stehen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2 : 3 : 3 und zeigen fünf protonentragende Gruppen an. Das Triplett *E* und das Quadruplett *C* haben die gleiche Kopplungskonstante. Signalmultiplizität und das Intensitätsverhältnis 3 : 2 weisen auf eine Ethylgruppe hin, die an kein protonentragendes Atom gebunden ist. Die beiden Multipletts *A* und *B* mit der relativen Intensität 1 liegen im Verschiebungsbereich für olefinische Protonen (Bild 4.4.6a). Aus Signal B lassen sich sofort zwei Kopplungsaufspaltungen mit $J \approx 16$ Hz bzw. $J \approx 1{,}5$ Hz ablesen. Die größere Aufspaltung zum Dublett wird durch Kopplung mit dem 2. Olefinproton (Signal A) verursacht und gibt nach Tabelle 4.4.2 die trans-Anordnung zwischen den beiden Olefinprotonen an. Die kleinere Aufspaltung jeder Linie des Dubletts zum Quadruplett zeigt die Kopplung mit einer CH_3-Gruppe an, deren H-Kerne vier Bindungen vom Proton B entfernt sind (Tab. 4.4.2). Das Signal dieser CH_3-Gruppe muß deshalb die gleiche Aufspaltung zum Dublett mit $J \approx 1{,}5$ Hz zeigen (Signal D). Die größere Aufspaltung zum Dublett mit $J \approx 7$ Hz zeigt die Nachbarschaft des 2. Olefinprotons zu dieser CH_3-Gruppe an.



ppm	Intens.	Zuordnung
0,00	73	TMS
14,16	1000	CH_3
17,61	744	CH_3
59,16	836	CH_2
96,00	485	CCl_4
122,99	672	α = CH
142,84	585	β = CH
164,63	68	C=O

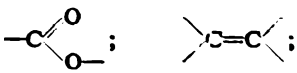
Bild 4.4.12. Kernresonanzspektren zum Strukturaufklärungsbeispiel
a) ^{1}H-NMR (60 MHz)
b) ^{13}C-NMR (25,15 MHz)

Dadurch, daß jede Kopplungskonstante aus den Signalen beider Kopplungspartner ablesbar ist, wird die Signalzuordnung abgesichert.
Aus dem ^{1}H-Spektrum folgen zusammenfassend die Gruppen und Anordnungen:



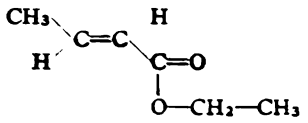
Das ^{13}C-NMR-Spektrum (b) zeigt die Signale von 7 C-Atomen. Davon wird das Signal bei 96 ppm vom Lösungsmittel CCl_4 verursacht. Die zu bestimmende Verbindung enthält demnach 6 C-Atome. Das Signal bei 164,6 ppm kann sofort einer Ester-C=O-Gruppe zugeordnet werden (Bild 4.4.6b). Seine geringe Intensität wird durch das Fehlen von direkt gebundenen H-Atomen an diesem C-Atom erklärt (kein NOE). Die Signale bei 123 ppm und 142,8 ppm werden von olefinischen C-Atomen, die bei 14,3 ppm, 17,6 ppm und 59,2 ppm von aliphatischen C-Atomen verursacht. Ihre genauere Zuordnung ist nach Bild 4.4.6b nicht möglich, kann jedoch mit detaillierterem Vergleichsmaterial

erreicht werden. Das ^{13}C-Spektrum liefert zusammenfassend die Gruppierungen



Insgesamt ergeben die Informationen aus beiden Spektren die Verbindung

Crotonsäureethylester



4.4.3. Elektronenresonanzspektroskopie

Die Elektronenresonanz (EPR) kann bei Substanzen beobachtet werden, die ungepaarte Elektronen besitzen. Es sind dies:

a) Atome oder Ionen mit nichtaufgefüllten inneren Elektronenschalen (z. B. die Ionen der Übergangselemente),
b) Atome und Moleküle mit ungerader Elektronenzahl (z. B. H, N, NO, NO_2),
c) freie Radikale mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen,
d) Metalle, Halbleiter,
e) Störstellen in Festkörpern.

Es können Substanzen aller Aggregatzustände untersucht werden. Neue Methoden der Radikalerzeugung und der Stabilisierung von Radikalen haben die Anwendungsmöglichkeiten der EPR wesentlich erweitert.

4.4.3.1. Spektrum und Molekülbau

DER g-FAKTOR. Die Lage eines EPR-Signals ist nach Gleichung (4.4.15) gegeben durch

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_z} \tag{4.4.15}$$

Für ein bestimmtes Verhältnis von Resonanzfrequenz ν und magnetischer Induktion B_z ist somit die Signalposition durch den »g-Faktor« eindeutig festgelegt. Für paramagnetische Atome oder Moleküle in der Gasphase kann er exakt berechnet werden, wenn RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung (Abschn. 4.2.1.1.) vorliegt, es ist dann

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{4.4.16}$$

Für das freie Elektron erfolgt die Resonanzabsorption nach Gleichung (4.4.16) bei $g = 2{,}00$.

Ungepaarte Elektronen besitzen neben dem Spin- auch einen Bahndrehimpuls, d. h., es sind *p*-, *d*- oder *f*-Elektronen. Infolge der Spin-Bahn-Kopplung unterliegen die magnetischen Momente dieser Elektronen der Wirkung der elektrischen Felder ihrer diamagnetischen Umgebung, die allgemein als Kristallfelder bezeichnet werden. Die Spin-Bahn-Kopplung vermittelt somit die Wechselwirkung der elektrischen Kristallfelder mit den magnetischen Momenten der ungepaarten Elektronen. Nicht nur Stärke, sondern auch Symmetrie der Kristallfelder widerspiegeln sich im *g*-Faktor. In Kristallen von nichtkubischer Symmetrie ist die Stärke dieser Wechselwirkung anisotrop. Demzufolge tritt in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld Resonanz bei verschiedenen Werten von B_z auf. In polykristallinen Proben sind die Kristallite im Mittel beliebig zu B_z orientiert. Man beobachtet ein asymmetrisches Spektrum, weil sich die Spektren aller Kristallite überlagern. In Lösungen mitteln sich die Anisotropieeffekte durch die BROWNsche Bewegung heraus. Dadurch ist der *g*-Faktor isotrop und die Spektren werden symmetrisch. Der *g*-Faktor ist eine substanzspezifische Größe [4.4.32] ähnlich der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie (Abschn. 4.4.2.). Infolge der Spin-Bahn-Kopplung des ungepaarten Elektrons besteht für *g* eine starke Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle bzw. Atome und von ihrer Umgebung.
Ebenfalls können unterschiedliche Substituenten oder unterschiedliche Heteroatome im Molekül den *g*-Faktor in typischer Weise beeinflussen (Tab. 4.4.4). Die Messung des *g*-Faktors liefert somit Strukturinformationen.

Tabelle 4.4.4. *g*-Faktoren einiger halogenierter 1,4-Benzosemichinone [4.4.38]

Radikal	*g*-Faktor
1,4-Benzosemichinon	2,00468
Tetrafluor-1,4-Benzosemichinon	2,0048
Tetrachlor-1,4-Benzosemichinon	2,00568
Tetrabrom-1,4-Benzosemichinon	2,00875
Tetraiod-1,4-Benzosemichinon	2,01217

Die Messung des *g*-Faktors einer symmetrischen Einzellinie erfolgt an der Stelle des Spektrums, an der die Absorptionskurve ihr Maximum besitzt bzw. deren erste Ableitung durch Null geht (Bild 4.4.13). Man erhält dann den *g*-Faktor durch Messung der Resonanzfrequenz und der magnetischen Induktion an dieser Stelle [Gl. (4.4.15)]. Einfacher ist eine Relativmessung gegen eine Substanz mit bekanntem *g*-Faktor. Als Vergleichsubstanz dienen häufig die stabilen Radikale Diphenylpikrylhydrazyl (DPPH) mit $g = 2{,}0036 \pm 0{,}0002$ oder Kaliumperoxylamindisulfonat (FREMYsches Salz) mit $g = 2{,}00559 \pm 0{,}00001$.

DIE HYPERFEINSTRUKTUR. Befinden sich in einem Molekül Kerne mit einem magnetischen Moment ($I \neq 0$), so kann das magnetische Moment des ungepaarten

Elektrons mit ihnen in Wechselwirkung treten. Das magnetische Moment eines Kerns mit dem Spin I hat in einem äußeren Magnetfeld $2I + 1$ Orientierungsmöglichkeiten und liefert ebenso viele Beiträge zu B_z. Auf die ungepaarten Elektronen wirken damit $2I + 1$ verschiedene Magnetfelder, bei denen Resonanzabsorption erfolgen kann. Gleichung (4.4.2b) zur Berechnung der einzelnen Energieniveaus muß man deshalb erweitern zu

$$E = g\beta m_s B_z + ahm_s m_I \tag{4.4.17}$$

m_s Spinquantenzahl
m_I magnetische Quantenzahl

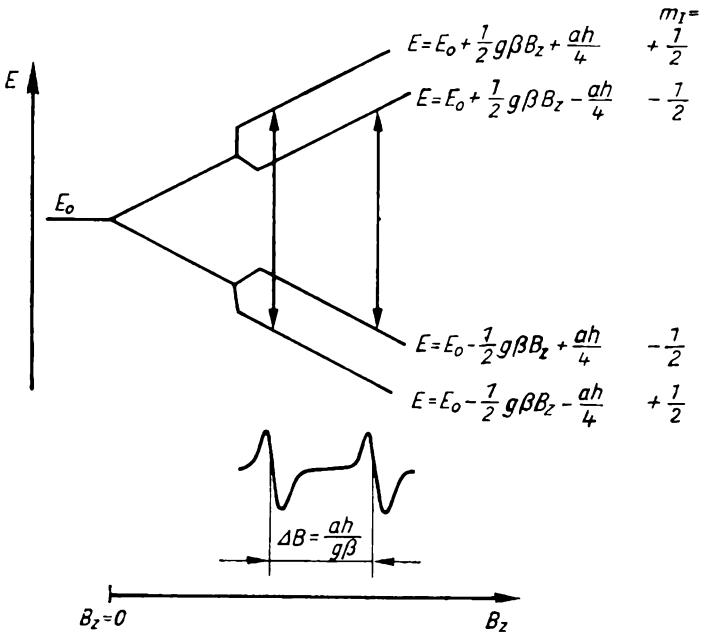


Bild 4.4.13. Energieschema des Wasserstoffatoms entsprechend Gleichung (4.4.17)

a wird als Kopplungskonstante bezeichnet, sie ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Zwischen den durch Gleichung (4.4.17) beschriebenen Energieniveaus erfolgen beim Einstrahlen von $h\nu$ Übergänge, die zur Resonanzabsorption führen. Es sind nur Übergänge erlaubt entsprechend den Auswahlregeln

$$\begin{aligned} \Delta m_s &= \pm 1 \\ \Delta m_I &= 0 \end{aligned} \tag{4.4.18}$$

Dies führt zu einer Linienaufspaltung in $2I + 1$ äquidistante Linien, die als Hyperfeinstruktur (Hfs) bezeichnet wird. Ein sehr einfacher Fall liegt beim Wasserstoff-

atom vor. Das Proton ($I = 1/2$) unterliegt wie das Elektron dem ZEEMAN-Effekt, und sein magnetisches Moment kann $2I + 1 = 2$ Orientierungen im äußeren Magnetfeld einnehmen, die durch $m_I = \pm 1/2$ gekennzeichnet werden.
Mit Gleichung (4.4.17) ergeben sich die im Bild 4.4.13 angegebenen Energieniveaus sowie entsprechend den Auswahlregeln zwei Übergänge.
Das EPR-Spektrum des Wasserstoffatoms besteht demnach aus zwei Linien bei $B_z \pm a/2$, wenn a in mT gemessen wird. Die Kopplungskonstante a ist proportional der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am betreffenden Kern. Dies ermöglicht, Kopplungskonstanten zu berechnen; im einfachen Fall des H-Atoms ergibt sich sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Wert (50,8 mT).
In den Radikalen aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe besetzt das ungepaarte Elektron ein $2p_z$-Orbital, so daß seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Kernebene Null sein sollte. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der beobachteten Hyperfeinstruktur, die auf Wechselwirkung des Protons mit dem Radikalion zurückzuführen ist. Experimentelle Messungen und quantenchemische Rechnungen ergaben übereinstimmend als Schlußfolgerung, daß in einem $\diagup\dot{\mathrm{C}}\!-\!\mathrm{H}$-Fragment im $1s$-Orbital des H-Atoms eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit induziert wird (π-σ-Polarisation). Dieser Effekt ist naturgemäß sehr schwach, so daß die Kopplungskonstanten wesentlich kleiner sind als beim H-Atom (z. B. beim Methylradikal $a = 2{,}3$ mT; beim Anionenradikal des Benzens $a = 0{,}375$ mT).
Für die Kopplungskonstanten der ungepaarten Elektronen mit Protonen gilt bei den Radikalionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Beziehung

$$a_i^{\mathrm{H}} = Q_{\mathrm{CH}}^{\mathrm{H}} \varrho_i^{\pi} \tag{4.4.19}$$

ϱ_i^{π} Spinpopulation (auf Eins normierte Spindichte des ungepaarten Elektrons am i-ten Proton)

Bei Kenntnis des Proportionalitätsfaktors $Q_{\mathrm{CH}}^{\mathrm{H}}$ kann man aus gemessenen Kopplungskonstanten Aussagen über die Verteilung des ungepaarten Elektrons im Radikal und damit über dessen Reaktivität an den verschiedenen Zentren gewinnen. Außerdem ist Gleichung (4.4.19) eine wertvolle Hilfe bei der Interpretation komplizierter Spektren.
Befinden sich in einem Radikal mehrere Kerne mit einem Spin $I \neq 0$, so ergeben sich einfache Beziehungen für die Linienzahl und die relativen Linienintensitäten. Ein EPR-Signal wird durch einen Kern in $2I_1 + 1$ Komponenten aufgespaltet. Jede dieser Linien ergibt mit dem nächsten Kern wiederum $2I_2 + 1$ neue Hfs-Komponenten. Die Zahl aller Linien ist bei Wechselwirkung mit n Kernen

$$M = \prod_i (2I_i + 1) \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{4.4.20}$$

Bei Kerngruppen mit gleichem Spin oder bei mehreren äquivalenten Kernen vereinfacht sich diese Beziehung erheblich.

4.4.3.2. Probenpräparation

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen ist diamagnetisch. Um sie EPR-Messungen zugänglich zu machen, muß man sie in Radikalform überführen. Hierzu sind folgende Methoden verbreitet:

a) Chemische Methoden:

- Reduktion zu negativen Radikalionen mit Alkalimetallen oder milden Reduktionsmitteln (Natriumdithionit, Zink, Glucose)
- Oxydation zu positiven Radikalionen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Antimonpentachlorid in Methylenchlorid
- Reaktion organischer Verbindungen mit anderen Radikalen. Zum Beispiel lassen sich mit Hilfe des Redoxsystems Ti^{3+}/H_2O_2 $^{\cdot}OH$-Radikale erzeugen, die mit organischen Verbindungen zu den entsprechenden Radikalen reagieren:

$$Ti^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Ti^{4+} + {}^{\cdot}OH + OH^-$$

$$R{-}H + {}^{\cdot}OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$$

b) Elektrolytische Methoden:

An Quecksilber- oder Platinelektroden lassen sich in polaren Lösungsmitteln (N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril) Radikalionen herstellen.

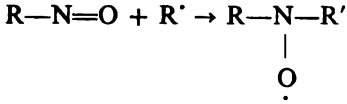
c) Photolytische Methoden:

Bestrahlung fester oder flüssiger Proben mit UV, Röntgenstrahlen, γ-Strahlen oder hoch beschleunigten Elektronen.

Bei der chemischen Radikalerzeugung soll auf vollständigen Umsatz geachtet werden, da Austauschvorgänge zwischen Radikal und ursprünglichem Molekül das Spektrum verfälschen können. Häufig sind die interessierenden Radikale sehr kurzlebig, so daß ihr Nachweis auf normalem Wege nicht mehr gelingt. Man wendet dann spezielle Präparationsmethoden an:

a) Man stabilisiert die kurzlebigen Radikale durch plötzliches Einfrieren. Nachteilig dabei ist, daß im Spektrum durch den Übergang zur festen Phase Linienverbreiterung auftritt, die die Auswertung erschweren kann.
b) Bei der Durchflußmethode [4.4.33] strömen die Reaktanten kurz vor der Meßstelle (Hohlraumresonator) zusammen. Durch den ständigen, gleichmäßigen Zustrom der Reaktanten wird eine konstante und genügend hohe Radikalkonzentration aufrechterhalten. Allerdings ist bei dieser Methode der Substanzbedarf recht hoch.
c) Die kurzlebigen Radikale werden mit einem geeigneten Fänger (spin trap) zu einem länger existierenden Radikal (spin adduct) umgesetzt [4.4.34]. Als Radikal-

fänger eignen sich z. B. Nitrosoverbindungen, sie reagieren nach



Der Rest R soll keinen Beitrag zur Hyperfeinaufspaltung liefern, die im Spektrum beobachtete Hfs ermöglicht dann Strukturaussagen über das eingefangene kurzlebige Radikal.

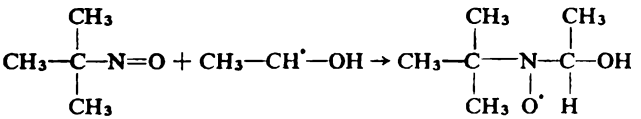
Ein EPR-Spektrum wird stark von den experimentellen Bedingungen beeinflußt. Wichtig ist, daß die Radikalkonzentration nicht zu hoch gewählt wird. Bei zu hohen Konzentrationen kommt es zu einer Linienverbreiterung und damit zu einer Verschlechterung der Auflösung. Man verdünnt deshalb die Proben auf etwa 10 bis 10^{-2} mol m^{-3}. Ebenfalls stört bei flüssigen Proben gelöster Sauerstoff, der entfernt werden muß.

4.4.3.3. Anwendungen

Die Anwendungsmöglichkeiten der EPR-Spektroskopie erstrecken sich auf Chemie, Physik, Biologie und Medizin. Die EPR-Spektroskopie ist spezifisch für Radikale, diamagnetische Beimischungen stören nicht. Die Spektren enthalten Informationen über die Struktur der paramagnetischen Zentren bzw. Radikale und deren Umgebung. Die Verfolgung der zeitlichen Konzentrationsänderung gestattet es, die Kinetik von Radikalreaktionen aufzuklären und kurzlebige Zwischenprodukte zu identifizieren.

STRUKTURANALYSE. Die Struktur der freien Radikale kann häufig aus der Hyperfeinstruktur abgeleitet werden. Durch Zuordnung der Kopplungskonstanten zu bestimmten Zentren des Radikals erhält man Aussagen über seine Reaktivität.

Beispiel [4.4.35]. Aus H_2O_2 wurden auf photolytischem Wege .OH-Radikale erzeugt. Bei der Reaktion mit Ethylalkohol ergab sich unter Einsatz der Mischtechnik das im Bild 4.4.14 dargestellte EPR-Spektrum, dem sich zwei Kopplungskonstanten a_1 = 1,5 mT und a_2 = 2,2 mT entnehmen lassen. Auf Grund der Intensitätsverteilung (1 : 1 bzw. 1 : 3 : 3 : 1) müssen diese Kopplungen einem bzw. drei äquivalenten Protonen zugeordnet werden. Das registrierte Spektrum ist dem Radikal $.CH_3—CH^{\cdot}—OH$ zuzuordnen. (Die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Proton der OH-Gruppe ist zu schwach, um im Spektrum sichtbar zu werden.) Der Nachweis des Hydroxyethylradikals gelingt auch apparativ einfacher, wenn man dem Reaktionsgemisch 2-Methyl-2-Nitrosopropan als Radikalfänger zusetzt. Das nach



gebildete Nitroxid ist wesentlich längerlebig als das Ausgangsprodukt $CH_3—CH^{\cdot}—OH$.

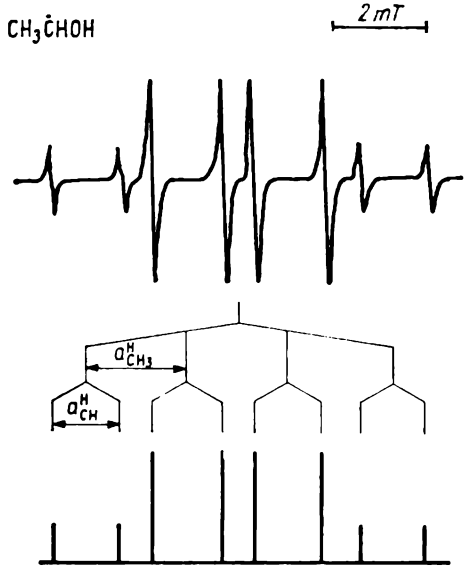


Bild 4.4.14. EPR-Spektrum des Hydroxyethylradikals und Rekonstruktion seiner Hyperfeinstruktur

KONZENTRATIONSBESTIMMUNG [4.4.36]. Die Zahl der ungepaarten Elektronen in einer Probe ist eine wichtige Größe, die man unter geeigneten Bedingungen aus dem EPR-Spektrum bestimmen kann. Die Fläche eines Absorptionssignals ist proportional der Zahl N der ungepaarten Elektronen in der Probe, wenn man Sättigung vermeidet. Eine Absolutbestimmung von N ist aber praktisch nicht durchführbar, da das Aussehen des Spektrums durch viele Geräteparameter beeinflußt wird. Deshalb bedient man sich bei der Konzentrationsbestimmung der Relativmessung. Dazu wird die Fläche (F_x) unter dem Absorptionssignal der zu messenden Probe mit der Fläche (F_{St}) einer Standardprobe bekannter Spinzahl (N_{St}) verglichen und daraus die unbekannte Spinzahl (N_x) berechnet.

$$N_x = \frac{F_x}{F_{St}} N_{St} \tag{4.4.21}$$

Da in der EPR-Spektroskopie im allgemeinen die 1. Ableitung registriert wird, ist zur Flächenbestimmung eine zweifache Integration der registrierten Kurve erforderlich, um die Werte für die Flächen in Gleichung (4.4.21) zu erhalten.

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty}\int f(B_z)\,\mathrm{d}B_z^2 \tag{4.4.22}$$

Gleichung (4.4.22) kann näherungsweise nach

$$F \approx (\Delta x)^2 \sum_i y_i i \tag{4.4.23}$$

ausgewertet werden (Bild 4.4.15).

Bei gleicher Form der Signale von Standard und Analysenprobe ergibt sich

$$N_x = \frac{(I'_0 B^2_{max})_x}{(I'_0 B^2_{max})_{St}} N_{St} \tag{4.4.24}$$

Die Bedeutung der Parameter in Gleichung (4.4.24) geht ebenfalls aus Bild 4.4.15 hervor. Bei gleicher Linienbreite genügt es, in Gleichung (4.4.23) die Quotienten der entsprechenden I_0-Werte einzusetzen.

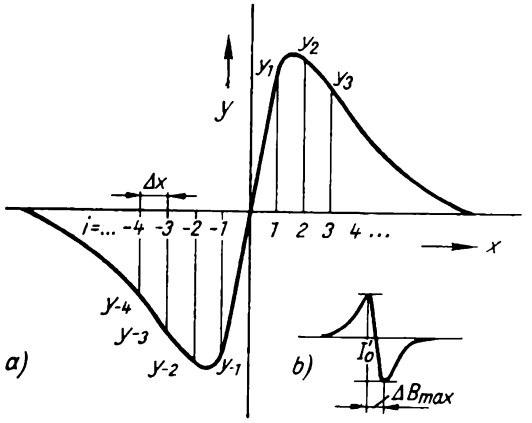


Bild 4.4.15. Bestimmung der Fläche unter einem EPR-Absorptionssignal
a) nach Gleichung (4.4.23)
b) nach Gleichung (4.4.24)

An die Standardsubstanz werden eine Reihe von Forderungen gestellt: Sie darf ihre Zusammensetzung mit der Zeit nicht ändern, sie muß einen definierten Gehalt an ungepaarten Elektronen besitzen und in geeigneten Mengen dosierbar sein. Weiterhin sollte sich ihr Spektrum möglichst wenig mit der Meßprobe überlagern. Häufig benutzte Standardsubstanzen sind DPPH, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Zuckerkohle, Ultramarin, Rubin. Die letzten drei Substanzen sind nur als Sekundärstandard verwendbar, d. h., ihr Gehalt an paramagnetischen Zentren muß erst durch Eichung an einer weiteren Probe bestimmt werden.
Der Fehler der Konzentrationsbestimmung beträgt bei den üblichen Relativmessungen $\approx 15\%$ und weniger.
Das Nachweisvermögen der meisten EPR-Spektrometer liegt etwa bei 10^{11} ungepaarten Elektronen im effektiven Probevolumen.

4.5. Massenspektrometrie

Zur massenspektrometrischen Untersuchung verdampft und ionisiert man die Probe. Die meist positiv geladenen Ionen werden nach ihrem Verhältnis der Masse m zur Ladung e aufgetrennt. Für einfach positiv geladene Ionen ist der Zahlenwert m/e gleich ihrer Massezahl. Dabei wird die Masse in Masseneinheiten angegeben, defini-

tionsgemäß gilt: 1 Masseeinheit ($1u$) = $\frac{1}{12}$ der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C. Die auf ganzzahlige Werte abgerundete Masse wird als Massenzahl, abgekürzt (MZ), bezeichnet. Die Ionen werden nach der Trennung entsprechend ihres m/e-Wertes von einem Ionenauffänger erfaßt. Die erhaltenen Signale ergeben ein Spektrum, in dem die Signallage dem m/e-Wert und die Signalintensität der Häufigkeit der Ionen entsprechen. Diese Signale bezeichnet man als Peaks.

4.5.1. Physikalische und chemische Grundlagen

IONISATION UND FRAGMENTIERUNG. Die Moleküle des Probengases werden durch Beschuß mit Elektronen ionisiert. Der dominierende Vorgang bei der Stoßionisation ist die Bildung einfach positiv geladener Molekülionen:

$$AB + e \rightarrow AB^{+\bullet} + 2e \qquad (a)$$

Zur Abspaltung von Elektronen aus den Molekülen gemäß Gleichung (a) muß die kinetische Energie der Stoßelektronen mindestens gleich groß sein wie die Ionisierungsenergie E_I der Moleküle. Die Ionisierungsenergien organischer Moleküle liegen zwischen 6 und 15 eV (Tab. 4.5.1). Einen relativ geringen Energieaufwand erfordert die Ionisation von Aromaten wegen ihres Reichtums an π-Elektronen, dagegen ist bei aliphatischen Verbindungen die Entfernung von Elektronen aus σ-Orbitalen nur unter wesentlich höherem Energieaufwand möglich.

Tabelle 4.5.1. Ionisierungsenergien organischer Moleküle

Bruttoformel	Name	E_I in eV	Bruttoformel	Name	E_I in eV
CF_4	Tetrafluormethan	17,8	C_2H_5Br	Ethylbromid	10,5
CH_4	Methan	13,3	C_2H_5I	Ethyliodid	9,5
C_2H_6	Ethan	11,7	$C_2H_5NH_2$	Ethylamin	9,3
C_2H_5Cl	Ethylchlorid	11,2	C_6H_6	Benzen	9,2
C_2H_4	Ethylen	10,6	$C_6H_5NH_2$	Anilin	7,7
C_2H_5OH	Ethylalkohol	10,6	$C_{12}H_{14}$	Pentacen	6,2

Neben den Molekülionen $AB^{+\bullet}$ können auch Fragmentionen A^+ oder B^+ auftreten, wenn die Stoßenergie der Elektronen die Ionisierungsenergie überschreitet

$$AB^{+\bullet} \rightarrow A^+ + B^\bullet \qquad (b)$$

$$AB^{+\bullet} \rightarrow A^\bullet + B^+ \qquad (c)$$

Man bezeichnet die Mindestenergie, die zur Bildung dieser Ionen führt, als das Auftrittspotential AP. Die Ausbeute an Ionen ($AB^{+\bullet}$, A^+, B^+) wird durch die Stoß-

energie der Elektronen bestimmt. Der Zusammenhang zwischen Stoßenergie und Ionenausbeute kann anschaulich anhand der Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls (Bild 4.5.1) erklärt werden.

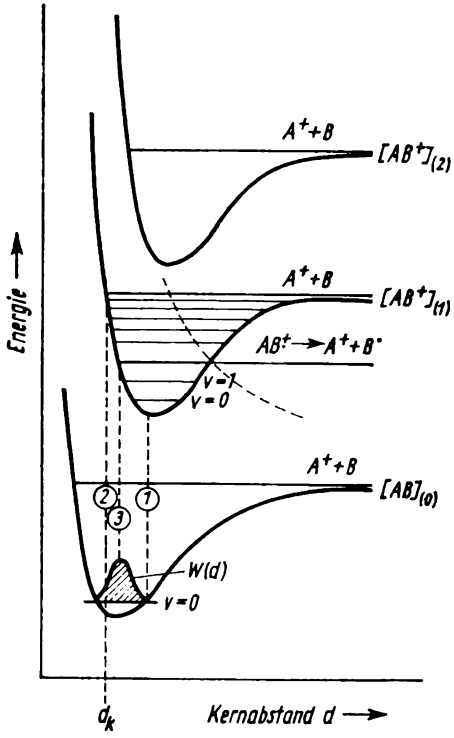


Bild 4.5.1. Energiezustände des Moleküls AB bei der Ionisation und Fragmentierung

Die Ionisierung des Moleküls AB im Zustand größtmöglicher Entfernung der Atome erfordert einen minimalen Energiebetrag (Bild 4.5.1, Übergang (1)). Jedoch befinden sich in diesem Zustand nur sehr wenige Moleküle, deshalb ist die Ionenausbeute gering. Bei höheren Stoßenergien werden – entsprechend der Häufigkeitsverteilung W(d) – mehr Moleküle ionisiert.

Vorgang	Zeitdauer in s
Ionisierung	etwa 10^{-16}
Verweilzeit im Spektrometer	etwa 10^{-5}
Zum Vergleich:	
Molekülschwingung	10^{-12}
Mittlere Lebensdauer von Elektronenübergängen	10^{-8}

Tabelle 4.5.2. Zeitdauer der im Massenspektrometer ablaufenden Prozesse

Nach der sehr schnell ablaufenden Ionisierung (Tab. 4.5.2) können sich Molekülfragmente bilden durch Übergänge in Schwingungszustände, die bei der Dissoziationsgrenze des Molekülions $[AB^+]_{(1)}$ liegen (Übergang (2)). Fragmentionen entstehen bei mehratomigen Molekülen weiterhin, wenn der stabile, bindende Zustand des Molekülions $[AB^+]_{(1)}$ durch einen nichtbindenden Zustand gekreuzt wird (gestrichelter Potentialkurventeil im Bild 4.5.1). Werden im dargestellten Beispiel Molekülionen im angeregten Schwingungszustand $v = 2$ erzeugt (Übergang (3)), so erfolgt ebenfalls ein Zerfall in Fragmentionen A^+ oder B^+.
Stoßenergien von 20 bis 30 eV können zu Übergängen in einen angeregten Elektronenzustand des Molekülions $[AB^+]_{(2)}$ führen. Allerdings ist die Zahl derartiger Übergänge begrenzt.
Diese nebeneinander ablaufenden Vorgänge beeinflussen die Ausbeute der gebildeten Ionen und damit die Intensitäten der massenspektrometrischen Peaks. Bei Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen wächst die Häufigkeit von Fragmentionen und Molekülionen zunächst gleichsinnig, bei Stoßenergien über 20 bis 30 eV bleibt sie relativ konstant (Bild 4.5.2).
Für die Formulierung der Zerfallsreaktionen ist es üblich, Ladung und Radikalelektron explizit anzugeben. Dadurch läßt sich unmittelbar ablesen, ob Ionen, Radikale oder Neutralteile entstehen. Außerdem kann man die Richtigkeit einer formulierten Reaktion leicht überprüfen, da Ladungs- und Elektronenzahl auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen müssen.

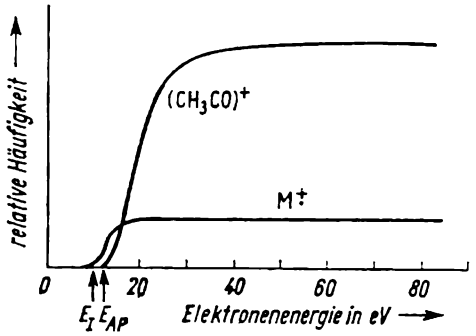


Bild 4.5.2. Ionenausbeute des Molekülions $M^{+\cdot}$ und des Fragmentions $(M - 15)^+$ von Aceton in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (Verstärkung für $M^{+\cdot}/(M - 15)^+ \approx 5 : 1$)

Die Fragmentierung eines Molekülions $ABC^{+\cdot}$ läßt sich durch folgende Reaktionsschemata beschreiben:

$$ABC^{+\cdot} \rightarrow A^+ + BC^{\cdot} \quad \text{(d)}$$

$$ABC^{+\cdot} \rightarrow AB^+ + C^{\cdot} \quad \text{(e)}$$

$$\hookrightarrow A^+ + B \quad \text{(f)}$$

$$ABC^{+\cdot} \rightarrow AB^{+\cdot} + C \quad \text{(g)}$$

$$ABC^{+\cdot} \rightarrow AC^+ + B^{\cdot} \quad \text{(h)}$$

Die Reaktionen (d) und (e) führen zu je einem Ion mit gerader Elektronenzahl und einem Radikal. In einer Folgereaktion (f) kann ein Ion unter Eliminierung eines Neutralmoleküls in ein leichteres Molekülion zerfallen. Die Abspaltung eines Neutralmoleküls ist auch als Primärschritt möglich (g). Während der letzten der formulierten Reaktionen (h) bilden sich Bruchstücke, die in dieser Anordnung im ursprünglichen Molekül nicht vorhanden waren. Der Fragmentierung muß somit eine Umlagerungsreaktion vorausgegangen sein.
Die Zerfallsreaktionen (d bis h) können auch so ablaufen, daß die Ladung am jeweils anderen Bruchstück verbleibt, z. B. bei der ersten Reaktion (e) das Ion BC^+ und das Radikal $A^\cdot$ entstehen. Der Verbleib der Ladung an diesem oder jenem Zerfallsprodukt besitzt grundsätzliche Bedeutung für das Bild des Massenspektrums, denn einmal wird das Ion A^+, zum anderen das Ion BC^+ registriert. Oft treten beide Ionen im Massenspektrum mit unterschiedlicher Ionenhäufigkeit auf.

PEAKINTENSITÄT. Die im Massenspektrum registrierte Peakhöhe ist der Häufigkeit der gebildeten Ionen direkt proportional, diese hängt von der Beständigkeit der gebildeten Ionen ab. Verbindungen mit wenigen Zerfallsmöglichkeiten (Zustand des Moleküls wird z. B. nicht durch einen antibindenden Zustand (Bild 4.5.1) gekreuzt) ergeben einen intensiven Peak für das Molekülion und intensitätsschwache Fragmentpeaks. Bei Verbindungen mit günstigen Fragmentierungen kehrt sich dieses Verhältnis um. Zur erstgenannten Gruppe gehören aromatische, zur zweiten aliphatische Verbindungen (Bild 4.5.3 und Tab. 4.5.1).

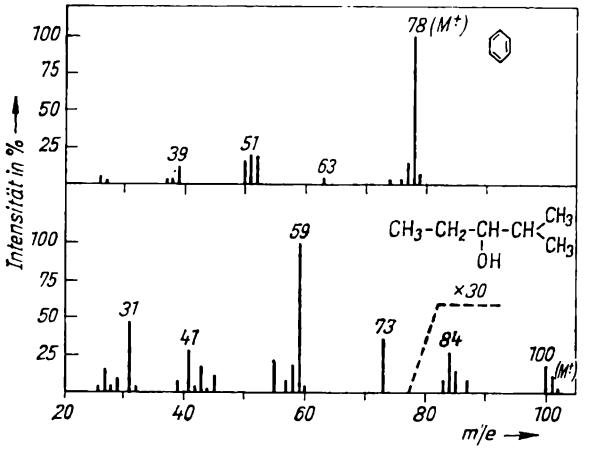


Bild 4.5.3. Massenspektren von Benzen und 2-Methylpentanol-(3)

Die Intensitäten der Fragmentpeaks zweiatomiger Moleküle AB lassen sich ebenfalls aus den Ionisationsenergien ableiten. Verläuft der Vorgang $A \rightarrow A^+$ unter geringerem Energieaufwand als $B \rightarrow B^+$, so wird aus AB bevorzugt das Fragmention

A^+ [Gl. (a)] gebildet (und umgekehrt). Man kann diese Regel bedingt auch auf größere Moleküle übertragen, die aus verschiedenen Elementen oder Molekülgruppen aufgebaut sind [4.5.23]. Für Bortrichlorid sind z. B. folgende beiden Fragmentierungswege denkbar:

$$BCl_3^+ \begin{cases} \nearrow BCl_2^+ + Cl^\cdot & \text{(i)} \\ \searrow BCl_2^\cdot + Cl^+ & \text{(j)} \end{cases}$$

Man beobachtet aber nur das Fragmention BCl_2^+ als intensiven Peak, da die Ionisationsenergie für $BCl_2 \rightarrow BCl_2^+$ (7,52 eV) wesentlich unter der Ionisierungsenergie für $Cl \rightarrow Cl^+$ (13,01 eV) liegt.

Im Normalfall existieren für ein Molekülion mehrere verschiedene Zerfallsmöglichkeiten. Dann werden die relativen Intensitäten der Fragmentpeaks durch das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten bestimmt, bei gleichen Aktivierungsentropien ΔS^+ mithin durch den Unterschied der Aktivierungsenthalpien ΔH^+ (Bild 4.5.4).

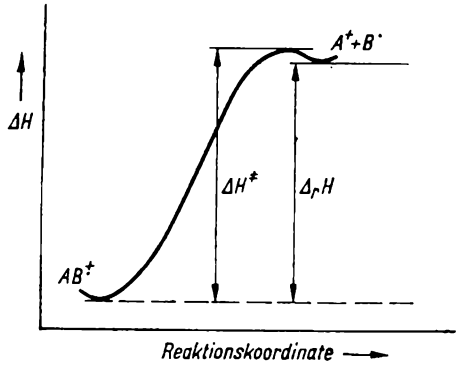


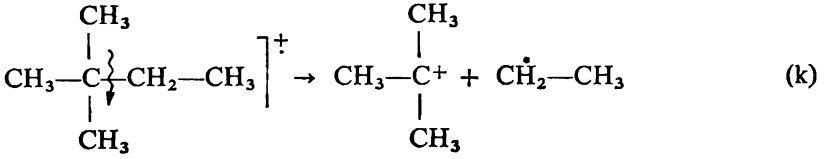
Bild 4.5.4. Energiediagramm für den Zerfall des Molekülions AB^+ in ein Fragmention A^+ und ein Neutralteil $B^\cdot$

FRAGMENTIERUNGSREGELN. Über Art und Menge der Bruchstückionen (und damit über das Aussehen des Massenspektrums) entscheiden die Fragmentierungswege der angeregten Molekülionen. Zur Erfassung dieser Vorgänge wurden verschiedene Theorien entwickelt [4.5.1]. Wegen der komplizierten energetischen Verhältnisse im Molekül gestatten diese Theorien jedoch gegenwärtig noch keine praktische Anwendung. Deshalb werden eine Reihe empirischer Regeln verwendet. Sie entstanden aus systematischen Untersuchungen von Fragmentierungsreaktionen der verschiedensten Stoffklassen.

Die Fragmentierungen erfolgen im Massenspektrometer bei sehr geringen Verweilzeiten im Reaktionsraum (Tab. 4.5.2) und bei äußerst geringen Drucken (10^{-3} bis 10^{-4} Pa). Die kurzen Verweilzeiten schließen Rückreaktionen oder Gleichgewichtseinstellungen aus. Deshalb verlaufen massenspektrometrische Fragmentierungsreaktionen kinetisch kontrolliert. Teilchenkollisionen sind außerordentlich selten. Die bei der Ionisierung übertragene Stoßenergie führt zur Erhöhung der inneren Energie des Molekülions, d. h., Fragmentierungen verlaufen meist endotherm $\Delta_r H > 0$ (Bild 4.5.4).

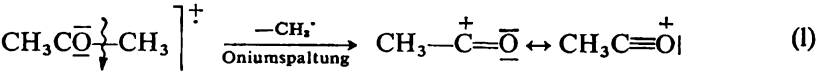
Im Falle endothermer Reaktionen ergibt sich aus dem HAMMOND-Postulat, daß der Übergangszustand dem Endzustand ähnelt. Bei Fragmentierungen ist die unbekannte Aktivierungsenergie proportional der bekannten Reaktionsenthalpie zu setzen. Die Bildungswahrscheinlichkeit eines Ions läßt sich damit aus thermodynamischen Größen abschätzen. Für die Fragmentierung ergeben sich folgende Regeln:

1. Die relative Häufigkeit der gebildeten Bruchstücke und damit die Intensität der Fragmentionenpeaks wird durch die Bildungsenthalpien der Fragmente bestimmt. Der Energiegehalt des gebildeten Kations ist oft wichtiger als der der Radikale oder Neutralteile. Es entstehen bevorzugt solche Ionen, in denen die Ladung durch induktive oder mesomere Effekte stabilisiert wird. Eine verzweigte Alkylkette fragmentiert vorwiegend an der Verzweigungsstelle, da an einem sekundären Carbeniumion die Ladung durch den induktiven Effekt der Methylgruppen besser stabilisiert werden kann als an einem primären Carbeniumion [Gl. (k)].



(k)

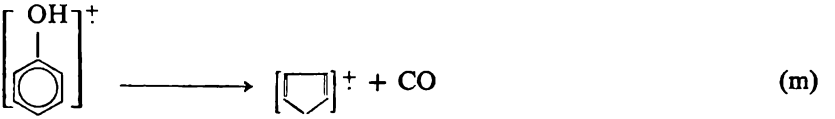
Heteroatome mit einsamen Elektronenpaaren (O, N, S, P) begünstigen die Spaltung der benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, weil dadurch ein mesomeriestabilisiertes Oniumion entsteht (Gl. (l)).



(l)

Die überschüssige Anregungsenergie, die durch die Stoßelektronen auf das Molekül übertragen wird, reicht im allgemeinen zur Sprengung nur einer Bindung aus. Werden in Folgereaktionen weitere Bindungen geöffnet, müssen durch Ausbildung von Doppelbindungen oder durch Ringschlüsse ebenso viele neue geknüpft werden, so daß netto nur eine Bindung gespaltet wird (energetische Auswahlregel).

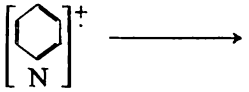
2. Die relative Häufigkeit eines Ions wird durch den Energiegehalt der bei der Fragmentierung gebildeten Neutralmoleküle oder Radikale bestimmt. Aus Phenol und Pyridin werden z. B. die energiearmen Neutralteile CO bzw. HCN eliminiert.



(m)

MZ 94, rel. Häufigkeit 100% — MZ 66, rel. Häufigkeit 47%

(l)



MZ 79, rel. Häufigkeit 100% MZ 52, rel. Häufigkeit 70%

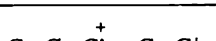
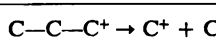
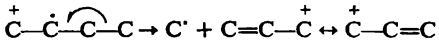
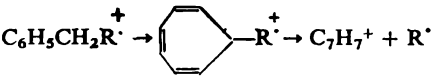
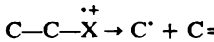
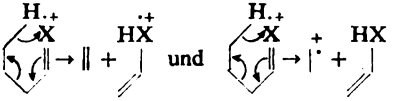
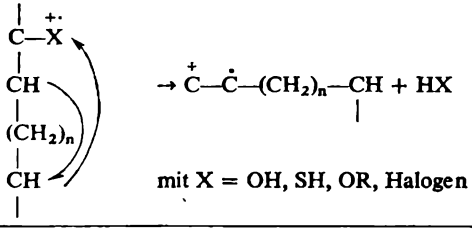
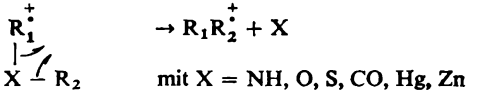
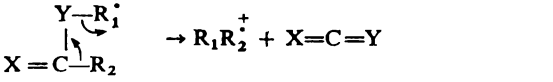
(2) (n)

Der Energieaufwand für diese Spaltung ist relativ gering, deshalb entstehen die Ionen (1) bzw. (2) mit großer Häufigkeit und man beobachtet hohe Peakintensitäten. Unter den Radikalen ist das Methylradikal energetisch besonders ungünstig. Falls es der Molekülbau ermöglicht, laufen daher bevorzugt solche Fragmentierungen ab, bei denen sich keine Methylradikale bilden können.

3. Umlagerungsreaktionen werden durch sterische Faktoren beeinflußt, z. B. behindern geminale oder tertiäre CH_3-Gruppen die Bildung eines cyclischen Übergangszustandes sterisch stark. Dies führt zur Erhöhung der Aktivierungsenthalpie. Damit kann die Umlagerungsreaktion nur gehemmt ablaufen und die entsprechenden Fragmentionen als Produkte dieser Reaktion treten nur mit geringen Peakintensitäten bzw. gar nicht auf.

FRAGMENTIERUNGSMECHANISMEN. Die Fragmentierungsmechanismen teilt man in Fragmentierungen, Wasserstoffwanderungen und Molekülumlagerungen ein. Bei der Formulierung von Fragmentierungsreaktionen ist es üblich, die Verschiebung eines Elektronenpaares durch einen Pfeil →, die eines einzelnen Elektrons durch ein Häkchen ⇀ zu symbolisieren. Einige typische Fragmentierungsreaktionen aliphatischer monofunktioneller Verbindungen sind in Tabelle 4.5.3 zusammengestellt. Alkane oder Alkylgruppen fragmentieren unter Bildung eines Alkylions und eines Radikals (*Alkylspaltung*). Bei genügend langer Alkylkette zerfällt das Alkylion in einer Folgereaktion weiter unter Eliminierung eines Olefins (*Olefinspaltung*). Olefine fragmentieren bevorzugt an der zur Doppelbindung übernächsten C—C-Bindung unter Abspaltung eines Alkylradikals und eines mesomeriestabilisierten Allylions (*Allylspaltung*). In Benzylverbindungen kommt es vor der Fragmentierung zu einer Ringerweiterung. Nach radikalischer Abspaltung des Restes R bildet sich das Tropyliumion $C_7H_7^+$ (*Tropyliumspaltung*). Verbindungen mit Heteroatomen X fragmentieren an der dem Heteroatom unmittelbar benachbarten C—C-Bindung (*Oniumspaltung*). Die Stabilität der dabei gebildeten Oniumionen ist um so größer, je leichter ein Elektronenpaar des Heteroatoms für die Ladungsdelokalisierung zur Verfügung steht, d. h., je größer die Nucleophilie des Heteroatoms ist (N > S > O).
Obwohl die McLAFFERTY-*Umlagerung* eine typische H-Wanderung ist, wird sie aus historischen Gründen als Umlagerung gekennzeichnet. Sie tritt immer dann auf, wenn zu einer Doppelbindung ein γ-ständiges H-Atom vorhanden ist. Das wandernde H-Atom muß sich der Doppelbindung auf mindestens 1,8 Å nähern, der Winkel zwischen der Ebene der π-Orbitale und dem H-Atom muß unter 50° liegen. Die

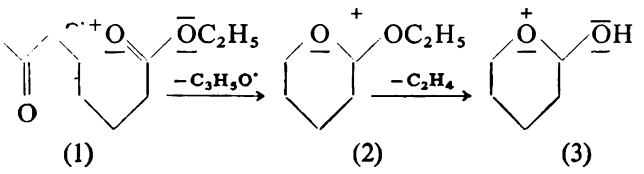
Tabelle 4.5.3. Spaltungen und H-Wanderungen einfacher organischer Moleküle

Fragmentierungsart		Bezeichnung der Fragmentierung	Mechanismus
Spaltungen	1	Alkylspaltung	
	2	Olefinspaltung	
	3	Allylspaltung	
	4	Tropyliumspaltung	
	5	Oniumspaltung	
H-Wanderungen	6	Mc LAFFERTY-Umlagerung	 mit X = CH_2, O, S, NH
	7	Alkoholwanderung	 mit X = OH, SH, OR, Halogen
Molekül-Umlagerungen	8	Dreizentrenreaktion	 mit X = NH, O, S, CO, Hg, Zn R_i = Aryl-, Benzyl-, Thioarylrest
	9	Vierzentrenreaktion	 mit X = NH, O, S, Arylrest Y = O, S R_i = Alkyl-, Arylrest

Alkoholwanderung führt bei aliphatischen Verbindungen mit den funktionellen Gruppen X = OH, SH, OR oder Halogen zur Abspaltung der entsprechenden Neutralteile H_2O, H_2S, HOR bzw. zu Halogenwasserstoffsäuren. Die H-Wanderung erfolgt sterisch am günstigsten aus der 4-Stellung, also über einen sechsgliedrigen Übergangszustand.

Von den mannigfaltigen Molekül-Umlagerungen sei hier nur die *3- bzw. 4-Zentrenreaktion* genannt. Dabei tritt eine »Ausschubreaktion« (Tab. 4.5.3, vorletzte Zeile) für jene Verbindungen besonders stark auf, bei denen R_1 als aromatische Systeme keine Angriffspunkte für eine einfache Fragmentierung bieten. Die Eliminierungsreaktion (letzte Zeile) findet man bevorzugt als Sekundärfragmentierung von Estern, Ethern, Amiden bzw. den entsprechenden Thioverbindungen, wobei CO_2, CS_2, R_2CN, CH_2O als besonders energiearme Neutralteile abgespalten werden.

Alle diese Fragmentierungsreaktionen sind typisch für Verbindungen mit nur einer funktionellen Gruppe. Wesentlich komplizierter werden die Fragmentierungen bei Molekülen, die mehrere funktionelle Gruppen besitzen. Diese stellen nicht nur miteinander konkurrierende potentielle Reaktionszentren dar, sondern es kommt durch Wanderung von Molekülteilen oder durch Ladungsverschiebungen zur Bildung von Fragmentionen, die durch keine der Fragmentierungen von Tabelle 4.5.3 zu deuten sind. So findet man z. B. in den Massenspektren von Ketocarbonsäuren sehr starke Peaks bei den Massenzahlen M - 57. Für ihre Entstehung wird ein cyclischer Übergangszustand bei dem Zerfall [4.5.5] angenommen [Gl. (o)]



(1) (2) (3) (o)

Bei Erniedrigung der Anregungsenergie wächst die relative Intensität des Fragmentionenpeaks (1), d. h., diese Fragmentierung ist gegenüber allen anderen Spaltungen die energetisch günstigste. Erst bei dem durch Folgefragmentierung aus dem Ion (2) gebildeten Ion (3) liegt eine für monofunktionelle Moleküle typische Fragmentierung, die McLAFFERTY-Umlagerung vor.

FOLGE- UND KONKURRENZREAKTIONEN. Die primär entstandenen Ionen können weiter fragmentieren, sofern die folgenden Reaktionsschritte nur einen geringen Energiebedarf erfordern. Das ist im allgemeinen nur dann der Fall, wenn bei den Folgereaktionen keine zusätzliche Bindung gebrochen wird, ohne daß sich zugleich eine neue schließt (energetische Auswahlregeln). Eine bereits erwähnte Folgereaktion ist die Olefinspaltung, bei der aus einem Alkylion (mit gerader Elektronenzahl!) ein Olefin eliminiert wird. Bei Alkanen hat diese sekundäre Abbaureaktion zur Folge, daß im Spektrum von Alkanen die Ionen höherer Masse mit geringerer Häufigkeit auftreten als niedermolekulare Bruchstücke.

Zum Beispiel beobachtet man im Spektrum von *n*-Decan (Bild 4.5.5) eine Häufung der Alkylionen im niederen Massenbereich, während etwa oberhalb Massenzahl 71 nur noch Peaks mit relativ geringen Intensitäten erscheinen.

Für die Fragmentierung einer Verbindung stehen meist mehrere Wege zur Verfügung. Zum Beispiel kann eine Verbindung des Typs $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X|$ sowohl nach der Onium- als auch nach der Alkylspaltung fragmentieren. Im ersten Fall wird die zum Heteroatom benachbarte C—C-Bindung gebrochen, im zweiten das Heteroatom als Radikal abgespalten. Welche von beiden Reaktionen erfolgreich gegen die andere konkurrieren kann, ist vor allem eine Frage der Anordnung der Alkylkette (Bildung sekundärer oder tertiärer Carbeniumionen!) sowie der Nucleophilie des Heteroatoms. In Tabelle 4.5.4 sind von einigen einfachen Alkylverbindungen die Massenzahlen und relativen Häufigkeiten der nach beiden Abbauwegen entstehenden Peaks aufgeführt. Man erkennt, daß bei Ethylamin infolge der höheren Stabilität des Ions $\overset{+}{\overbrace{CH_2-NH_2}}$ die Oniumspaltung dominiert. Bei Ethanol gewinnt die Alkylspaltung an Einfluß (geringere nucleophile Kraft des Sauerstoffs), und bei Ethylchlorid überwiegt schließlich die Alkyl- gegenüber der Oniumspaltung.

Tabelle 4.5.4. Massenzahlen und relative Intensitäten der nach Onium- und Alkylspaltung entstehenden Peaks verschiedener Alkylverbindungen

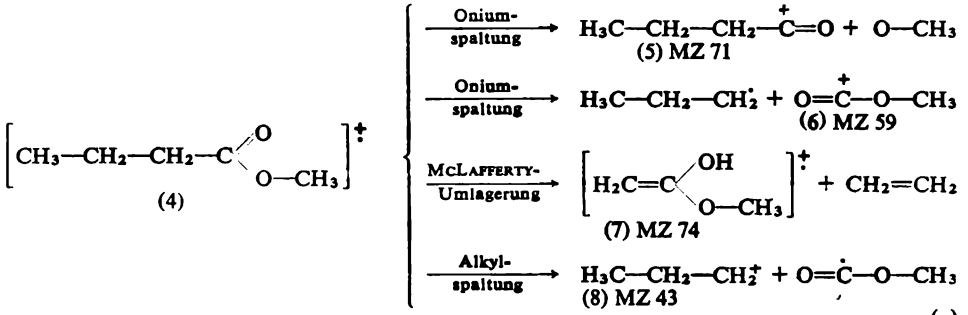
Alkylverbindung	Oniumspaltung		Alkylspaltung	
CH_3-CH_2-X	$\overset{+}{\overbrace{CH_2=X}}$		$CH_3-CH_2^+$	
	MZ	relative Intensität	MZ	relative Intensität
$CH_3-CH_2-NH_2$	30	100	29	7
CH_3-CH_2-OH	31	100	29	27
CH_3-CH_2-Cl	49 + 51	39	29	100

Häufig konkurrieren auch die nach Sprengung einer Bindung entstehenden Bruchstücke um die Ladung. Es liegt auf der Hand, daß die Ladung bevorzugt bei jenem Bruchstück verbleibt, in dem sie am besten stabilisiert werden kann. Im folgenden Beispiel läßt sich auf Grund der Stabilität der Ionen ohne weiteres abschätzen, welche der angegebenen Konkurrenzreaktionen vorrangig ablaufen wird. Durch Fragmentierung von Ethanolamin (1) nach dem Mechanismus der Oniumspaltung

$$\underset{(1)}{\left[\begin{matrix}CH_2-NH_2\\|\\CH_2-OH\end{matrix}\right]^{+\cdot}} \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow {}^{\cdot}CH_2-OH + \overset{+}{\overbrace{CH_2=NH_2}} \\ \qquad\qquad (2)\ MZ\ 30 \\ \rightarrow \overset{+}{\overbrace{CH_2=OH}} + {}^{\cdot}CH_2-NH_2 \\ (3)\ MZ\ 31 \end{cases} \qquad (p)$$

kann sowohl ein Ion MZ 30 (2) als auch ein Ion MZ 31 (3) entstehen. Man muß erwarten, daß die Fragmentierung wegen der höheren Nucleophilie des Stickstoffs vor allem zugunsten des N-haltigen Oniumions verläuft. Im Spektrum von Ethanolamin (Bild 4.5.6a) ist der Peak MZ 30 wesentlich intensiver als der Peak MZ 31. Die Voraussage über die Stabilität der Ionen wird somit bestätigt.

Bei vielen organischen Verbindungen ist es nicht möglich, den Anteil der verschiedenen Konkurrenzreaktionen an der Fragmentierung abzuschätzen. Stellt man z. B. die wichtigsten Zerfallsreaktionen von Buttersäuremethylester $CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_3$ einander gegenüber [Gl. (q)], dann



kann man die zu erwartenden Massenzahlen, nicht aber die Intensität der Peaks voraussagen. Die Oniumspaltung kann an zwei verschiedenen Stellen des Moleküls ansetzen und führt zu den Oniumionen (5) und (6). Eine wichtige Konkurrenzreaktion zur Oniumspaltung ist im vorliegenden Beispiel die McLAFFERTY-Umlagerung (Bedingung Doppelbindung und γ-H), die die Bildung des Ions (7) zur Folge hat. Von den übrigen Fragmentierungswegen sei schließlich noch die Bildung des Propylions (8) durch Alkylspaltung erwähnt. Im Massenspektrum dieser Verbindung (Bild 5.5.6b) sind

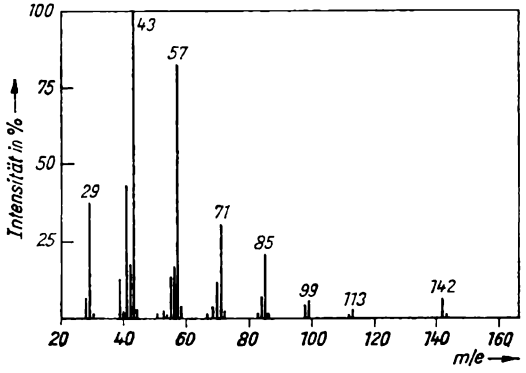


Bild 4.5.5. Massenspektrum von *n*-Decan

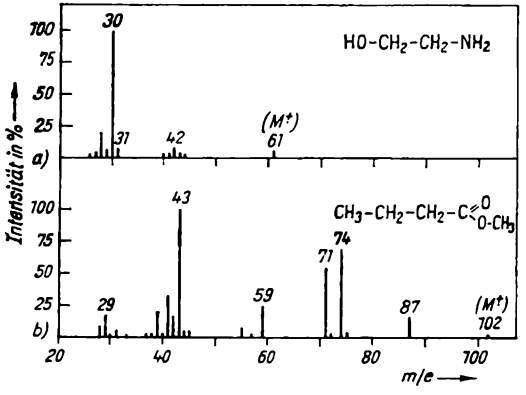


Bild 4.5.6. Massenspektren von Ethanolamin und Methylbutyrat

die Peaks aller vier formulierten Ionen enthalten. Daneben kommen auch andere Ionen vor, die z. B. durch Alkylspaltung an anderen Stellen des Moleküls entstanden sind (MZ 87 = $(M - CH_3)^+$, MZ 29 = $C_2H_5^+$). Durch Vergleich der Intensitäten erkennt man, daß die Oniumspaltung unter Bildung des Ions (5) mit MZ 71 gegenüber der Oniumspaltung zum Ion (6) mit MZ 59 überwiegt. Das Ion (6) wird nur bei Methylestern mit merklicher Intensität gebildet, während alle höheren Ester – wie nicht ohne weiteres einzusehen ist – die analoge Oniumspaltung praktisch nicht eingehen. Die McLAFFERTY-Umlagerung konkurriert recht erfolgreich mit allen anderen Fragmentierungen und führt immerhin zum zweithöchsten Peak des Spektrums. Die Intensität des Peaks MZ 43 ist unerwartet hoch, denn man sollte auf Grund der allgemeinen Fragmentierungsregel annehmen, daß die Ladung im primären Propylion nicht besonders gut stabilisiert wird und daß die Intensitäten zugunsten der Oniumionen verschoben sind.
Schon dieses einfache Beispiel macht deutlich, daß die Verhältnisse bei mehreren Fragmentierungswegen schwer zu übersehen sind und daß das unterschiedliche Gewicht der verschiedenen Konkurrenzreaktionen häufig nicht aus dem Molekülbau abzuleiten ist.

4.5.2. Experimentelle Grundlagen

Ein Massenspektrometer besteht im wesentlichen aus vier Funktionsteilen, mit denen die Einführung der Probe (Einlaßsystem), die Erzeugung von Ionen (Ionenquelle), die Trennung der Ionen nach ihrer Masse (Trennsystem) und die Registrierung des Ionenstroms (Auffänger) ermöglicht wird.

EINLASSSYSTEM. Die Probe muß sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung im gasförmigen Zustand unter einem Druck von etwa 10^{-3} bis 10^{-5} Pa befinden. Dieses hohe Vakuum ist notwendig, damit die Ionen auf ihrem Weg zum Ionenauffänger praktisch keine Zusammenstöße erleiden. Bei höheren Drücken tritt eine Verbreiterung des Ionenstrahls und damit ein Verlust an Auflösung und Intensität ein.

Das Einlaßsystem hat die Aufgabe, so viel Substanz in die Dampfphase zu überführen, daß der Druck in der Ionenquelle im angegebenen Bereich liegt. Proben mit relativ hohem Dampfdruck (Flüssigkeiten, relativ leicht flüchtige Feststoffe) werden zunächst in einen Vorratsbehälter verdampft, von dem aus das Probegas durch eine Düse mit nahezu konstanter Geschwindigkeit in die Ionenquelle strömt (indirekte Probeneinführung). Der Druck im Vorratsbehälter läßt sich durch Wahl der Verdampfungstemperaturen oder durch eine abgemessene Probenmenge auf den erforderlichen Wert einstellen.

Schwer flüchtige Substanzen, die ohne Zersetzung einen Dampfdruck von etwa 10^{-1} bis 10^{-5} Pa erreichen, werden unmittelbar in die Ionenquelle eingeführt (direkte Probeneinführung). Die Verdampfungsgeschwindigkeit und damit der Druck in der Ionenquelle können durch Kühl- bzw. Heizvorrichtungen, die sich in der Umgebung des Proberöhrchens befinden, eingestellt werden.

Bei Feststoffen und schwer flüchtigen Flüssigkeiten muß das Einlaßsystem zur Aufrechterhaltung des Dampfdruckes und zur Zurückdrängung von Adsorptionseffekten erhitzt werden. Die dadurch bedingte Gefahr einer thermisch-katalytischen Zersetzung der Probe wird durch Verwendung inerter Wandmaterialien, wie Emaille

oder Gold, verringert. Trotzdem ist bei vielen Verbindungen eine teilweise Zersetzung nicht zu vermeiden. Es ist dann notwendig, einen Kompromiß zu schließen und das Einlaßsystem und andere Teile des Massenspektrometers auf solche Temperaturen zu erhitzen, bei denen sowohl Adsorption als auch thermische Zersetzung möglichst klein bleiben.

IONENQUELLE. In der Ionenquelle werden die Moleküle ionisiert sowie die entstandenen Ionen beschleunigt und zu einem Strahl gebündelt. Für organische Proben besitzt die Ionisierung durch Elektronenstoß besondere Bedeutung. Bild 4.5.7 zeigt die schematische Darstellung einer Elektronenstoßionenquelle in Verbindung mit anderen Funktionsteilen des Massenspektrometers. Die Elektronen werden von einer Glühkatode K emittiert. Auf ihrem Weg zur Anode A stoßen sie auf Moleküle des Probegases, das durch die Düse D kontinuierlich in die Ionenquelle strömt. Sofern die Stoßelektronen eine bestimmte Mindestenergie (s. S. 316) besitzen, werden dabei die Moleküle unter Abspaltung von Elektronen ionisiert und in Bruchstücke gespalten. Üblicherweise arbeitet man mit Elektronenenergien von etwa 70 eV, weil dort eine optimale Ionenausbeute zu erwarten ist. Infolge der geringen Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Elektronenenergie (Bild 4.5.2) ist in diesem Gebiet eine gute Reproduzierbarkeit der Messung gewährleistet.
Die gebildeten Ionen werden durch negativ aufgeladene Spaltblenden E in Richtung des Trennsystems beschleunigt. Die nicht ionisierten Moleküle sowie ungeladene Spaltstücke werden durch eine Diffusionspumpe P aus dem Massenspektrometer entfernt.

Neben der Ionisation durch Elektronenstoß werden in begrenztem Umfang auch andere Methoden der Ionenerzeugung angewandt. Bei der Photoionisation wird die notwendige Energie durch UV-Strahlung zugeführt. Dafür ist entsprechend dem Ionisationspotential von 8 bis 15 eV (Tab. 4.5.1) eine Wellenlänge von 150 biś 80 nm (Vakuum-UV) erforderlich. Zur Feldionisation werden starke elektrische Felder benutzt, um den Probenmolekülen Elektronen zu entreißen. Bei diesen Methoden erfolgt die Ionisation sehr schonend, da die zugeführte Energie das Ionisationspotential nur wenig übersteigt und somit kaum Bindungen im Molekülion gesprengt werden. Die Photo- und Feldionisationsspektren zeigen daher gegenüber den Elektronenstoßspektren intensivere Molekülpeaks und schwächere Peaks von Fragmentionen.

TRENNSYSTEM. Der aus der Ionenquelle austretende Ionenstrahl gelangt nach dem Eintrittsspalt E_S (Bild 4.5.7) in das Trennsystem. In den meisten Geräten werden die Ionen verschiedener Masse durch das Magnetfeld getrennt. Bei fest vorgegebenem Trennrohrradius r erzielt man die Ionentrennung durch Variation der magnetischen Induktion

$$MZ \approx m/e = \sqrt{\frac{r^2B^2}{2U}} \qquad (4.5.1)$$

r Trennrohrradius (Bahnradius der Ionen)
U Beschleunigungsspannung in V
m Masse des Ions
B magnetische Induktion
e Ladung der Ionen

Die Zeitfunktion für die Änderung von B ist meist exponentiell, die Massenskala besitzt also eine logarithmische Teilung. Deshalb kann die Massenskala nicht vermessen, sondern muß »durchgezählt« werden.

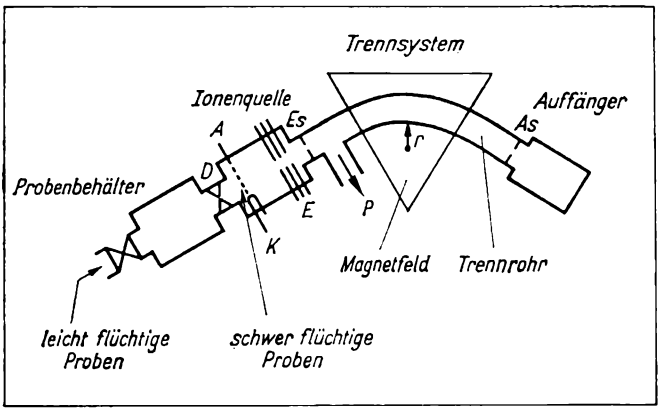


Bild 4.5.7. Schema eines 60°-Sektorfeldmassenspektrometers mit Elektronenstoßionenquelle

Gleichung (4.5.1) gibt die Lage eines Peaks im Massenspektrum an, falls das Ion im Stoßraum der Quelle gebildet wurde. Fragmentieren dagegen Ionen mit einer Lebensdauer von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} s irgendwo zwischen Ionenquelle und Auffänger, so ist Gleichung (4.5.1) nicht mehr erfüllt. Wird ein derartiges metastabiles Ion mit der Masse m_0 beschleunigt und zerfällt vor der Trennung unter Bildung des Fragmentions m_t, so gibt sich eine Lage im Spektrum zu

$$m^* = \frac{m_t^2}{m_0} = \frac{r^2 B^2}{2U} \tag{4.5.2}$$

Das metastabile Ion mit der Masse m_0 erscheint also weder bei der Massenzahl m_0 noch bei der Massenzahl m_t, sondern bei der Massenzahl m^* im Spektrum. Da die m^* mit unterschiedlicher Energie entstehen, tritt im Spektrum ein breiter, flacher Peak (»metastabiler Peak«) auf. Der m/e-Wert eines metastabilen Peaks ist meist nicht ganzzahlig. Man bestimmt seinen Wert durch lineares Interpolieren zwischen den beiden rechts und links benachbarten Fragmentpeaks. Metastabile Peaks erreichen nur selten hohe Intensität. Sie werden besonders deutlich sichtbar, wenn gleichzeitig mit dem Normalspektrum (Bild 4.5.8, untere Spur) ein Spektrum mit höherer Verstärkung (Bild 4.5.8, obere Spur) registriert wird.

IONENAUFFÄNGER. Nach Passieren des Trennsystems und des Austrittsspaltes As treffen die Ionen auf den Auffänger. Ihre Ladung, die sie dort abgeben, wird über einen Hochohmwiderstand zur Erde abgeleitet. Der dabei am Widerstand entstehende Spannungsabfall, der der Ionenmenge proportional ist, wird nach genügender Ver-

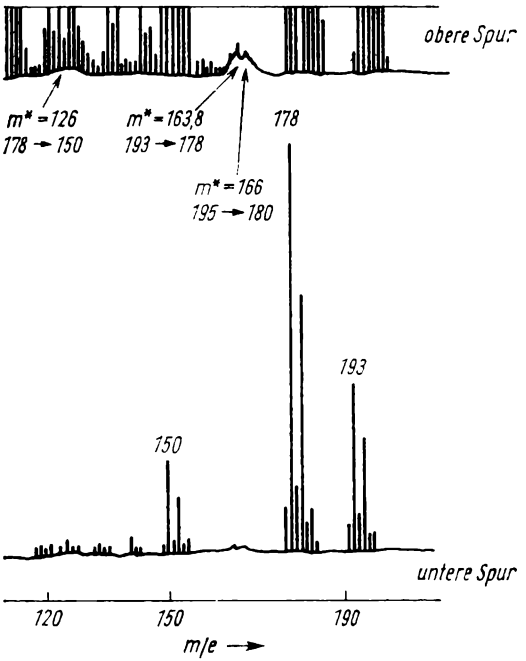


Bild 4.5.8. Ausschnitt aus dem 20 eV-Originalspektrum des 1-Methoxy-2,6-dichlor-3,5-deuteroanilins (Verstärkung für die gleichzeitig registrierte obere Spur etwa 10fach höher)

stärkung von einer geeigneten Registriereinrichtung (Kompensationsschreiber, Analog-Digital-Wandler o. a.) gemessen. Für qualitative Untersuchungen, bei denen oft sehr geringe Ionenströme zu messen sind, wird als Vorverstärker bevorzugt der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt. Die Empfindlichkeit wird dadurch gegenüber den einfachen Auffängern um mehrere Zehnerpotenzen erhöht. Der Verstärkungsfaktor ist aber bis zu einem gewissen Grade von Masse und Struktur des auftreffenden Ions abhängig [4.5.6].

4.5.3. Meßtechnik

DIE PROBE. Der massenspektrometrischen Untersuchung sind nur solche Proben zugänglich, die ohne Zersetzung den zur Aufnahme des Spektrums erforderlichen Dampfdruck erreichen (s. S. 327). Diese Bedingung wird vom überwiegenden Teil der organischen Verbindungen erfüllt. Nur Hochpolymere und Verbindungen mit polaren Gruppen werden im allgemeinen vor Erreichen des Mindestdampfdruckes thermisch zersetzt. Bei Hochpolymeren muß man sich meist darauf beschränken, die Pyrolyseprodukte zu untersuchen. Verbindungen mit polaren Gruppen können massenspektrometrisch untersucht werden, wenn man sie vorher in leichter flüchtige Derivate überführt (z. B. Methylierung oder Acetylierung von Zuckern).

Die Probenmenge beträgt normalerweise etwa 1 mg. Sie läßt sich durch direkte Probeneinführung und schnelle Registrierung des Spektrums jedoch bis zum µg-Bereich erniedrigen. An die Reinheit der zu untersuchenden Verbindung werden für qualitative Analysen keine hohen Anforderungen gestellt. Die Peaks, die von Verunreinigungen stammen, haben meist eine geringe Intensität, und die Auswertung des Spektrums wird davon kaum beeinträchtigt.
Spektren von Gemischen, in denen die Komponenten in vergleichbaren Konzentrationen vorkommen, sind nicht auswertbar, da eine Zuordnung der Peaks zu den verschiedenen Verbindungen unmöglich wird. Das Vorliegen einer Mischung kann erkannt werden, wenn die Komponenten unterschiedlichen Dampfdruck aufweisen und im Einlaßsystem fraktioniert verdampft werden. Die Spektren, die zu Beginn und gegen Ende der Probeneinführung aufgenommen werden, zeigen dann ein unterschiedliches Aussehen, woraus häufig auf die einzelnen Komponenten geschlossen werden kann.

UNTERGRUND. Mit einem Massenspektrometer kann auch ohne Einführung der Probe ein Spektrum erhalten werden. Dieses »Untergrund«-Spektrum wird verursacht durch Undichtigkeiten (O_2, N_2, Ar u. a.), durch Zurückschlagen von Pumpentreibmitteln (Hg, Diffusionspumpenöle) und durch Reste von vorher untersuchten Substanzen. Es ist deshalb notwendig, die Sauberkeit des Gerätes vor Einführung der Probe mittels eines Untergrundspektrums zu überprüfen und den Untergrund bei der Interpretation der Spektren zu berücksichtigen. Besonders unangenehm ist der hohe Untergrund bei schwer flüchtigen oder leicht adsorbierbaren Verbindungen. Man versucht dann, durch Einführung von Lösungsmitteln oder der zu analysierenden Probe in relativ großen Mengen und anschließendes Abpumpen die Verunreinigungen zu verdrängen (»Spülen«). In hartnäckigen Fällen muß der gesamte Weg vom Einlaßteil bis zum Auffänger unter ständigem Abpumpen mehrere Stunden lang auf höhere Temperaturen erhitzt werden (»Ausheizen«).

MASSENZUORDNUNG. Vor Auswertung eines Massenspektrums müssen den einzelnen Peaks die zugehörigen Massenzahlen zugeordnet werden. Dafür wählt man zunächst einen Bezugswert, von dem aus die anderen Peaks abgezählt werden können. Als Bezugswerte dienen die Peaks von Luft oder Quecksilber, die in fast allen Spektren auftreten (vgl. Untergrund). Das gesamte Spektrum kann aber nur dann abgezählt werden, wenn die meisten Massenzahlen belegt sind und keine größeren Leerstellen auftreten. Andernfalls muß man eine Markiersubstanz als inneren Massenzahlstandard zugeben. Die dafür geeigneten Substanzen (z. B. Perfluorkerosin) weisen zahlreiche charakteristische Peaks auf, die über einen großen Massenbereich verteilt sind.

INTENSITÄTSANGABE. Massenspektren werden allgemein in Form von Strichspektren dargestellt. Die gemessene Peakintensität in Skalenteilen wird in den Maßeinheiten % B oder $\% \sum a$ dargestellt. Die Maßeinheit % B gibt die relativen Intensi-

tät eines Peaks in bezug auf den größten Peak eines Spektrums, den Basispeak, an. Seine Intensität wird gleich 100 gesetzt. Dieses Intensitätsmaß eignet sich zum Vergleich von Peakintensitäten innerhalb eines Spektrums.
Das Intensitätsmaß $\% \sum a$ gibt den Anteil eines bestimmten Ions an der Summe aller Peakintensitäten a, wobei die Summierung bei dem Peak mit der Massenzahl a beginnt. $\% \sum a$ dient zum Intensitätsvergleich verschiedener Massenspektren untereinander.

4.5.4. Analytische Anwendung

Als Mikro- und Spurenmethode dient die Massenspektrometrie zur quantitativen Analyse von Gasen und Flüssigkeiten, zur Gruppenanalyse von Kohlenwasserstoffen oder zur Strukturanalyse von organischen, metallorganischen und anorganischen Verbindungen. Weiterhin wird die Massenspektrometrie für spezielle physikalisch-chemische Untersuchungen wie z. B. zu Nachweis von Oberflächenreaktionen, Explosionsvorgängen oder Photolysereaktionen, zur Analyse geochemischer Prozesse und kosmischer Vorgänge eingesetzt. Von all diesen Methoden (Tab. 4.5.5) soll im weiteren nur auf den Einsatz zur Strukturanalyse eingegangen werden. Hier liefert die Massenspektrometrie Angaben über Molekülmasse, Brutto- und Strukturformel [4.5.26, 4.5.27].

DIE MOLEKÜLMASSE. Die Massenzahl des Molekülpeaks ist gleich der relativen Molekülmasse der leichtesten Isotopenkombination in der untersuchten Verbindung. Die Intensität des Molekülpeaks gibt Auskunft über die Art der Verbindungsklasse. In der folgenden Zusammenstellung sind häufig vorkommende Verbindungsklassen nach abnehmender Peakintensität geordnet: Aromaten > Olefine > n-Alkane > Amine > Ketone > Alkohole > Säuren > i-Alkane > i-Alkohole. Bei den zuerst genannten Verbindungsklassen ist die Erkennung des Molekülpeaks unproblematisch. Untersucht man aber Verbindungen, bei denen eine geringe Molekülionenintensität zu erwarten ist, so darf der Peak mit der größten Massenzahl nicht schlechthin als Molekülpeak angesehen werden. Man findet z. B. bei verzweigten Alkoholen intensive Peaks, die 18 Masseneinheiten unterhalb der Molekülmasse liegen (Wasserabspaltung), während der Molekülpeak selbst meist nicht zu erkennen ist. Falsche Angaben über die Molekülmasse sind außerdem möglich bei bevorzugten Wasserstoffabspaltungen aus dem Molekülion (M − 1, M − 2 u. a.) oder bei Wasserstoffübertragungsreaktionen (M + 1). Letztere setzen den Zusammenstoß des Molekülions mit einem anderen Molekül voraus und treten daher nur bei relativ hohen Drücken auf.

ISOTOPENPEAKS UND SUMMENFORMEL. Die meisten Elemente, die am Aufbau der organischen Verbindungen beteiligt sind, bestehen aus einem Gemisch mehrerer Isotope. Infolge der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Isotope liegen in den organischen Verbindungen mehrere Molekülsorten vor, die sich lediglich in ihrer

Tabelle 4.5.5. Einsatz massenspektrometrischer Methoden

Analysenverfahren	Einsatzgebiet	Substanzklassen	Ionisation	Bemerkung	Meßgröße	Literatur
Molekülmassenbestimmung	chemisch-analytische Gemischanalyse	organische Verbindungen	Gasentladung Elektronenanlagerungsionenquelle $AB + e \rightarrow AB^-$ Feldionisation (Feldionenquelle)	kaum Bruchstückbildung, da Energieübertragung auf Moleküle gering $10^0 \ldots 10^{-2}$ Pa	m/e, I	[4.5.6] [4.5.7]
Präzisionsmassenbestimmung	relative Atommassen oder Molekülmassen	Elemente		Peakmatching an doppelfokussierenden Geräten	m/e, H_l	[4.5.8]
Qualitative Analyse (möglich auch mit GC-Kopplung)	Strukturaufklärung (Chemie, Biochemie, Medizin) Prozeßüberwachung	organische, metallorganische und anorganische Verbindungen soweit bis 500 °C unzersetzt verdampfbar (für Polymere, Zucker, Amide ungeeignet)	Stoßionisation (Elektronenstoßionenquelle) $AB + e \rightarrow AB^+ + 2e^-$	$10^{-3} \ldots 10^{-4}$ Pa MS-Spektrometer als substanzspezifischer Detektor für GC	m/e, $I(H_l)$ Ionisations-, Erscheinungspotentiale, metastabile Ionen	[4.5.10] [4.5.11] [4.5.15]
Quantitative Analyse	Gemischanalyse Atemgasanalyse (Medizin) Restgasanalyse (Lecksuche) (Vakuumtechnik) Spurenanalyse	technische KW Gase anorganische Feststoffe, Legierungen, Metalle	Stoßionisation	Nachweisgruppe etwa 0,01 ppm KW Leckraten bis 10^{-7} Pa cm^3 s^{-1}	m/e, I	[4.5.12] [4.5.13] [4.5.14]

Tabelle 4.5.5. (Fortsetzung)

Analysenverfahren	Einsatzgebiet	Substanzklassen	Ionisation	Bemerkung	Meßgröße	Literatur
Ionenhäufigkeitsbestimmung	natürliche Isotopenhäufigkeiten Kernphysik	Mineralien Kernbrennstoffe	Ionisation an heißen Metalloberflächen (thermische Oberflächenionisation)	Probemenge 10^{-12} g	H_t	[4.5.15] [4.5.19] [4.5.22]
	Isotopenverdünnungsanalyse Altersbestimmung Paläotemperaturbestimmung	organische Verbindungen Mineralien	Stoßionisation			
Physikalisch-chemische Untersuchungen	Bindungsenergie und -enthalpien	organische Verbindungen	Photoionisation $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$		Ionisations-, Auftrittspotentiale	[4.5.16] [4.5.17]
		Elemente	Stoßionisation			
	Dampfdruckmessungen, Thermodynamische Untersuchungen	anorganische, organische Verbindung	Stoßionenquellen Thermoionen	für anorganische Verbindung Verdampfen mit KNUDSEN-Zelle	p, t, m/e, I	[4.5.18]
	Identifizierung und Mengenbestimmung von Reaktionsprozessen in der Quelle	Explosionsprozesse thermischer Zersetzungsreaktion, Photolyse, Reaktion von Radikalen	Stoßionisation Photoionisation	zur Untersuchung photochemischer Reaktionen	m/e, I	[4.5.20]
	Wechselwirkung von Ionen und Materie	organische Verbindungen	Ionisation durch Ionenstoß $AB + C^+ \rightarrow ABC^+$ (IMR)	Doppelmassenspektrometer Ionenquellendruck 10^{-1} Pa	m/e, I	[4.5.21]

Molekülmasse unterscheiden. Die Masse der Moleküle, in denen ausschließlich die leichten Isotope enthalten sind, wurde als massenspektrometrische Molekülmasse definiert (s. S. 332). Der zugehörige Peak im Massenspektrum ist der Molekülpeak. Durch die Anwesenheit von schweren Isotopen im Molekül erhält man aber auch Peaks, deren Massenzahl größer ist als die massenspektrometrische Molekülmasse. Sie werden als Isotopenpeaks bezeichnet. Zum Beispiel bezieht sich die massenspektrometrische Molekülmasse des Formaldehyds auf das Molekül $^{12}CH_2{}^{16}O$ (Massenzahl 30). Daneben kommen auf Grund der Kombinationen $^{13}CH_2{}^{16}O$, $^{12}CHD^{16}O$, $^{12}CH_2{}^{18}O$ usw. auch die Massenzahlen 31 bis 35 vor. Die Intensität der zugehörigen Isotopenpeaks ist jedoch relativ gering, da sie natürlichen Häufigkeiten der schweren Isotope (^{13}C, D ^{18}O) bei 1 % oder darunter liegen. Daher treten die meisten Isotopenpeaks im Massenspektrum nicht in Erscheinung, und man braucht nicht zu befürchten, daß die Auswertung durch eine Vielzahl von Peaks erschwert wird.
Die zum Molekülpeak gehörigen Isotopenpeaks besitzen große Bedeutung, da aus ihrer Lage und Intensität in vielen Fällen auf die Bruttoformel geschlossen werden kann. In Tabelle 4.5.6 sind von einigen wichtigen Isotopen die Massenzahlen und die relativen natürlichen Häufigkeiten aufgeführt.

Tabelle 4.5.6. Massenzahlen einiger Isotope und relative natürliche Häufigkeiten der schwereren Isotope (bezogen auf die Häufigkeiten der leichteren Isotope)

Element	MZ	MZ	Natürliche Häufigkeit in % rel.
C	12	13	1,1
H	1	2	0,02
O	16	18	0,2
N	14	15	0,4
Cl	35	37	32,4
Br	79	81	98,1
B	10	11	405
S	32	34	4,4

Die Intensitätsverteilung von Molekül- und Isotopenpeaks läßt sich unter Annahme einer Binominalverteilung berechnen. Bei zwei Isotopen a_1 und a_2 eines Elementes mit den Häufigkeiten h_{a1} und h_{a2} erhält man die Intensitätsverteilung

$$I_{pj} = \text{const.}\ (h_{a1} + h_{a2})^{q_i} \tag{4.5.3}$$

q_i Anzahl der Atome des Elementes i

Falls $h_{a2} \ll h_{a1}$, darf man für zwei Elemente mit zwei natürlichen Isotopen die Binominalreihe nach dem zweiten Glied abbrechen. Das trifft z. B. für die Elemente C, H und N zu, wenn in einem Molekül die Zahl der Atome q_i nicht zu groß ist (z. B. $q_i < 20$ bis 30 für Kohlenstoff).

Der Beitrag der Isotope ^2H und ^{15}N zum (M + 1)-Peak ist gering. In CHON Hal-Verbindungen wird der (M + 1)-Peak im wesentlichen nur durch ^{13}C verursacht. Aus seiner relativen Intensität kann man gemäß

$$I(M + 1)/I(M) = 0{,}011 n_c \qquad (4.5.4)$$

die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül abschätzen. Bei mehreren Stickstoffmolekülen im Molekül muß die Intensität des (M + 1)-Peaks vor der Berechnung der C-Zahl korrigiert werden entsprechend $h(^{15}N) = 0{,}004$.
Wegen des geringen Intensitätsbeitrages von H, N und O zu den Isotopenpeaks können diese Elemente nicht aus Intensitätsverhältnissen (analog C) nachgewiesen werden. Bei Gegenwart der Elemente Cl, Br, B oder S weisen die Isotopenpeaks beträchtliche Intensität auf. Man erhält charakteristische Intensitätsverteilungen (»Isotopenmuster«), aus denen man Art und Anzahl dieser Elemente sofort erkennt. Zur Veranschaulichung sind im Bild 4.5.9 die Intensitätsverhältnisse von Molekülpeak und Isotopenpeak graphisch dargestellt, wie sie bei Molekülen mit 1, 2 oder 3 Chlor- bzw. Bromatomen auftreten.

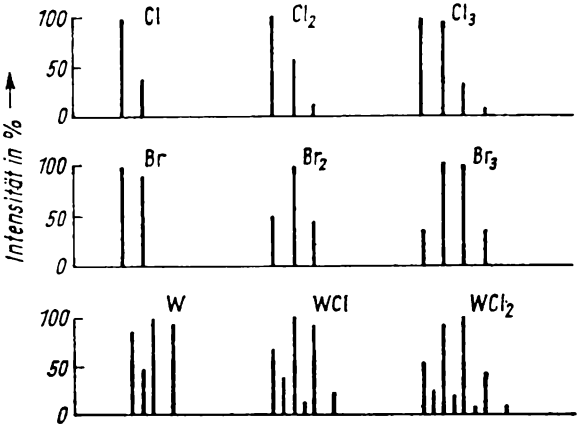


Bild 4.5.9. Isotopenmuster zum visuellen Spektrenvergleich

Aussagen über vorhandenen Stickstoff ergeben sich aus einem anderen Zusammenhang. Unter den Elementen, die für den Aufbau organischer Verbindungen Bedeutung haben, besitzt nur Stickstoff eine geradzahlige Massenzahl des Hauptisotops (MZ 14) bei ungeradzahliger Bindigkeit. Deshalb ist für Verbindungen eines Stickstoffatoms mit Elementen, deren Atommasse und Bindigkeit beide geradzahlig (z. B. Sauerstoff) oder ungeradzahlig (z. B. Wasserstoff) sind, die massenspektrometrische Molekülmasse stets ungeradzahlig. Die Verallgemeinerung auf Moleküle mit mehreren N-Atomen führt zur »Stickstoffregel«: Moleküle mit ungerader Zahl von Stickstoffatomen besitzen ungeradzahlige Molekülmasse. Moleküle mit gerader Molekülmasse sind stickstofffrei oder enthalten eine gerade Zahl von Stickstoffatomen.

Die Verallgemeinerung von Gleichung (4.5.3) auf Moleküle aus l Elementen mit jeweils k verschiedenen Isotopen führt zu

$$I_{pj} = \text{const.} \prod_{i=1} (h_{i1} + h_{i2} + \ldots + h_{ik})^{a_i} \qquad (4.5.5)$$

h_{ik} Isotopenhäufigkeit des k-ten Isotops vom Element i

Die manuelle numerische Lösung von Gleichung (4.5.5) (RIEDELsche Addiplikationsmethode [4.5.9]) ist bei Verbindungen mit mehreren isotopenreichen Elementen mit erheblichem Aufwand verbunden. Die Berechnung der Intensitätsverteilung erfolgt dann zweckmäßig durch Einsatz der maschinellen Rechentechnik. In weniger komplizierten Fällen können die vom Rechner ermittelten Isotopenmuster für den visuellen Spektrenvergleich benutzt werden [4.5.25], (Bild 4.5.9, untere Reihe).

STRUKTURFORMEL. Die Strukturformel einer Verbindung kann aus dem Massenspektrum nicht einfach abgeleitet werden, indem man den vorhandenen Peaks bestimmte Bruchstücke zuordnet und die gefundenen Strukturelemente zur Struktur des Gesamtmoleküls addiert. Maßgebend für die auftretenden Peaks ist das vorherrschende Fragmentierungsschema und damit das Molekül in seiner Gesamtheit. Einzelne Strukturelemente haben zwar einen entscheidenden Einfluß auf die Fragmentierung, sie müssen aber deshalb im Spektrum nicht unbedingt als Peak mit der betreffenden Massenzahl erscheinen.
Es ist z. B. abwegig, das Vorliegen einer Carbonylverbindung von einem Peak bei der Massenzahl 28 ($\triangleq CO^+$) abhängig zu machen. Carbonylverbindungen fragmentieren bevorzugt nach dem Mechanismus der Oniumspaltung, und im Spektrum sind daher vor allem Peaks zu erwarten, die den gebildeten Oniumionen entsprechen. Außerdem erfordert die Vielzahl der in einem Massenspektrum enthaltenen Peaks sowie ihre Mehrdeutigkeit ein gezieltes Auswerteprogramm. Hierzu gehören sowohl Informationen über die Vorgeschichte der Probe, als auch die Auswahl der wichtigsten Peaks sowie die Rangfolge ihrer Interpretation. Bei längerer Auswertepraxis wird man aufgrund der engen Verflechtung der einzelnen Peakbereiche ein kombiniertes Abfragen dem hier demonstrierten zeitlichen Nacheinander vorziehen.

a) Vorgeschichte der Probe

Die Vorkenntnisse über die Probe wie Syntheseweg, Reinheitsgrad bzw. Elementaranalyse geben erste Hinweise in Form von Strukturvorschlägen auf die Art und Anzahl der möglichen Elemente oder auf das Vorliegen von Verunreinigungen. Sie engen die Zahl der denkbaren Strukturen auf bestimmte Verbindungen oder Verbindungsklassen ein und sind deshalb ein wesentlicher Bestandteil der rationellen Bearbeitung von massenspektroskopischen Meßdaten.

b) Peakauswahl

Nicht jeder Peak eines Massenspektrums muß gedeutet werden. Man wertet deshalb nur einige markante Peaks bzw. Peakgruppen aus. Hierzu gehören: Der Molekülpeak-

bereich, Peaks im Bereich MM-60 $\leqq$ MZ $\leqq$ MM (Massendifferenzen), Peaks im Bereich 26 $\leqq$ MZ $\leqq$ 100 (Schlüsselbruchstücke). Bei Verbindungen mit einer Molekülmasse MM > 160 können ferner alle Peaks mit einer Intensität von > 10% B oder die Maxima einer jeweiligen Peakgruppe unabhängig von ihrer Intensität herangezogen werden. Sie weisen auf dominante Fragmentierungen hin.

c) Molekülmasse

Die Massenspektroskopie ist die einzige spektroskopische Analysenmethode, die eine direkte Bestimmung der Molekülmasse erlaubt. Damit ist der Molekülpeak, soweit Molekülionen energetisch stabil sind, zugleich die wertvollste Information des Massenspektrums. Die Ermittlung des Molekülpeaks erfolgt durch die Bestimmung »sinnvoller« Massendifferenzen und »sinnvoller« Isotopenmuster.
Anstelle der vielen sinnvollen Massendifferenzen prüft man bei der praktischen Durchführung jedoch zweckmäßigerweise, ob die Differenz zwischen dem postulierten Molekülpeak und einem Fragmentpeak eine »nicht-sinnvolle« Massendifferenz ergibt. Hierzu gehören, wenn man die Elemente C, H, N, O, S, P und Halogen betrachtet, folgende Massendifferenzen:

$$4 < \Delta MZ < 15$$

$$20 < \Delta MZ < 25$$

$$34 < \Delta MZ < 38 \qquad \text{(Cl-freie Verbindungen)}$$

Nur wenn keine derartigen »verbotenen« Massendifferenzen auftreten, darf der betrachtete Peak als Molekülpeak angesprochen werden.
Die Intensitätsverteilung zwischen Molekülpeak und seinen Isotopentrabanten M + 1, M + 2 ... M + i ist durch die Art und Anzahl der vorkommenden Elemente einer Verbindung vorgegeben [Gl. (4.5.4) und (4.5.5)]. Für B-freie organische Verbindungen (C, H, N, O, S, P, Halogen) muß für Molekülmassen 2 < MM < 500 die Intensität des (M + 1) Peaks stets kleiner als die des Molekülpeaks sein; für Cl- und Br-freie Verbindungen gilt weiterhin $I_{M+2} < I_M$. Bei Verbindungen höherer Molekülmasse muß man die Intensitätsverhältnisse mittels Gleichung (4.5.4) und (4.5.5) abschätzen. Entsprechendes gilt für Verbindungen mit vielen Heteroatomen mit markanten Isotopenverteilungen (Cl, Br, B).

d) Bruttoformel des Moleküls

Aus Lage und Intensität des Molekülpeaks bzw. seiner Isotopenpeaks werden Art und Anzahl der Elemente ermittelt. Für CHNO(FP)-Verbindungen kann man jedoch nur die Zahl der C-Atome aus der Intensität des (M + 1) Peaks abschätzen. Die anderen Elemente sind monoisotop (P und F) bzw. quasimonoisotop (O, H, N), d. h., sie liefern keinen Beitrag zur Intensität der Isotopenpeaks. Lediglich die Zahl der N-Atome kann aus der Gradzahligkeit bzw. Ungradzahligkeit der Molekülmasse geschätzt werden (Stickstoffregel). Für CHNO(FP)-Verbindungen läßt sich die Bruttoformel des Molekülions also nur durch Zusatzinformationen (z. B. Elementar-

analyse) eindeutig ermitteln. Die Zahl der Cl, Br, Si, S-Atome kann man dagegen aus dem Massenspektrum meist eindeutig festlegen.

e) Strukturparameter

Zum Bestimmen der Massendifferenzen werden alle Peaks im Bereich MM-60 unabhängig ihrer Intensität ausgewertet, bei starken, einzelstehenden Peaks jedoch nur jene für die Isotopenkombinationen mit den jeweils leichtesten Isotopen. Die Zahl der möglichen Bruttoformeln der in diesem Bereich abgespaltenen relativ kleinen Radikale oder Neutralteile ist gering. Eine Aussage über funktionelle Gruppen ist dadurch möglich. Da einfache Fragmentierungen gegenüber komplizierten Umlagerungen dominieren, handelt es sich meist um endständige Gruppen. Die Identifizierung erfolgt mittels Tabelle 4.5.7 für kleine ausgesuchte Moleküle. Für komplizierte

Tabelle 4.5.7. Massendifferenzen zwischen Molekül- und Fragmentpeak

MZ	Mögliche Formel	Hinweis auf
15	CH_3	Methylgruppe
16	NH_2	Amine, aromatische Säureamide
17	OH	Alkohole, Carbonsäuren
17	NH_3	Amine
18	H_2O	Alkohole, Phenole, Aldehyde
19	F	Fluorverbindungen
26	C_2H_2	kondensierte Aromaten
27	HCN	N-Heterocyclen, aromatische Amine
28	CO	O-Heterocyclen, Phenole, Chinone
28	HCN + H	N-Heterocyclen, aromatische Amine
28	C_2H_4	viele Verbindungsklassen
29	CHO	aromatische Aldehyde, Phenole, Chinone
29	C_2H_5	Ethylgruppe
30	CH_2O	aromatische Ether, Ester
30	NO	aromatische Nitroverbindungen
31	CH_3O	Methylacetale, Methylester
34	H_2S	Thiole
35	^{35}Cl	Chlorverbindungen
36	$H^{35}Cl$	Chlorverbindungen
43	CH_3CO	Acetylverbindungen
44	CH_3CHO	aliphatische Aldehyde
45	C_2H_5O	Ethylacetale, Ethylester
46	NO_2	Nitroverbindungen
48	CH_3SH	Methylthioether
59	CH_3COO	Methylester
60	CH_3COOH	aliphatische Acetate
64	SO_2	Sulfonamide
91	C_7H_7	Benzylverbindungen, N-Heterocyclen

Moleküle ist es sinnvoller, durch Variationsrechnung gemäß

$$MZ \in \sum_{1}^{l} m_i q_i \qquad (4.5.6)$$

MZ Massenzahl des Peaks
l Zahl der möglichen Elemente
m_i Masse der Isotope i
q_i Anzahl des Isotops i

alle Bruttoformeln für eine Massenzahl zu berechnen.
Diese Variationsrechnung kann entweder durch den Einsatz der maschinellen Rechentechnik erfolgen oder unter Benutzung von Auswertetabellen [4.5.24].
Für das Aufsuchen der Schlüsselbruchstücke werden Peaks mit einer Intensität von $>5\,\%$ B im Bereich 26 bis 100 m/e ausgewählt. Auch diese Peaks liefern Aussagen über funktionelle Gruppen (Tab. 4.5.8). Zum Unterschied zu den Massendifferenzen wird bei den Schlüsselbruchstücken die Summenformel des jeweiligen Peaks, also des geladenen Teilchens bestimmt.

Tabelle 4.5.8. Schlüsselbruchstücke

MZ	Mögliche Formel	Hinweis auf
30	$CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$	Amine
30	NO^+	Nitroverbindungen
31	$CH_2{=}\overset{+}{O}H$	Alkohole, Ether
39	$C_3H_3^+$	Aromaten, Heterocyclen
43	$CH_3{-}CO^+$	Acetylverbindungen (bei hoher Intensität)
44	CO_2^+	häufig als Zersetzungsprodukt
44	$\overset{+}{C}ONH_2$	Carbonsäureamide
44	$C_2H_6N^+$	Amine
45	$CH_3CH{=}\overset{+}{O}H$	Alkohole
45	$CH_3{-}\overset{+}{O}{=}CH_2$	Methylether
45	$COOH^+$ oder $C_2H_5O^+$	Carbonsäuren
45	CHS^+	Thiole, Thioether
47	$C^{35}Cl^+$	Chlorverbindungen
48	$CH_3\overset{+}{S}H$	Methylthioether
51	$C_4H_3^+$	Aromaten, Heterocyclen
58	$[CH_2{=}C(OH){-}CH_3]^+$	Ketone
58	$C_3H_8N^+$	Amine
59	$C_3H_7O^+$	Alkohole, Ether
59	$CH_3{-}O{-}C{\equiv}O^+$	Methylester
60	$[CH_2{=}C(OH)_2]^+$	Carbonsäuren
65	$C_5H_5^+$	Benzylverbindungen
73	$C_4H_9O^+$	Alkohole, Ether, Carbonsäuren
77	$C_6H_5^+$	Phenylgruppe
89	$C_7H_5^+$	Heterocyclen
91	$C_7H_7^+$	Benzylverbindungen
105	$C_6H_5{-}C{\equiv}O^+$	Benzoylverbindungen

f) Bruttoformel und Modellfragmentierungen

Das sukzessive Aneinanderreihen der Informationen aus den Massendifferenzen, den Schlüsselbruchstücken und der Kombination mit den Aussagen aus dem Molekülpeakbereich führt meist zu mehreren Strukturvorschlägen. Durch Anwendung der Fragmentierungsregeln können diese Vorschläge überprüft und auf ein Minimum eingeengt werden. Stimmen dabei die durch Modellfragmentierungen simulierten Massenzahlen mit den experimentell ermittelten überein, gilt der Strukturvorschlag als hinreichend gesichert.

Beobachtet man im Spektrum einen metastabilen Peak, so kann man leicht errechnen, bei welchen der vorhandenen Peaks Gleichung (4.5.2) erfüllt wird. Man erhält damit einen direkten Beweis, daß die Ionen m_1 in Ionen m_2 zerfallen. Während bei der Bildung der Massendifferenzen zahlreiche verschiedene Zerfallswege möglich sind, wird durch einen metastabilen Peak eine ganz bestimmter Abbau wahrscheinlich gemacht. Man kann daher den Zerfallsweg wesentlich zuverlässiger beschreiben.

Die für die Spektreninterpretation übliche Verfahrensweise soll an zwei Beispielen demonstriert werden.

Beispiel 1: Aus dem im Bild 4.5.10a dargestellten Spektrum folgt sofort die Molekülmasse von 148. Die Intensität des Isotopenpeaks bei Massenzahl 149 beträgt aufgrund präziser Vermessung im Originalspektrum 12% vom Molekülpeak, woraus auf 11 C-Atome im Molekül geschlossen werden kann. Die Verbindung ist frei von Cl, Br und S ((M + 2)-Peak ist nicht vorhanden) und enthält entweder keinen Stickstoff oder eine gerade Zahl an N-Atomen (geradzahlige Molmasse).

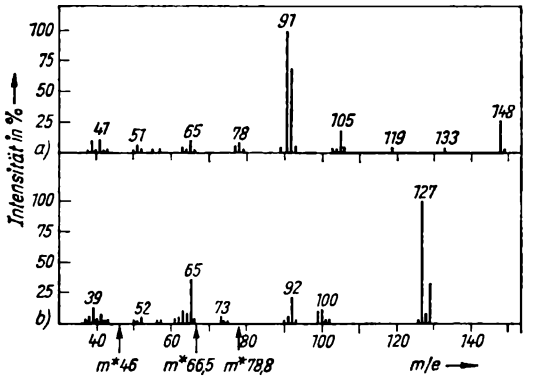
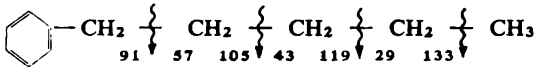


Bild 4.5.10. Beispiele zur Interpretation von Massenspektren

Aus den Schlüsselbruchstücken bei den Massenzahlen 39, 51, 65, 77 und 91 erhält man mit Hilfe der Tabelle 4.5.8 die Aussage, daß es sich wahrscheinlich um eine Benzylverbindung handelt. Für das Vorliegen eines Aromaten spricht auch die relativ hohe Intensität des Molekülpeaks. Durch Bildung der Massendifferenzen vom Molekülpeak aus ermittelt man zunächst die Abspaltung von 15 (CH_3-Gruppe). Die Differenzen zwischen den davor liegenden Peaks bei den Massenzahlen 133, 119, 105 und 91 betragen jeweils 14 (CH_2-Gruppen). Mit diesen Aussagen kann man bereits als gesuchte Verbindung *n*-Pentylbenzen postulieren, wobei die Anordnung der Seitenkette zunächst noch sehr will-

kürlich ist. Bei dieser Verbindung erfolgt der Abbau in der Seitenkette durch Alkyl- bzw. Olefinspaltung, wodurch die regelmäßige Peakfolge bis herab zur Massenzahl 105 erklärt wird:

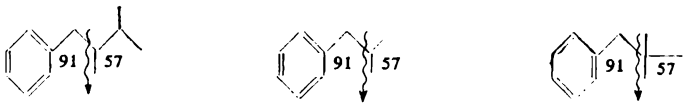


Mit geringer Intensität entstehen dabei auch die Kohlenwasserstoffbruchstücke $C_3H_5^+$ (41), $C_3H_7^+$ (43), $C_4H_9^+$ (57) u. a. Der Basispeak (91) wird durch das Tropyliumion $C_7H_7^+$ gebildet (Abspaltung der Butylgruppe als Radikal). Schließlich muß noch der intensive Peak bei Massenzahl 92 erklärt werden. Seine Bildung beruht auf McLAFFERTY-Umlagerung, die hier erfolgreich mit der Tropyliumspaltung konkurriert.



MZ 148 MZ 92

Die Anordnung der Seitenkette ist aus dem Massenspektrum erst dann zu beweisen, wenn die Spektren anderer C_{11}-Alkylbenzene zur Verfügung stehen. Man wird dann feststellen, daß mehrfach substituierte Alkylbenzene, wie z. B. Dimethyl-isopropyl-benzene, Methyl-*tert*·butylbenzene usw., nicht in Betracht kommen, weil in ihren Spektren Massenzahl 133 fast ausnahmslos den Basispeak bildet. Das Vorliegen eines α-verzweigten Pentylbenzens kann ausgeschlossen werden, da bei diesen die McLAFFERTY-Umlagerung praktisch völlig fehlt. Bei den restlichen 3 Strukturen:

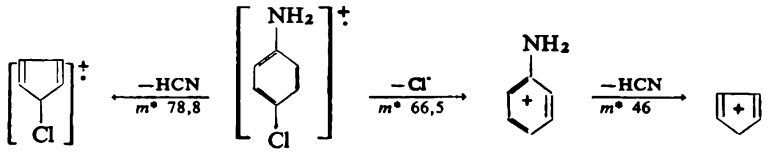


$I_{57} = 12\%$ $I_{57} = 30\%$ $I_{57} = 100\%$

bildet die Alkylspaltung wegen der hohen Stabilität der sekundären bzw. tertiären Butylionen ein ernsthafte Konkurrenz zur Tropyliumspaltung, wodurch sich die hohen relativen Intensitäten der Peaks bei Massenzahl 57, die unter den Formeln angegeben sind, erklären. Im angeführten Beispiel beträgt die relative Intensität des Peaks bei Massenzahl 57 aber nur 4%. Somit ist bewiesen, daß es sich um *n*-Pentylbenzen handelt.

Beispiel 2: Dem Massenspektrum (Bild 4.5.10b) kann man entnehmen, daß die massenspektrometrische Molekülmasse der untersuchten Verbindung 127 beträgt. Die relative Intensität des (M + 1)-Peaks von ,7% deutet auf 6 C-Atome im Molekül hin. Der (M + 2)-Peaks zeigt eine relative Intensität von etwa 32% und beweist damit die Anwesenheit eines Cl-Atoms. Ferner kann man aus der ungeradzahligen Molekülmasse folgern, daß es sich um eine N-haltige Verbindung handelt. Die Schlüsselbruchstücke mit den Massenzahlen 69 und 65 weisen auf einen Aromat hin (vgl. auch hohe Intensität des Molekülpeaks). Die Massendifferenzen zwischen Molekülpeak und den Peaks bei den Massenzahlen 100 und 99 betragen 27 und 28, woraus mittels Tabelle 4.5.7 auf Abspaltung von HCN bzw. HCN + H und daher auf das Vorliegen eines N-Heterocyclus oder eines aromatischen Amins geschlossen werden kann. Die Differenz zwischen Molekülpeak und Massenzahl 92 (=35) zeigt die Abspaltung eines Cl-Radikals an. Für die metastabilen Peaks, die im Spektrum enthalten sind, errechnen sich die Übergänge 127 → 100 (m^* 78,8), 127 → 92 (m^* 66,5) und 92 → 65 (m^* 46). Sie zeigen somit nochmals die Abspaltung von HCN und Cl an. Mittels dieser Aussagen kann als gesuchte Verbindung beispielsweise p-Chloranilin angegeben

werden. Die Fragmentierung dieser Verbindung, die durch metastabile Peaks belegt ist, verläuft nach folgendem Schema:



MZ = 100 MZ = 127 MZ = 62 MZ = 65

Man erkennt, daß die wichtigsten Peaks des Spektrums widerspruchsfrei erklärt werden, und das Spektrum wurde tatsächlich auch von dieser Verbindung erhalten. Jedoch geben m- und o-Chloranilin sehr ähnliche Spektren; es ist deshalb praktisch nicht möglich, diese Isomeren mittels Massenspektrometrie zu unterscheiden. Schließlich kann man auch von Pyridinderivaten der gleichen Bruttoformel ähnliche Spektren erwarten. Dieses Beispiel zeigt die Grenzen der massenspektrometrischen Strukturaufklärung und läßt zugleich erkennen, daß derartige Aufgaben nur durch Kombination mit anderen spektroskopischen Verfahren, speziell mit NMR-Spektroskopie, zu lösen sind.

LITERATURVERZEICHNIS

[4.1.1] DEHMELT, H. G., u. H. KRÜGER: Naturwissenschaften **37** (1950) 111
[4.1.2] BRATZEL, M. P., R. DAGNAL u. J. WINEFORDNER: Analytica chim. Acta **48** (1969) 197; **52** (1970) 157
[4.1.3] MASSMANN, H.: Spectrochim. Acta [London] **23B** (1968) 215
[4.1.4] Autorenkollektiv: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen. Kap. 2, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1970
[4.1.5] KORTÜM, G.: Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag, 1969
[4.1.6] BOBTELSKY, M.: Heterometry. Amsterdam: Elsevier, 1960
[4.1.7] POTAPOV, V. M.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **11** (1969) 1
[4.1.8] SNATZKE, G.: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry. London: Heyden u. Son Ltd., 1967
[4.1.9] LEONHARDT, G.: Z. Chem. **13** (1973) 81
[4.2.1] ELJASCHEWITSCH, M. A.: Atom- und Molekülspektroskopie. Moskau: Staatlicher Verlag für phys.-math. Literatur, 1962
[4.2.2] SAIDEL, A. N., W. K. PROKOFFJEW u. S. M. RAISKI: Spektraltabellen. Berlin: VEB Verlag Technik, 1955
[4.2.3] LARENZ, R. W.: Z. Physik **129** (1951) 327, 343
[4.2.4] ORNSTEIN, L. S., u. H. BRINKMANN: Physica **1** (1934) 797
[4.2.5] SEMENOWA, O. P.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **51** (1946) 683
[4.2.6] RIEMANN, M.: Z. analyt. Chem. **215** (1966) 407
[4.2.7] ARPADJAN, S., u. K. DOERFFEL: Jenaer Rundschau **19** (1974) 342
[4.2.8] SILBERSTEIN, Ck. I., u. M.: Reinststoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin: Akademie-Verlag, 1963
[4.2.9] SCHROLL, E.: Proc. XIV Coll. Spectr. Internat. Debrecen 1967, Bd. 1 S. 397
[4.2.10] RAUTSCHKE, R.: Habilitationsschrift, Halle 1968
[4.2.11] DOERFFEL, L., u. F. LEUTWEIN: Exp. Technik i. d. Physik. **1** (1953) 18
[4.2.12] BELCHER, R., S. L. BOGDANSKI u. A. TOWNSEND: Analytica chim. Acta **67** (1973) 1
[4.2.13] HOFFMANN, H. J., u. R. RÖHL: Plasma-Emissions-Spektrometrie. In: Analytiker-Taschenbuch Bd. 5, S. 69–92. Berlin: Akademie-Verlag, 1985
[4.2.14] LUONAMAA, N.: Spectrochim. Acta [London] **4** (1950) 400

[4.2.15] DOERFFEL, K.: Bergakademie (Freiberg) **7** (1955) 426
[4.2.16] VEB CARL ZEISS (Herausgeber): 0–24 – Eisenspektrum in Bogen und Funken. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, 1957
[4.2.17] ADDINK, N. W. H.: Spectrochim. Acta [London] **4** (1950) 36
[4.2.18] DOERFFEL, K.: Bergakademie (Freiberg) **8** (1956) 217
[4.2.19] DOERFFEL, K., u. E. DEMUTH: Spektrochim. Acta [London] **24** B, (1969) 167
[4.2.20] DITTRICH, K.: Atomabsorptionsspektrometrie. Berlin: Akademie-Verlag 1982
[4.2.21] WELZ, B.: Atomabsorptionsspektroskopie. Weinheim: Verlag Chemie, 1972
[4.2.22] SCHRÖN, W., u. L. ROST: Atomspektralanalyse. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969
[4.2.23] TÖRÖK, J. MIKA u. E. GEGUS: Emission Spectrochemical Analysis. Budapest: Akadémiai Kiado, 1978
[4.2.24] LAQUA, K.: Analytic. Chem. **221** (1966) 44 (Allg. Übersichtsartikel)
[4.2.25] BOCK, R.: Methoden der analytischen Chemie, Band 2/1. Weinheim: Verlag Chemie GmbH 1980
[4.2.26] ZEEGERS, P.-T. J., R. SMITH u. J. D. WINEFORDNER: Analytic. Chem. **40** (1968) 26A, (Übersichtsartikel Atomabsorption und Flammenspektrometrie)
[4.2.27] GERBATSCH, R., u. G. ARTUS: Z. analyt. Chem. **223** (1966) 81
[4.2.28] HERRMANN, R., u. C. T. J. ALKEMADE: Flammenphotometrie. Berlin: Springer Verlag, 1960
[4.2.29] SCHELLER, H.: Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse. Berlin: Verlag Technik, 1953
[4.2.30] PETRAKIEW u. M.: Jenaer Rundschau **17** (1972) 21
[4.2.31] SCARBOROOGH u. a.: Analytic. Chem. **39** (1967) 1394
[4.2.32] NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. München: R. Oldenbourg, 1962
[4.2.33] MÜLLER, R. O.: Spektrochemische Analyse mit Röntgenfluoreszenz. München-Wien: R. Oldenbourg, 1967
[4.2.34] BLOCHIN, M. A.: Physik der Röntgenstrahlen. Berlin: VEB Verlag Technik, 1957 (übersetzt aus dem Russischen)
[4.2.35] COMPTON, A. H., u. S. K. ALLISON: X-Rays in Theorie and Experiment. Toronto/New York/London: Van Nostrand Co. Inc., 1935
[4.2.36] Autorenkollektiv: Röntgenfluoreszenzanalyse. Anwendung im Betriebslaboratorium. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981
[4.2.37] BLOCHIN, M. A.: Methoden der Röntgenspektralanalyse. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1963 (übersetzt aus dem Russischen)
[4.2.38] CLARK, G. L.: Applied X-Rays. New York, Toronto, London: Mc-Graw-Hill Book Company, 1955
[4.2.39] PARRISH, W.: Philips' techn. Rdsch. **17** (1956) S. 206, 209 und 393
[4.2.40] DOERFFEL, K.: Z. analyt. Chem. **185** (1962) 1
[4.2.41] DWIGGINS, C. W.: Analytic. Chem. **33** (1961) 67
[4.2.42] TÖGEL, K.: Siemens-Z. **36** (1962) 497
[4.2.43] LINDH, U.: Anal. Chim. Acta **150** (1983) 233
[4.2.44] GILFRICH, J. V., u. Mitarb.: Analytic. Chem. **55** (1983) 187
[4.2.45] SCHLOEMER, H.: Zement-Kalk-Gips **13** (1960) 522
[4.2.46] DAVISE, N., u. B. C. HOECK: Analytic. Chem. **27** (1955) 1880
[4.2.47] BRODDA, B.-G. D. HERZ u. U. WENZEL: Anal. Chim. Acta **147** (1983) 105
[4.2.48] MATHIES, J. C., P. K. LUND u. W. EIDE: Analyt. Biochem. **3** (1962) 408
[4.2.49] SIMONOFF, M. J., ILABARDOR, C. HAMON u. G. SIMONOFF: Analytic Chem. **56** (1984) 454
[4.2.50] ROBBERECH, U., u. R. VAN GRIEKEN: Anal. Chim. Acta **147** (1983) 113
[4.2.51] ANDERMANN, G., u. F. FUJIWARA: Analytic. Chem. **56** (1984) 1711
[4.2.52] WEYL, R.: Z. angew. Physik **13** (1961) 283

[4.2.53] CULLITY, B. D.: Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956
[4.2.54] BRÜMMER, O.; KREBS, K. H., u. G. H. SCHNEIDER: Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1980
[4.3.1] WOLKENSTEIN, M. W.: Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle. Leipzig: Verlag B. G. Teubner, 1960
[4.3.2] HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure. a) II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York, Toronto, London: Van Nostrand, 1954; b) III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. New York, Toronto, London: Van Nostrand, 1966
[4.3.3] SCHOWTKA, K.-H., u. H. KRIEGSMANN: VEB Carl Zeiss Jena Nachr. **9** (1961) 3
[4.3.4] SESHADRI, K. S., u. R. N. JONES: Spectrochim. Acta [London] **19** (1963) 1013
[4.3.5] BRÜGEL, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. 3. Aufl. Darmstadt: D. Steinkopff 1962
[4.3.6] BÖRSDORF, R., u. M. SCHOLZ: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 4. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag, 1982
[4.3.7] BELLAMY, L. J.: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Darmstadt: D. Steinkopff, 1972
[4.3.8] GEISELER, G., u. H. SEIDEL: Die Wasserstoffbrückenbindung. Berlin: Akademie-Verlag, 1977 (WTB Nr. 224)
[4.3.9] MURTHY, A. S. N., u. C. N. R. RAO: J. molecular Structure **6** (1970) 253
[4.3.10] MILLER, F. A., u. C. H. WILKINS: Analytic. Chem. **24** (1952) 1253
[4.3.11] NARAYANAN, V. A.: Acta physica polon. **A 47**, (1975) 273
[4.3.12] JAFFÉ, H. H., u. M. ORCHIN: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. New York, London: Wiley, 1962
[4.3.13] DERKOSCH, J.: Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft, 1967
[4.3.14] SCHLÄFER, H. L., u. G. GLIEMANN: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, 1967
[4.3.15] GEPPERT, G.: Experimentelle Methoden der Molekülspektroskopie. Berlin: Akademie-Verlag, 1964
[4.3.16] SZYMANSKI, H. A. (Herausgeber): Raman-Spectroscopy, Theory and Practice. New York: Plenum Press, 1967
[4.3.17] HESSE, G., u. H. SCHILDKNECHT: Angew. Chem. **67** (1955) 737
[4.3.18] WERNER, G., u. K. KELLER: Chem. Ber. **93** (1960) 1274
[4.3.19] KUNATH, D., u. A. REKLAT: Z. Chem. **11** (1971) 361
[4.3.20] HUMMEL, D. O., u. F. SCHOLL: Atlas der Kunststoffanalyse, Bd. I Hochpolymere und Harze. München und Weinheim: Hanser Verlag und Verlag Chemie, 1968
[4.3.21] MOENKE, H.: Mineralspektren I und II. Berlin: Akademie-Verlag, 1962 und 1968
[4.3.22] DMS-Kartei, Dokumentation für Molekülsp roskopie. Weinheim und London: Verlag Chemie und Verlag Butterworth, 1966
[4.3.23] LANG, L. (Herausgeber): Absorption-Spectra in the Ultraviolet and Visible Regions, Bd. I bis IX. Budapest: Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, 1959 bis 1968
[4.3.24] KÖSSLER, I.: Methoden der Infrarotspektroskopie in der chemischen Analyse. Quantitative Analyse. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., 1966
[4.3.25] KORTÜM, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer Verlag, 1962
[4.3.26] KORENMAN, I. M.: Photometrische Analyse. Methoden der Bestimmung organischer Verbindungen. Moskau: Verlag Chemie, 1970 (russ.)
[4.3.27] KOCH, S., u. G. ACKERMANN: Z. Chem. **12** (1972) 410

[4.3.28] DANKWORTT, P. W., u. J. EISENBRAND: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest und Portig, 1964
[4.3.29] WHITE, R. G.: in Progress in Infrared Spectroscopy Vol. 1 (Herausgeber H. A. SZYMANSKI): Analytical Applications of UV, VIS and near IR Absorption Spectrophotometry. New York: Plenum Press, 1962
[4.3.30] KRUEGER, P. J., u. H. W. THOMPSON: Proc. Roy. Soc. [London] **A 250** (1959) 22
[4.3.31] TANAKA, S., K. TANABE u. H. KAMADA: Spectrochim. Acta [London] **23A** (1967) 209
[4.3.32] WEISSBERGER, A. (Herausgeber): Technique of Organic Chemistry. Vol. III, Organic Solvents. New York: Interscience Publ., Inc., 1955
[4.3.33] LANGE, B.: Kolorimetrische Analyse. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1962
[4.3.34] KOCH, O. G., u. G. A. KOCH-DEDIC: Handbuch der Spurenanalyse. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer Verlag, 1974
[4.3.35] FRAADE, D. J.: Regelungstechnik **13** (1965) 169
[4.3.36] AYLING, G. M.: Spectroscopic Methods of Identification of Microquantities of organic Materials. Applied Spectroscopy Reviews **8** (1974) 1–147
[4.3.37] MOENKE, H.: Fortschr. Mineralog. **40** (1963) 76
[4.3.38] DECHANT, J.: Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972
[4.3.39] KORTÜM, G.: Reflexionsspektroskopie. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1969
[4.4.1] WAUGH, J. S., L. M. HUBER u. M. HAEBERLEN: Physic. Rev. Letters **20** (1968) 180 bis 182
[4.4.2] PRUES, A., M. G. GIBBY u. J. S. WAUGH: J. chem. Physics **59** (1973) 569
[4.4.3] PRIMAS, H., R. ERNST u. R. ARNDT: Paper presented et the international meeting of Molecular Spectroscopy. Bologna 1959 (siehe auch Lit. [4.4.10] Bd. 2, S. 838 sowie [4.4.14] S. 31)
[4.4.4] MATTER, U. E., u. a.: Tetrahedron **25** (1969) 691–97
[4.4.5] LINDEMANN, L. P., u. J. Q. ADAMS: Analytic. Chem. **43** (1971) 1245
[4.4.6] DORMAN, D. E., M. JAUTELAT u. J. D. ROBERTS: J. org. Chemistry **36** (1971) 2757
[4.4.7] FREEMAN, R., H. D. W. HILL u. R. KAPTEIN: J. Magn. Resonance **7** (1972) 327
[4.4.8] FREEMAN, R., u. H. D. W. HILL: J. chem. Physics **63** (1970) 4103
[4.4.9] SUHR, H.: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin: Springer Verlag, 1965
[4.4.10] EMSLEY, J. W., J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE: High Resolution NMR-Spectroscopy. Oxford: Pergamon Press, 1966 (Bd. 1 u. 2)
[4.4.11] WILLIS, H. A., u. M. E. A. CUDBY: Appl. Spectrosc. Rev. **1** (1968), 237–88
[4.4.12] RADEGLIA, R.: Z. Chem. **14** (1974), 82
[4.4.13] GÜNTHER, H.: Chemie in unserer Zeit **8** (1974), 45 u. 84
[4.4.14] ZSCHUNKE, A.: Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der organischen Chemie. 2. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag, 1977 (WTB Nr. 88)
[4.4.15] BREMSER, W.: Chemiker-Ztg. **97** (1973), 248
[4.4.16] BHACCA, N. S., u. D. H. WILLIAMS: Application of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry. Illustrations from Steroid Field. San Francisco: Holden Day INC., 1966
[4.4.17] LEVY, G. C., u. G. L. NELSON: C-13-NMR for Organic Chemists. New York: Wiley-Interscience, 1972
[4.4.18] BREITMEYER, E., u. W. VOELTER: 13-C-NMR-Spectroskopie. Weinheim/Bergstr: Verlag Chemie, 1974
[4.4.19] FARRAR, T. C., u. E. D. BECKER: Pulse and Fourier Transform NMR. New York: Academic Press, 1971
[4.4.20] ENGELHARDT, G.: Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **21** (1974), 192
[4.4.21] DEVERELL, C.: NMR-Studies of Electrolyte Solutions. Progress in Magnetic Resonance. 1969

[4.4.22] RONAYNE, J., u. D. H. WILLIAMS: Annu. Rev. NMR-Spectorsc. 2 (1969)
[4.4.23] SIEVERS, R. E. Ed.: – NMR-Shift-Reagents. New York: Academic Press, 1973
[4.4.24] MÜLLER, G., K. MAUERSBERGER u. H. SPRINZ: Analyse stabiler Isotope durch spezielle Methoden. Berlin: Akademie-Verlag 1969 (Abschn. 9.2)
[4.4.25] PAULSEN, P. J., u. W. D. COOKE: Z. analyt. Chem. (Fres.) **218** (1966) 46
[4.4.26] JUNGNICKEL, J. L., u. J. W. FORBES: Analytic. Chem. **35** (1963) 938
[4.4.27] FOREMAN, M. I.: Nucl. Magn. Resonance **1** (1972) 295
[4.4.28] HAGUE, D. N.: Comp. Chem. Kinet. **1** (1969) 112
[4.4.29] RADEGLIA, R.: Ber. d. Bunsengesellsch. f. physik. Chem. **71** (1967) 1145
[4.4.30] MARQUARDT, F. H.: J. chem. Soc. [London], Sect. B (1971) 366
[4.4.31] MITCHELL, J. jr., u. Jen CHIU: Analytic. Chem. **41** (1969) 5248 R.
[4.4.32] KLEINPETER, E., u. R. BORSDORF: ^{13}C-NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie. Berlin: Akademie-Verlag 1981
[4.4.33] MARTIN, G. J.; MARTIN, M. L., u. J. P. GOUESNARD: ^{13}C-NMR-Spectroscopy. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1981
[4.4.34] DIXON, W. T., u. R. O. C. NORMAN: Proc. Chem. Soc. (1963) 97
[4.4.35] JANZEN, E. G.: Acc. Chem. Rev. **4** (1971) 31
[4.4.36] LIVINGSTONE, R., u. H. ZELDER: J. chem. Physics **44** (1966) 1245
[4.4.37] SCHÖSSLER, W., D. KIRSCH u. G. LASSMANN: Z. Chem. 13 (1973) 364
[4.4.38] GERSON, F.: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1967
[4.5.1] SPITELLER, G.: Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1966
[4.5.2] KINGSTON, D. G., J. T. BURSEY u. M. M. BURSEY: Chem. Reviews **74** 215 (1974)
[4.5.3] BENTLEY, T. W., u. A. W. JONSTONE: Adv. in Physic. org. Chem. **8** 194 (1970)
[4.5.4] BOSSHARDT, H., u. M. HESSE: Angew. Chem. **7** (1974) 256
[4.5.5] ARDENNE, M. v.: Tabellen der Elektrophysik Ionenphysik und Übermikroskopie. Berlin: Deutscher Verlag der Wiss., 1956
[4.5.6] BECKEY, H. D.: Z. Naturforsch. **17A**, 1163 (1962)
[4.5.7] CAMERON, A. E., u. E. WICKERS: J. Amer. chem. Soc. **84** 4175 (1962)
[4.5.8] BUDZIKIEWICZ, H., C. DJERASSI u. D. H. WILLIAMS: Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. San Francisco: Holden Day 1964
[4.5.9] RIEDEL, O.: Z. analyt. Chem. **217** (1966) 1
[4.5.10] BEYNON, H. J.: Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1960
[4.5.11] KIENITZ, H.: Massenspektrometrie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1958
[4.5.12] BENZ, W.: Massenspektrometrie organischer Verbindungen. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1969
[4.5.13] SCHUY, K. D., u. H. HINTERBERGER: Z. Naturforsch. **18a**, 95 (1963)
[4.5.14] INGHRAM, M. G., u. W. ACHUPKA: Rev. Sci. Instr. **24** 518 (1953)
[4.5.15] KISER, R. W.: Introduction to Mass Spectrometry and its Applications. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1965
[4.5.16] FIELD-FRANKLIN, F. H.: Elektronenimpakt Phänomena. New York: Akademie Press, 1957
[4.5.17] SCHUPKA, W. A., J. BERKOWITZ u. M. G. IMKHAM: J. chem. Physics **26** 1207 (1957)
[4.5.18] BRADLEY, J. N., u. G. B. KISTIALOWSKY: J. chem. Physics **35** 256 (1961)
[4.5.19] Autorenkollektiv: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971
[4.5.20] PHILLIPS, L. F., u. H. I. SCHIFF: J. chem. Physics **36** 3283 (1962)
[4.5.21] FIELD, F. H.: J. Amer. chem. Soc. **83** (1961) 1523
[4.5.22] LEIPZIGER, F. D., u. W. J. CROFT: Geochim. cosmochim. Acta [London] **28** 268 (1964)

[4.5.23] LITZOW, M. R., u. T. R. SPALDING: Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds. Amsterdam-London-New York: Elsevier Scientific Publishing company, 1973
[4.5.24] ADLER, B., U. BASLER, K. DATHE, K. DOERFFEL, W. HÖBOLD u. H. KASPER: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **16** (1974) 314
[4.5.25] ADLER, B., C. BENDZULLA u. C. RICHTER: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **19** (1977) 254
[4.5.26] REMANE, H., u. R. HERZSCHUH: Massenspektrometrie in der org. Chemie. Berlin: Akademie-Verlag, 1977 (WTB Nr. 200)
[4.5.27] BUDZIKIEWICZ, H.: „Massenspektrometrie" – eine Einführung. Taschentext Bd. 5. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1979

5. Beugungsmethoden

5.1. Allgemeines zu Beugungsmethoden

Mit Hilfe der Beugungsmethoden ist die Aufklärung von Strukturen möglich, bei denen die Abstände der Einzelheiten in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung liegen. Von Interesse für die Strukturaufklärung sind die Beugungserscheinungen, die bei sichtbarem Licht und bei Röntgenstrahlen auftreten. Weiterhin sind auch Elektronen- und Neutronenbeugungsmethoden im Einsatz. Bei den ersten beiden handelt es sich um die Beugung von elektromagnetischen Wellen, bei den letzteren um die von Materiewellen. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen sowie der Elektronen und Neutronen in der Größenordnung der Atomabstände liegt, liefern diese Beugungsmethoden Aussagen über die Anordnung und Abstände der Atome in kristallinen und teils auch in amorphen Stoffen.

BEUGUNG AN EINEM EINDIMENSIONALEN GITTER. Zunächst soll der Beugungsvorgang für eine ebene, monochromatische Welle betrachtet werden, die auf eine lineare Anordnung von Streuzentren, welche alle den gleichen Abstand a haben, auftrifft. Nach Bild 5.1.1 soll die monochromatische Strahlung mit der Wellenfront $\overline{E\,E'}$, unter dem Winkel Φ_0 gegen die Gittergerade geneigt, einfallen. Alle Streuzentren, die von der einfallenden Welle getroffen werden, senden dann selbst sphärische Elementarwellen aus. Diese Kugelwellen setzen sich zu neuen Wellenfronten mit geänderter Laufrichtung nach dem HUYGENSschen Prinzip zusammen. Diese Wellenfronten werden durch Konstruktion der gemeinsamen Tangenten $\overline{R\,R'}$ der Kreise mit den Streuzentren als Mittelpunkt erhalten. Sie verlaufen sowohl parallel zum Punktgitter ($\Phi_0 = 0$), als auch unter einem Winkel $\Phi_0 \neq 0$ zur Gittergeraden geneigt.
Wenn 2 Wellenzüge interferieren, hängt die resultierende Amplitude von den Einzelamplituden und vom Gangunterschied G der beiden Wellenzüge ab.
Dieser Gangunterschied benachbarter Strahlen ist durch die Strecke $\overline{ABC}$ gegeben. Er beträgt

$$G = a\,(\sin\Phi_0 + \sin\Phi) \tag{5.1.1}$$

$a = \overline{BD}$ Gitterkonstante des Punktgitters
Φ_0 Winkel zwischen einfallender Welle und der Gittergeraden
Φ Winkel zwischen gebeugtem Strahl und der Gittergeraden

Im allgemeinen verlaufen die Schwingungen in beiden Strahlen nicht gleichphasig. Nur wenn der Gangunterschied G ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ

beträgt, $G = n\lambda$ ($n = 1, 2, 3 \ldots$) besteht Gleichphasigkeit, und es wird für ein gegebenes Φ_0, a und λ unter diesem Winkel Φ gebeugte Intensität beobachtet.
Die Auslöschung in den anderen Richtungen ist um so vollkommener, je mehr Gitterpunkte an der Beugung beteiligt sind. Wenn, wie in einem Kristall, eine sehr große Anzahl von Streuzentren an der Interferenz beteiligt sind, hat die abgebeugte Strahlung nur dann eine merkliche Intensität, wenn die geeignete Orientierung innerhalb weniger Winkelminuten eingehalten ist.

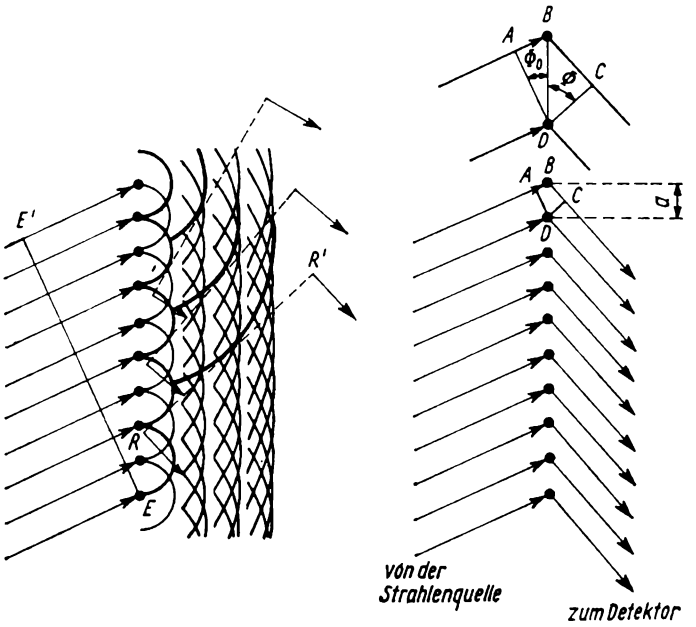


Bild 5.1.1. Beugung einer Wellenfront am linearen Punktgitter nach dem HUYGENSschen Prinzip und Ableitung der Interferenzbedingung

5.2. Röntgenbeugung

5.2.1. Kristallographische Grundlagen

DAS RAUMGITTER. Unter einem Kristall versteht man eine dreidimensional periodische Anordnung gleichartiger Bauelemente (Atome, Ionen oder Moleküle). Ein Kristallgitter kann im einfachsten Fall aus gleichen kleinsten Parallelepipeden mit den Kantenlängen a, b und c aufgebaut gedacht werden, an dessen Eckpunkten sich die punktförmig angenommenen Atome befinden.
Ein solches Parallelepiped wird als Elementarzelle bezeichnet. Jede Elementarzelle kann durch Verschieben in den 3 Kantenrichtungen a, b und c in eine benachbarte

Elementarzelle überführt werden. Die Kristallstruktur eines Festkörpers ist somit durch seine Elementarzelle vollständig beschrieben.
Als Koordinatensystem für das Kristallgitter bzw. die Elementarzelle werden zweckmäßig die Kanten a, b, c und die von diesen eingeschlossenen Winkel α, β und γ gewählt; a, b, c und α, β, γ sind die Gitterkonstanten des Kristalls.
Jede in der Natur vorkommende Kristallart läßt sich demnach in eines der folgenden 7 Kristallsysteme einordnen:

1. Kubisches System	$a = b = c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$
2. Tetragonales System	$a = b \neq c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$
3. Rhombisches System	$a \neq b \neq c;\ \alpha = \beta = \gamma = 90°$
4. Hexagonales System	$a = b \neq c;\ \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
5. Rhomboedrisches System	$a = b = c;\ \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
6. Monoklines System	$a \neq b \neq c;\ \alpha = \beta = 90°, \gamma \neq 90°$
7. Triklines System	$a \neq b \neq c;\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Außer an den Eckpunkten der Elementarzelle können auch auf den Seitenflächen oder im Zentrum der Elementarzelle Gitterpunkte liegen. Dadurch ergeben sich 7 weitere Möglichkeiten. Die nunmehr 14 Gitter werden als BRAVAIS- bzw. Translationsgitter bezeichnet.
Eine komplizierte Kristallstruktur von chemischen Verbindungen setzt sich aus mehreren solcher einfacher Kristallgitter zusammen. Steinsalz z. B. aus einem kubisch flächenzentrierten Chlorgitter und einem kubisch flächenzentrierten Natriumgitter. Auch andere zweiatomige Verbindungen aus einwertigen Atomen werden nach diesem Vorbild kristallisieren (Steinsalztyp) (Bild 5.2.1a). Bei größerer Atomradiendifferenz baut sich das 2. Atom im Zentrum der Elementarzelle ein (Caesiumchloridtyp,

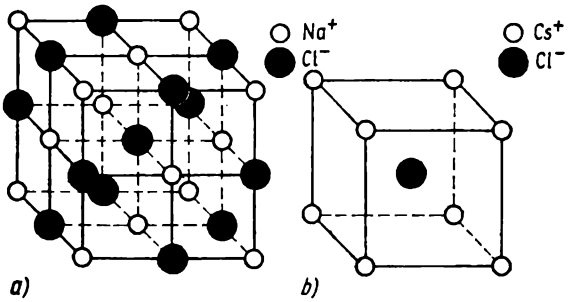


Bild 5.2.1. Kubische Elementarzellen
a) flächenzentriert (NaCl)
b) raumzentriert (CsCl)

Bild 5.2.1b). Außer dieser Einteilung gibt es noch weitere Klassifizierungsmöglichkeiten. Beachtet man die Symmetrieebenen, Symmetriezentren und Drehspiegelachsen), dann kann eine Kristallform auch durch diese Symmetrieelemente beschrieben werden. Durch Variation aller möglicher Symmetrieelemente ergeben sich auf diese Weise 32 Kristallklassen bzw. 230 Raumgruppen. Diese Raumgruppen werden durch bestimmte Symbole gekennzeichnet (nach HERMANN-MAUGUIN oder

SCHÖNFLIES). Nach dieser Einteilung und Bezeichnung sind die bisher bekannten kristallinen Substanzen in den »Internationalen Tabellen« [5.1] zusammengefaßt.

NETZEBENEN UND NETZEBENENABSTÄNDE. Durch das Raumgitter der Kristalle können beliebig viele Scharen paralleler Ebenen (Netzebenen) gelegt werden, die mit Atomen belegt sind. Die parallelen Ebenen einer Netzebenenschar folgen einander in gleichen Abständen (Bild 5.2.2). Die Lage einer beliebigen Netzebene im Koordinatensystem, das an das Kristallsystem a, b, c, α, β, γ angepaßt ist, wird durch die MILLERschen Indizes (hkl) beschrieben.

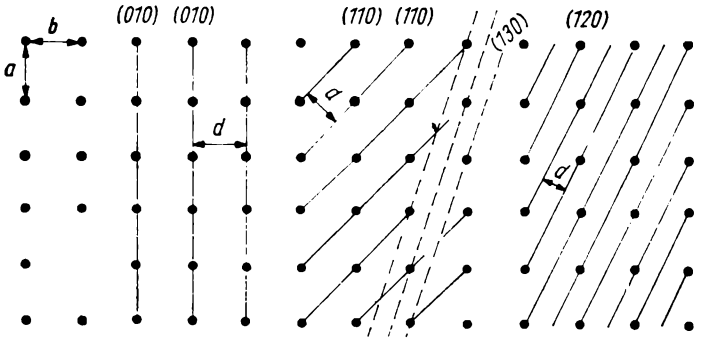


Bild 5.2.2. Spur der Netzebenenscharen in einem kubischen Gitter für die Ebene mit den MILLERschen Indizes (010), (110), (130) und (120)

Die MILLERschen Indizes stellen der Reihe nach die reziproken Achsenabschnitte dar, bezogen auf die Achseneinheiten a, b und c. Sie werden gegebenenfalls noch durch Multiplikation mit dem kleinstmöglichen Faktor bruchfrei gemacht und auf kleine ganze Zahlen gebracht. Aus Bild 5.2.2 sind die Achsenabschnitte für die zweite vom Koordinatenursprung aus betrachtete (120)-Ebene abzulesen

2 mal a	1 mal b	∞ mal c
$h = \frac{1}{2} = 1/2$	$k = \frac{1}{1} = 1$	$l = \frac{1}{\infty} = 0$

d. h. $(hkl) = (1/2\ 1\ 0)$, bruchfrei gemacht und durch kleine ganze Zahlen ausgedrückt folgt $(hkl) = (120)$.
Die dem Koordinatenursprung direkt benachbarte Netzebene (120) schneidet demnach die a- Achse bei 1; $(a_0/h = a_0/1)$ die b-Achse bei 1/2; $(b_0/k = b_0/2)$ und verläuft wegen $c_0/l = c_0/0$ parallel zur c-Achse bzw. schneidet sie im Unendlichen.
Der kürzeste Abstand zweier Netzebenen bzw. das Lot vom Koordinatenursprung auf die dem Nullpunkt benachbarte Netzebene (hkl) wird mit d_{hkl} (Netzebenenabstand) bezeichnet. Je kleiner die MILLERschen Indizes h, k und l sind, um so größer ist der Netzebenenabstand d_{hkl} und um so dichter sind die Netzebenen mit Atomen

belegt. Im Fall von rechtwinkligen Koordinaten ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$) läßt sich der Netzebenenabstand folgendermaßen bestimmen (Bild 5.2.3):
Aus den 3 rechtwinkligen Dreiecken der aufgespannten Netzebene (*hkl*) folgt

$$\cos\alpha = \frac{d}{a/h} \qquad \cos\beta = \frac{d}{b/k} \qquad \cos\gamma = \frac{d}{c/l}$$

und wegen $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$ läßt sich schreiben

$$\frac{d^2h^2}{a^2} + \frac{d^2k^2}{b^2} + \frac{d^2l^2}{c^2} = 1$$

daraus folgt

$$d^2 = \frac{1}{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2} \tag{5.2.1}$$

Für das kubische System ergibt sich, weil $a = b = c$ ist

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{5.2.2}$$

Analoge Beziehungen lassen sich auch für die schiefwinkligen Kristallsysteme herleiten [52].

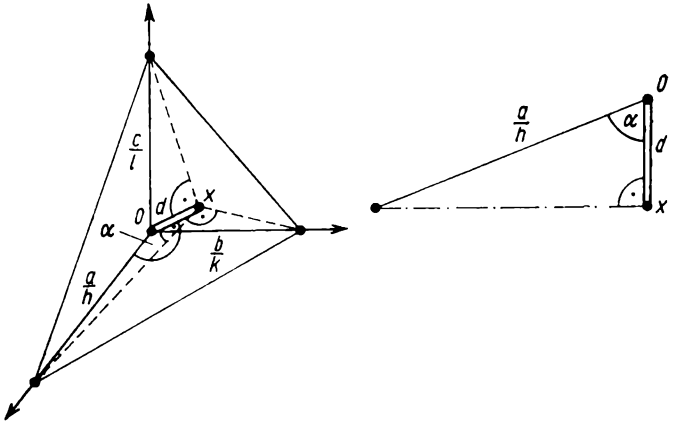


Bild 5.2.3. Darstellung zur Ableitung der Größe des Netzebenenabstandes für rechtwinklige Systeme

5.2.2. Grundlagen der Röntgenbeugung

Die Beugung der Röntgenstrahlen wird durch ihre Wechselwirkung mit den Elektronen der Atome des Kristallgitters hervorgerufen.

Wird ein Elektron vom Röntgenstrahl getroffen, so gerät es durch dessen periodisch wechselndes elektrisches Feld in Schwingung und wird dadurch selbst zur Quelle elektromagnetischer Strahlung, d. h., die Elektronen senden selbst sphärische Elementarwellen aus. Diese bauen nach dem HUYGENSschen Prinzip neue Wellenfronten mit geänderter Laufrichtung auf.

LAGE DER RÖNTGENREFLEXE UND REZIRPOKES GITTER. Für die Erklärung der meisten Erscheinungen genügt es, das Atom als punktförmig anzunehmen und die Wechselwirkung der Elektronen des gleichen Atoms zu vernachlässigen.
Die für diese rein geometrische Betrachtungsweise grundlegende Beziehung ist die BRAGGsche Gleichung. Sie gibt Auskunft über den Zusammenhang zwischen der Lage der Reflexe bzw. den Beugungswinkel ϑ und dem Netzebenenabstand $d_{(hkl)}$ im Kristallgitter. Zur Beschreibung der Beugung von Röntgenstrahlen am dreidimensionalen Punktgitter und zur Ableitung der BRAGGschen Gleichung betrachtet man die Unterteilung des Kristallgitters durch irgendeine Schar paralleler Netzebenen z. B. (100), (110) oder (111) mit dem Netzebenenabstand d. Auf die Netzebenen (im Bild 5.2.4 nur als Netzebenenspur zu erkennen) falle unter dem Winkel ϑ eine ebene Welle monochromatischer Strahlung. Untersucht man zunächst das Zusammenwirken der Streuzentren einer einzelnen Netzebene für sich allein, dann lassen sich

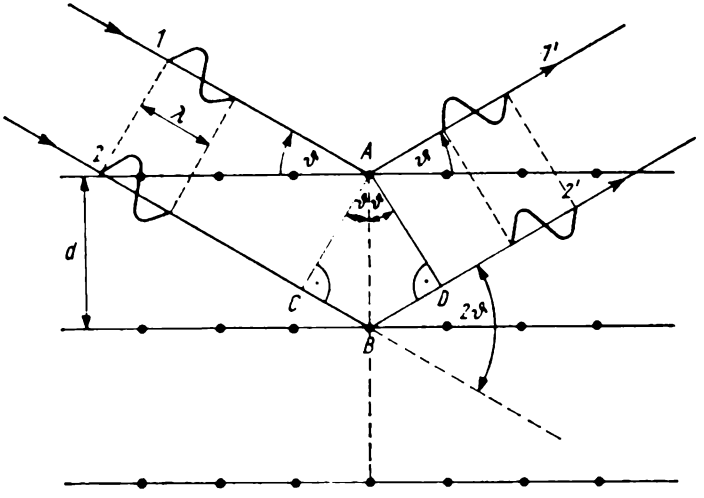


Bild 5.2.4. Zur Ableitung der BRAGGschen Gleichung

die am linearen Gitter erhaltenen Gesetzmäßigkeiten (Bild 5.1.1, Abschn. 5.1.) übertragen. Durch Anwendung des HUYGENSschen Prinzips auf diese Punktreihe läßt sich zeigen, daß der abgebeugte Strahl mit der Netzebene den Winkel ϑ bildet; d. h., der Röntgenstrahl wird vereinfacht gesehen an jeder Netzebene reflektiert. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß durch Zusammenwirken der von den

einzelnen Netzebenen ausgehenden Strahlen bei λ = const. nur bei bestimmten Beugungswinkeln ϑ Reflexion möglich ist. Nach Bild 5.2.4 muß der Röntgenstrahl, der an der 2. Ebene gebeugt wird, einen Weg zurücklegen, der um $G = G_1 + G_2 = \overline{CBD}$ länger ist als der an der 1. Ebene gebeugten.

$$\sphericalangle CAB = \sphericalangle BDA = \vartheta$$

$$G_1 = \overline{CB} = \overline{AB} \sin \vartheta$$

$$G_2 = \overline{BD} = \overline{AB} \sin \vartheta$$

und man erhält

$$\overline{CBD} = G = 2(\overline{AB}) \sin \vartheta \tag{5.2.3}$$

Da nun $\overline{AB}$ der Netzebenenabstand d ist, erhält man für den Gangunterschied $G = 2d \sin \vartheta$.
Ein Beugungsmaximum kann nun aber immer nur dann auftreten, wenn die beiden Teilstrahlen 1 und 2 in Phase schwingen, d. h. der Gangunterschied $G = \lambda$ oder ein ganzzahliges Vielfaches von λ also $n\lambda$ ist.
Somit lautet die BRAGGsche Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \vartheta \tag{5.2.4}$$

[vgl. Gl. (4.2.20)]

$n = 1, 2, 3 \ldots$	Ordnung der Reflexion
d_{hkl}	Netzebenenabstand
ϑ	Beugungswinkel
λ	Wellenlänge

Da die meisten in den nächsten Abschnitten behandelten Beugungsphänomene, die eine Anwendung der BRAGGschen Gleichung darstellen mit Hilfe des »reziproken Gitters« übersichtlich interpretiert werden können, soll hier kurz darauf eingegangen werden.
Das reziproke Gitter ist kein real existierendes Gitter wie das bisher beschriebene Kristallgitter, sondern ein mathematisches Gebilde. Jeder Netzebenenschar (hkl) im Realgitter kann ein Punkt P_{hkl} im reziproken Gitter zugeordnet werden. Es wird deshalb »reziprokes Gitter« genannt, weil der Abstand jedes Punktes $|\mathfrak{r}_{hkl}|$ vom Koordinatenursprung reziprok dem zugehörigen Netzebenenabstand $d_{(hkl)}$ ist. Die Richtung eines reziproken Gittervektors $\mathfrak{r}_{hkl}$ wird erhalten, wenn die Netzebenennormale der Netzebenenschar (hkl) durch den Koordinatenursprung gezeichnet und darüber hinaus verlängert wird.
Bild 5.2.5 zeigt am Beispiel eines monoklinen Kristalls die Konstruktion des reziproken Gitters. Die zur Konstruktion des reziproken Gitters benötigten Gittervektoren $\boldsymbol{b}^* = \frac{1}{d_{(0\bar{1}0)}}$ und $\boldsymbol{c}^* = \frac{1}{d_{(001)}}$ werden erhalten, indem in die Elementarzelle des mono-

klinen Gitters die Netzebenennormalen eingezeichnet werden und die Netzebenenabstände $d_{(0\bar{1}0)}$ und $d_{(001)}$ ausgemessen werden. Meist werden die Gitterkonstanten und die reziproken Gittervektoren noch mit einem Normierungsfaktor multipliziert, um einen brauchbaren Maßstab für die Konstruktion zu erhalten. Besondere Bedeutung erhält das reziproke Gitter im Zusammenhang mit der Konstruktion von

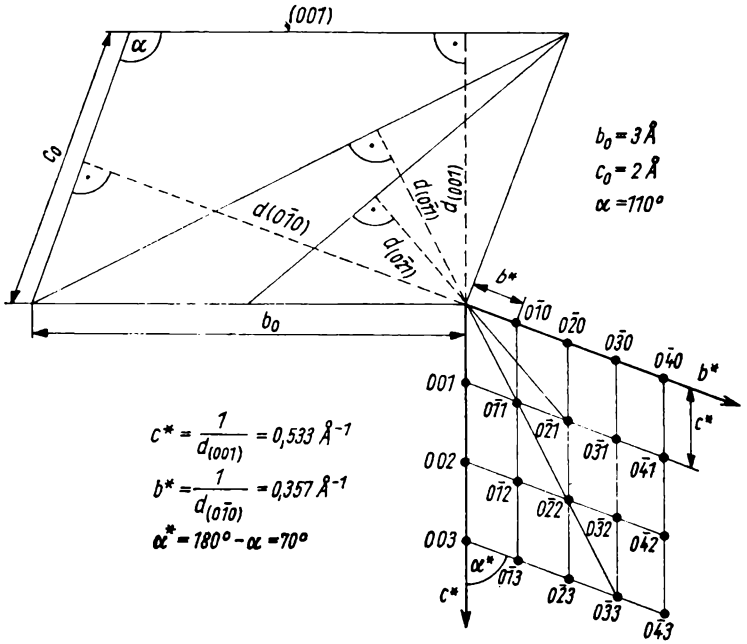


Bild 5.2.5. Beziehungen zwischen den Netzebenen im Kristall und den Punkten im reziproken Gitter für die *b*-*c*-Ebene eines monoklinen Kristalls

EWALD [5.3]. Diese EWALDsche Konstruktion (Bild 5.2.6) beruht auf der geometrischen Deutung der BRAGGschen Gleichung $\lambda = 2d \sin\vartheta$ für $n = 1$ [Gl. (5.2.4)] oder umgestellt

$$\sin\vartheta = \frac{1/2 \cdot 1/d}{1/\lambda}$$

Hierbei wird ausgehend vom Nullpunkt des reziproken Gitters die Richtung des einfallenden Strahls $\overline{MO}$ eingezeichnet (z. B. Richtung des Primärstrahls in bezug zu einer Würfelfläche {100} eines Einkristalls), hierauf die Strecke $1/\lambda$ abgetragen und von dem erhaltenen Punkt M ein Kreis im Dreidimensionalen eine Kugel mit dem Radius $1/\lambda$ geschlagen. Der Kreis (Reflexionskreis) schneidet dann z. B. einen reziproken Gitterpunkt P. Die Gerade $\overline{PO}$ ist aber der Fahrstrahl vom Koordinatenursprung zu einem reziproken Gitterpunkt und hat wie bekannt die Länge $|\mathfrak{r}^*| = 1/d$.

Weiterhin ist $\overline{MP}$ ein gebeugter Strahl der nach der BRAGGschen Gleichung und Bild 5.2.4 mit dem Primärstrahl den Winkel 2ϑ einschließt.

Die BRAGGsche Gleichung in der Form $\sin\vartheta = \dfrac{1/2 \cdot 1/d}{1/\lambda}$ kann dann direkt aus den beiden rechtwinkligen Dreiecken im Bild 5.2.6 abgelesen werden. Es wird hieraus ersichtlich, daß nur dann Reflexion eintreten kann, wenn ein reziproker Gitterpunkt von der Oberfläche der Reflexionskugel, im Bild von der Kreisperipherie berührt wird. Das Verfahren, das im Bild 5.2.6 dargestellt ist, entspricht dann der Anordnung bei der Untersuchung eines feststehenden Einkristalls mit monochromatischer Strahlung. Es ist wegen der ersichtlichen Reflexarmut ohne praktische Bedeutung.

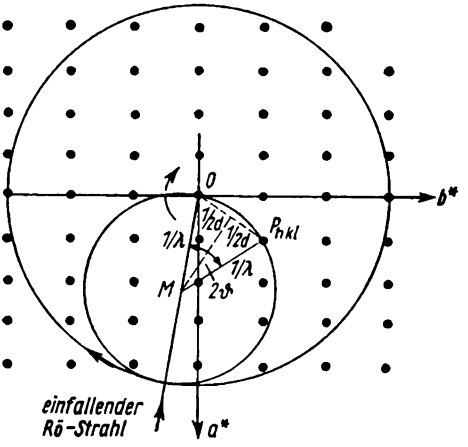


Bild 5.2.6. Die EWALDsche Ausbreitungskugel im reziproken Gitter, dargestellt für die a^*b^*-Ebene für einen ruhenden Kristall und monochromatische Strahlung (graphische Darstellung der BRAGGschen Gleichung für den Gitterpunkt P und Darstellung des Drehkristallverfahrens; Rotation der EWALDschen Ausbreitungskugel um den Koordinatenursprung)

Wird hingegen der Kristall um die c-Achse gedreht, das entspricht der Drehung der Reflexionskugel um den Koordinatenursprung 0, dann kommen alle reziproken Gitterpunkte, die innerhalb des Kreises vom Radius $2 \cdot 1/\lambda$ liegen zur Reflexion, da bei dieser Rotation jeder Punkt zweimal auf die Peripherie des Kreises zu liegen kommt (Bild 5.2.6). (Im Dreidimensionalen handelt es sich dabei um einen Körper, der durch Rotation einer Kugel entsteht.) In ähnlicher Weise können auch die Reflexionsmöglichkeiten aller weiteren Aufnahmeverfahren abgeleitet werden [5.3].

INTENSITÄT DER RÖNTGENREFLEXE. Die Intensität der gebeugten Strahlung bzw. die Streuwirkung von Atomen bzw. Atomgruppen verschiedener Elemente ist in erster Linie abhängig von der Zahl der Elektronen im Atom. Für exakte quantitative Betrachtungen zur Intensität der einzelnen Röntgenreflexe genügt nicht mehr die Annahme, daß die Atome in einzelnen Punktlagen konzentriert sind, sondern es muß berücksichtigt werden, daß die Streuzentren die Elektronen sind und daß der Röntgenstrahl ein schwingendes elektromagnetisches Feld darstellt. Bei einer elektro-

magnetischen Welle variiert das elektrische Feld E mit

$$E = A \sin (2\pi\nu t - \Phi) \tag{5.2.5}$$

A Amplitude der Welle
ν Frequenz der Schwingung
Φ Phasenverschiebung
t Zeit für eine Schwingung

Dabei ist die Intensität der Strahlung proportional dem Quadrat der Amplitude A der Welle. Bei der Beugung werden durch das schwingende elektromagnetische Feld des Röntgenstrahls die Elektronen im Kristall zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Die Elektronen werden dadurch zu Sendern von Röntgenstrahlen in Form von Kugelwellen. Für jedes Ebenensystem überlagern sich diese Schwingungen und es treten je nach dem, auf welche Weise und mit was für Atomen diese Ebenen besetzt sind in verschiedenen Richtungen Schwächung bzw. Auslöschung auf. Die Amplitude der auf diese Weise resultierenden Schwingung heißt Strukturamplitude $F_{(hkl)}$, das Quadrat davon Strukturfaktor F^2 [5.2].
Da jedes Atom eine gewisse Ausdehnung hat, treten aber schon zwischen den Sekundärwellen eines Atoms durch Streuung an Elektronen unterschiedlicher Lage Phasenunterschiede auf, d. h., die gestreute Intensität ist in verschiedenen Richtungen unterschiedlich.
Bei der Beurteilung der Intensität, der in eine beliebige Richtung ϑ gebeugten Strahlung soll zunächst die durch ein einzelnes Elektron hervorgerufene Streuintensität I_e in der Entfernung r betrachtet werden.

$$I_e = \frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^2} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \tag{5.2.6}$$

Für ein Atom der Ordnungszahl Z gilt

$$I_a = \frac{I_0 Z e^4}{r^2 Z m^2 c^2} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \tag{5.2.7}$$

Das Verhältnis

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e} \quad \text{wird der Atomfaktor genannt.}$$

f wächst mit Z und nimmt mit $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ ab, für $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0$ ist f gleich der Zahl der Elektronen im Atom.

Die Werte $f = \sqrt{\frac{I_e}{I_a}}$ sind als Funktion von $\sin \vartheta/\lambda$ für alle Elemente in den Internationalen Tabellen [5.1] zusammengestellt. Um die Gesamtstreuung, die durch die Atome, die in bestimmter Weise in der Elementarzelle angeordnet sind zu erfassen, muß noch der Strukturfaktor F^2 für die jeweilige Atomanordnung bestimmt werden.

Die Überlagerung der von den Atomen ausgehenden Sekundärwellen erfolgt durch vektorielle Addition aller Einzelamplituden entsprechend ihrer Phasen. Die Phasenlage wird durch die Abstände der einzelnen Atome, bzw. ihre Koordinaten x_1, y_1, z_1; $x_2, y_2, z_2 \ldots x_n, y_n, z_n$ gegeben.
Da die Kristalle in den meisten Fällen ein Symmetriezentrum besitzen, läßt sich die Gleichung zur Bestimmung der Strukturamplitude $F_{(hkl)}$ für eine bestimmte Atomanordnung in vereinfachter Weise bestimmen aus

$$F_{(hkl)} = f_1 \cos 2\pi(h_{x1} + k_{y1} + l_{z1}) + f_2 \cos 2\pi(h_{x2} + k_{y2} + l_{z2}) + \ldots \tag{5.2.8}$$

Dabei sind $[x_1, y_1, z_1]$, $[x_2, y_2, z_2]$ usw. die Atomkoordinaten der einzelnen Atome in der Elementarzelle und f_1, f_2, usw. die Quadratwurzeln der Atomfaktoren dieser Atome.
An Hand dieser Gleichung lassen sich die Auslöschungsgesetze für verschiedene kubische Kristalle (Tab. 5.2.1) ableiten. Die Atomkoordinaten für die zwei Atome im kubisch raumzentrierten Gitter sind $x_1 = 0$, $y_1 = 0$, $z_1 = 0$ und $x_2 = 1/2$, $y_2 = 1/2$, $z_2 = 1/2$ (Bild 5.2.1b);

Tabelle 5.2.1. Auslöschungsregeln bei kubischen Gittern

$h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)	Einfaches kubisches Gitter	Kubisch raumzentriertes Gitter	Kubisch flächenzentriertes Gitter
1	(100)	+	−	−
2	(110)	+	+	−
3	(111)	+	−	+
4	(200)	+	+	+
5	(210)	+	−	−
6	(211)	+	+	−
8	(220)	+	+	+
9	(300) und (221)	+	−	−
10	(310)	+	+	−

daraus folgt:

$$F_{(hkl)} = f[\cos 2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + \cos 2\pi(h \cdot 1/2 + k \cdot 1/2 + l \cdot 1/2)]$$

Das bedeutet, es treten für die Netzebenen (hkl) nur dann Reflexe auf ($F_{(hkl)} \neq 0$), wenn die Summe $(h + k + l)$ eine gerade Zahl ergibt.
Für kubisch flächenzentrierte Gitter sind die Atomkoordinaten [0, 0, 0]; [1/2, 1/2, 0]; [0, 1/2, 1/2]; [1/2, 0, 1/2] (Bild 5.2.1a).
Daraus folgt:

$$F_{(hkl)} = f[\cos 2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + (h \cdot 1/2 + k \cdot 1/2) + (k \cdot 1/2 + l \cdot 1/2) + (h \cdot 1/2 + l \cdot 1/2)]$$

Das bedeutet, daß nur für die Netzebenen (hkl) ein Reflex beobachtet wird, bei denen alle Indizes h, k und l entweder gerade oder ungerade sind.
Die Intensität eines Reflexes wird außer durch den Strukturfaktor $F_{(hkl)}$ noch durch weitere Faktoren beeinflußt. Dies sind der Flächenhäufigkeitsfaktor H, der Polarisationsfaktor P, der LORENTZ-Faktor L, der Absorptionsfaktor A und der Temperaturfaktor T.
Während die letzten beiden nur unter besonderen Bedingungen beachtet werden müssen, beeinflussen die Größen H, P und L in starkem Maße die beobachtete Intensität und sind als Korrekturfaktoren einzubeziehen.

- Flächenhäufigkeitsfaktor H.

  Je nach der Symmetrie der Kristalle existieren eine Anzahl gleichwertiger Ebenen, die beim gleichen Winkel ϑ reflektieren. Da bei kubischen Kristallen alle 6 Netzebenen (100), (010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0) und (00$\bar{1}$) den gleichen d-Wert ergeben, versechsfacht sich die Intensität beim Winkel ϑ, der Lage der Interferenz mit der Indizierung {100}. Dies wird durch den Flächenhäufigkeitsfaktor $H = 6$ berücksichtigt.

- Polarisationsfaktor P.

  Bei der Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallen tritt Polarisation auf, wodurch eine winkelabhängige Intensitätskorrektur notwendig wird. Der Polarisationsfaktor P lautet

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \tag{5.2.9}$$

  Das bedeutet, daß bei Winkeln von $\vartheta \approx 45°$ eine scheinbar geringere Intensität als bei kleineren und größeren Winkeln gemessen wird.

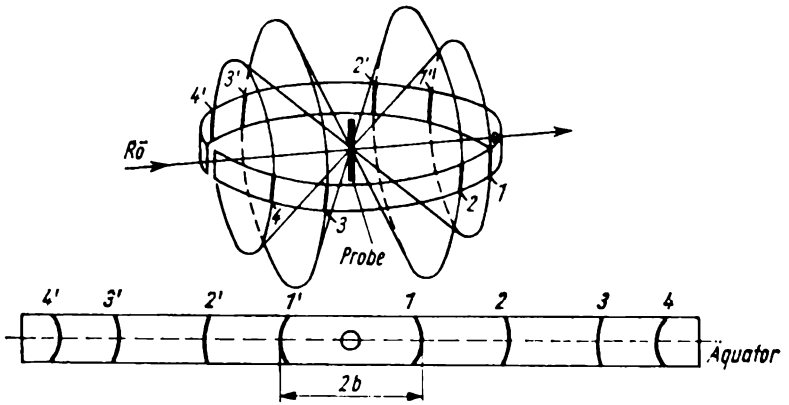


Bild 5.2.7. Beugungskegel bei einer Pulveraufnahme und Entstehung der DEBYE-SCHERRER-Ringe auf dem Film (Abschn. 5.2.4.1.)

- Der LORENTZ-Faktor L.

  Der LORENTZ-Faktor L ist ebenfalls einer Winkelfunktion. Für das DEBYE-SCHERRER-Verfahren (Abschn. 5.2.4.1.) lautet er

$$L = \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \tag{5.2.10}$$

  Der LORENTZ-Faktor berücksichtigt, daß von einem Beugungskegel mit kleinem ϑ-Wert bei konstantem Photometerspalt ein relativ größerer Ausschnitt erfaßt wird als bei einem Kegel mit großem Öffnungswinkel. Der dadurch bedingte unterschiedliche Prozentsatz der Gesamtintensität wird durch den LORENTZ-Faktor berücksichtigt (Bild 5.2.7.).

5.2.3. Experimentelle Grundlagen

PRINZIPAUFBAU. Im wesentlichen enthält eine Versuchsanordnung zur Erzeugung von Röntgenbeugungsdiagrammen folgende Bauelemente:

a) Röntgenröhre und Generator zur Erzeugung von Röntgenstrahlen (Abschn. 4.2.2.2.).
b) Einrichtung zur Monochromatisierung und Blenden zur Parallelisierung der Strahlung bei manchen Verfahren.
c) Vorrichtung zur Befestigung, Justage bzw. zur definierten Bewegung der Probe.
d) Strahlenempfänger zur Registrierung der an der Probe gebeugten Strahlung (Film oder Zähler mit Nachweiselektronik und Registriereinheit).

RÖNTGENSTRAHLUNG. Die Grundlagen zur Erzeugung der Röntgenstrahlen wurden im Prinzip im Abschnitt 4.2.2. Röntgenspektroskopie ausführlich beschrieben. Es gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten für die Entstehung des Bremsspektrums bzw. des charakteristischen Röntgenspektrums. Unterschiede ergeben sich bei der Wahl der Wellenlängen und damit des Anodenmaterials zur Erzeugung der charakteristischen Strahlung.
Bei der Auswahl der charakteristischen K_α-Strahlung (ob z. B. Cr K_α, Co K_α, Fe K_α, Cu K_α, Ag K_α oder Mo K_α) spielt vor allem die Größe der Wellenlänge eine Rolle. Bei kurzwelliger Strahlung erhält man viele Interferenzlinien, bei langwelliger höhere Auflösung (Abschn. 4.2.2.2.).
Weiterhin muß bei der Wahl des Anodenmaterials darauf geachtet werden, daß die Wellenlänge λK_α nicht gerade so groß ist wie die Absorptionskante irgendeines Elementes, das in der Probe enthalten ist (Abschn. 4.2.2.1.). In dem Fall wird diese Strahlung besonders stark absorbiert, und die absorbierte Energie wird als Fluoreszenzstrahlung in alle Richtungen emittiert, was eine starke Untergrundschwärzung des Films zur Folge hat. Deshalb werden z. B. Eisenproben besser mit Co K_α als mit Cu K_α-Strahlung untersucht. Um aus dem Röhrenspektrum die reine K_α-Strahlung zu erhalten,

genügt es für die meisten Fälle, daß in den Röntgenstrahl eine Absorberfolie aus einem Element gebracht wird, dessen K-Absorptionskante zwischen λK_β und λK_α liegt. Durch eine 0,01 mm dicke Nickelfolie wird z. B. die Cu K_β-Strahlung auf 1% und die Cu K_α-Strahlung nur auf 50% geschwächt (Abschn. 4.2.2.1.).

DETEKTOREN. Als Detektoren werden ähnlich wie bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen (Abschn. 4.2.2.2.) GEIGER-MÜLLER-Zählrohre oder Proportionalzählrohre verwendet. Wie in diesem Abschnitt ausführlich beschrieben wurde, zeichnen sich Proportionalzählrohre dadurch aus, daß sie bei Intensitätsmessungen weitestgehend linear sind. Weiterhin besteht die Möglichkeit, ein Proportionalzählrohr an einen Impulshöhendiskriminator anzuschließen, der in der Lage ist, bestimmte Wellenlängen auszusondern.
Für Routineuntersuchungen werden üblicherweise vom Zählrohr kontinuierlich alle Winkelstellungen abgetastet und die Intensitäten auf einem Registrierstreifen aufgezeichnet. Neuerdings werden »ortsempfindliche Detektoren« [5.11] eingesetzt. Dabei werden bei einer großen Anzahl ϑ-Werten die Intensitäten gleichzeitig gemessen. Sollen die Ergebnisse von einem Rechner weiterverarbeitet werden, oder sind die Intensitäten zu gering, um vom Schreiber registriert zu werden, erfolgt der Vorschub des Zählrohrs schrittweise und es wird die Impulsrate ausgedruckt.

5.2.4. Anwendungen

5.2.4.1. Pulvermethoden

Während die ersten Röntgenbeugungsbilder, bestehend aus punktförmigen Mustern, von LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING von Einkristallen bei Verwendung von polychromatischer Strahlung erhalten wurden, hat sich im weiteren Verlauf der Entwicklung vor allem die Pulvermethode durchgesetzt. Dabei werden viele kleine ungeordnete Kristalle, meist feingepulverte Substanzen in dünnwandigen Glasröhrchen mit monochromatischer Strahlung untersucht. Durch die Verwendung eines feinkristallinen Pulvers ist die gleichmäßige Verteilung aller Netzebenennormalen in allen Raumrichtungen erfüllt (Lagenmannigfaltigkeit). Doch von allen diesen Netzebenen kommt nur ein geringer Teil zur Reflexion. Wie aus der BRAGGschen Gleichung (5.2.4) und Bild 5.2.4 zu ersehen ist, reflektieren nur die Netzebenen, die mit dem Primärstrahl den Winkel ϑ bilden. Die an der Reflexion beteiligten Netzebenen liegen daher auf Kegelmänteln um den Primärstrahl und haben den Öffnungswinkel 2ϑ. Es kann aber nicht bei jedem beliebigen Winkel ϑ Reflexion eintreten, weil es nur bestimmte diskrete Netzebenenabstände z. B. d_{100}, d_{110}, d_{111}, d_{200} ... gibt, dadurch wird die Zahl der Reflexionsmöglichkeiten weiter eingeschränkt. Somit entstehen eine begrenzte Anzahl diskreter Reflexionskegel mit dem Öffnungswinkel 4ϑ um den Primärstrahl als Achse, wovon einige in Richtung des Primärstrahls

geöffnet sind (Durchstrahlbereich $\vartheta = 0$ bis 45°) und ein Teil in entgegengesetzter Richtung ($\vartheta = 45°$ bis 90° Rückstrahlbereich).

FILMKAMERA. Bei dem bekanntesten Verfahren, dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren, wird ein Röntgenfilm so angebracht, daß alle Beugungskegel im Durchstrahlbereich und im Rückstrahlbereich erfaßt werden (Bild 5.2.7). Im Zentrum befindet sich ein zylindrisches Pulverpräparat.

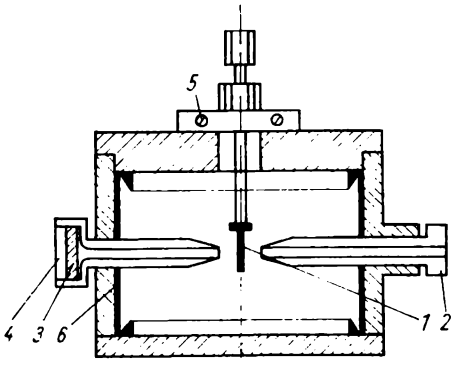


Bild 5.2.8. DEBYE-SCHERRER-Kammer
1 Präparat und Präparathalter,
2 Eintrittsblende, 3 Leuchtschirm,
4 Bleiglas, 5 Justierschrauben, 6 Film

Der Öffnungswinkel der Kegel ist jeweils 4ϑ und der Abstand homologer Bögen (Schnittlinien der Kegel mit dem Zylinder) wird mit $2b$ (mm) bezeichnet. Bild 5.2.8 zeigt eine DEBYE-SCHERRER-Kammer. Um die Auswertung zu erleichtern, wird der Kammerradius zweckmäßig so gewählt, daß der Filmumfang entweder 180 mm oder 360 mm beträgt.
Die Bedingung dafür ist

$$\frac{2b}{2\pi r} = \frac{4\vartheta}{360°} \tag{5.2.11}$$

Bei einem Filmumfang von z. B. 180 mm ergibt sich der Kammerdurchmesser $2r = 57{,}295$ mm.
Für Auswertungen mit höheren Genauigkeitsansprüchen muß die Filmschrumpfung korrigiert werden, oder man mischt Goldpulver als Eichsubstanz unter das Präparat. Wegen $\Delta d/d = -\cot\vartheta\,\Delta\vartheta$, wie durch Differenzieren der BRAGGschen Gleichung gezeigt werden kann (Abschn. 4.2.2.2.), liefern Rückstrahlinterferenzen die genaueren Ergebnisse. Außerdem ist der Schwärzungsschwerpunkt der Rückstrahlinterferenzen nicht durch ungleichmäßige Absorption durch das Präparat verfälscht, wie es im Durchstrahlbereich der Fall ist.

DAS ZÄHLROHRGONIOMETER. Das Zählrohrgoniometerverfahren kann als eine Weiterentwicklung des DEBYE-SCHERRER-Verfahrens angesehen werden. Auch hierbei werden die Interferenzen von vielkristallinen Substanzen aufgenommen. Die beim

Zählrohrgoniometer verwendete Grundausrüstung und der Strahlengang ähnelt dem im Abschnitt 4.2.2.2. (Bild 4.2.13) beschriebenen automatischen Röntgenfluoreszenzspektrometer. Die bei uns gebräuchlichsten Diffraktometer sind Horizontalzählrohrgoniometer. Für manche Zwecke werden auch Vertikalgoniometer verwendet. Zur Erzielung einer hohen Intensität der gebeugten Strahlung bzw. zur Ausnutzung einer möglichst großen Probenoberfläche gebraucht man beim Rückstrahlverfahren (Bild 5.2.9) ein divergentes einfallendes Strahlenbündel. Damit trotzdem scharfe Linien bzw. Peaks erhalten werden, wird das Fokussierungsprinzip von BRAGG-BRENTANO angewendet. Danach werden dann scharfe Interferenzen erhalten, wenn Eintrittsblende, Probe und Registriereinheit (Spalt des Zählrohrs) auf einem Kreis,

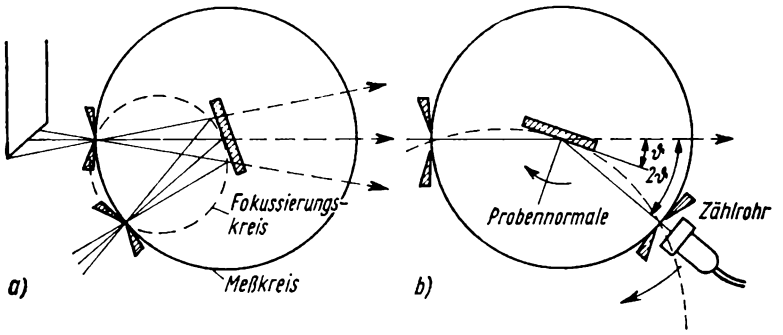


Bild 5.2.9. Rückstrahlverfahren
a) Fokussierungsprinzip nach BRAGG-BRENTANO
b) Zählrohrgoniometer

dem Fokussierungskreis liegen (Bild 5.2.9a). Diese Fokussierungsbedingung läßt sich für ein ebenes Präparat hinreichend genau für jede Winkelstellung des Zählrohrs erfüllen, wenn die Probennormale die Winkelhalbierende zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl bildet, d. h., wenn sich das Zählrohr mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie das Präparat bewegt (Bild 5.2.9b).
Da mit dem Zählrohr gegenüber der Filmmethode nur ein schmaler Ausschnitt des Beugungskegels entlang des Äquators beim Abfahren erfaßt wird, ist die Aussagekraft geringer. Um umfassendere Aussagen zu erhalten ist es in manchen Fällen unumgänglich, zusätzlich eine Filmaufnahme anzufertigen.

AUSWERTUNG. Schon aus dem Aussehen einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme können einige wichtige Aussagen getroffen werden.
Linienzahl: Bei wenigen Linien handelt es sich entweder um einen Stoff mit kleiner Gitterkonstante oder mit hoher Symmetrie.
Linienbreite: Wenige breite, verwaschene Linien treten bei nichtkristallinen Substanzen, z. B. Gläsern, manchen Hochpolymeren und Schmelzen auf. Aber auch bei kristallinen Stoffen beobachtet man dann Linienverbreiterung, wenn entweder der

Teilchendurchmesser (Durchmesser der kohärent streuenden Bereiche) zwischen 50 und 2000 Å liegt, im Material Mikrospannungen vorliegen oder durch Einbau von Fremdatomen keine gleichmäßige Gitterkonstante vorliegt. Scharfe geschlossene Ringe werden bei Teilchengrößen von 10^{-1} bis 10^{-2} mm Durchmesser erhalten.
Linienaufspaltung: Sind die Ringe in Einzelreflexe aufgespalten, handelt es sich um Kristallite größer als 0,1 mm Durchmesser, bei Aufspaltung der Ringe in Sicheln um texturbehaftetes Material oder um bevorzugte Orientierung der Moleküle.
Linienschwärzung bzw. Intensität: Bei stark geschwärzten Linien trotz geringer Belichtungszeit sind in der Substanz Elemente mit hoher Ordnungszahl enthalten.
Linienverschiebung: Geringe Änderungen des BRAGGschen Winkels (Linienverschiebung) weisen auf Vorliegen von Zug- oder Druckspannungen, Gitterkonstantenänderungen infolge Verunreinigung bzw. gelösten Legierungselementen oder Änderung der Versuchstemperatur hin.

Die Auswertung einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme beginnt mit der Vermessung der Linienabstände homologer Linien auf dem Äquator mit einem Glasmaßstab mit 1/10 mm Teilung, wobei der Film auf einen Lichtkasten gelegt wird. Danach werden der BRAGGsche Winkel ϑ und die Netzebenenabstände $d = \frac{\lambda/2}{\sin\vartheta}$ bestimmt.
Außer der genauen Lage der einzelnen Interferenzen interessiert auch ihre relative Intensität. Je nach Stärke der Filmschwärzung unterscheidet man bei solch einer Abschätzung nach der Skala sehr stark (s. st.), stark (st.), mittel (m.), schwach (s.), sehr schwach (s. s.) und sehr sehr schwach (s. s. s.).
In analoger Weise werden die Registrierstreifen, die vom Zählrohrgoniometer erhalten werden (Bild 5.2.10) ausgewertet. Die ϑ-Werte der Peakmaxima lassen sich exakt

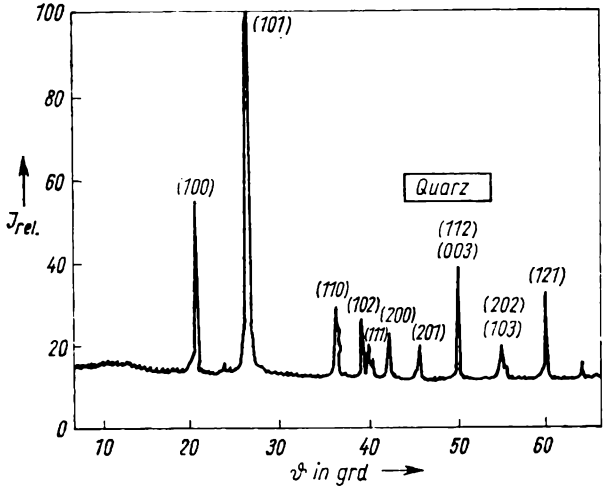


Bild 5.2.10. Registrierstreifen einer Zählrohrgoniometeraufnahme am Beispiel von Quarz, aufgenommen mit Kupfer-K_α-Strahlung

ermitteln, wenn z. B. aller 1/4 Grad eine Winkelmarke mitregistriert wird. Die Intensitäten der Peaks werden in relativen Intensitätseinheiten angegeben, wobei der stärkste Peak jeweils mit $J = 100$ angegeben wird.
Sind z. B. die in der Substanz enthaltenen Elemente mit naßchemischen Methoden oder durch Röntgenfluoreszenzanalyse bereits ermittelt oder kommt von vornherein nur eine begrenzte Anzahl von Verbindungen in Frage, dann können *d*-Wert-Tabellen zur Identifizierung herangezogen werden. Diese enthalten die *d*-Werte und Intensitäten der wichtigsten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge geordnet.
Aussagekräftiger, aber auch in der Anschaffung kostspieliger ist die ASTM-Kartei. Dies ist ein Lochkartensystem, das z. Z. Karten von mehr als 16000 Substanzen umfaßt. Mit jeder Karte sind die *d*-Werte der 3 intensivsten Linien verzeichnet und noch der *d*-Wert für den größten Netzebenenabstand angegeben. Einige weitere physikalische und chemische Kennwerte wie Farbe, Schmelzpunkt und Brechungsindex erleichtern die Findung. Dazu kommen Angaben wie Summenformel, Trivialnamen, MILLERsche Indizes, das Kristallsystem, Gitterkonstanten und Literaturstellen. Für viele Probleme reicht die Identifizierung der Substanz nicht aus, sondern es muß noch eine Indizierung der Linien durchgeführt werden, d. h., es muß zu jedem ϑ-Wert der zugehörige (hkl)-Wert gefunden werden.
Die Lösung dieser Aufgabe gelingt bei komplizierten Substanzen nur mit Hilfe der EDV. Einfache graphische Auswertverfahren sind für hexagonale, tetragonale und kubische Substanzen bekannt.

Beispiel 1: Es soll die Indizierung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer kubischen Substanz erläutert werden. Für kubische Substanzen lautet die quadratische Form der BRAGGschen Gleichung

$$\sin^2 \vartheta_n = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h_n^2 + k_n^2 + l_n^2)$$

[Gl. (5.2.2) und (5.2.4)].
Die Aufgabe besteht nun darin, in dem Gleichungssystem von n Gleichungen für jedes $\sin \vartheta_n$ eine geeignete Kombination (h_n, k_n, l_n) zu finden.
Handelt es sich um einen kubisch primitiven Kristall, dann erhält man für $(h^2 + k^2 + l^2)$ der Größe nach geordnet $(1^2 + 0^2 + 0^2) = 1$; $(1^2 + 1^2 + 0^2) = 2$; $(1^2 + 1^2 + 1^2) = 3$; $(2^2 + 0^2 + 0^2) = 4$; $(2^2 + 1^2 + 0^2) = 5$; $(2^2 + 1^2 + 1^2) = 6$ usw.
Zur Lösung der Aufgabe bedient man sich am einfachsten eines Rechenschiebers. Zunächst werden auf der Quadratskala des Läufers alle $\sin^2 \vartheta_n$-Werte markiert. Dann wird probeweise $\sin^2 \vartheta_1$ unter die 1 gestellt. Bei richtiger Einstellung kommt dann automatisch $\sin^2 \vartheta_2$ unter die 2, $\sin^2 \vartheta_3$ unter die 3 usw. zu stehen. Damit kann ϑ_1 mit (100), ϑ_2 mit (110) und ϑ_3 mit (111) usw. indiziert werden. Die Bestimmung der Gitterkonstante a_0 ist dann nach Gleichung (5.2.4) für jeden ϑ-Wert ohne jede Schwierigkeit möglich.
Ein ähnliches Verfahren läßt sich auch für hexagonale bzw. tetragonale Substanzen angeben (HULL-DAVEY-Kurven [5.2]).

PRAKTISCHE BEISPIELE. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden können sowohl quantitative als auch qualitative Analysen durchgeführt werden, d. h. Konzentrationsbestimmungen im Gemisch oder im Mischkristall bzw. Identifizierung unbekannter Substanzen.

Der besondere Vorteil der Beugungsanalyse im Vergleich zu naßchemischen Analysen bzw. der Elementaranalyse durch Röntgenfluoreszenz ist der, daß auch die Ermittlung der chemischen Verbindung möglich ist, in der die Elemente vorliegen. Es kann daher unterschieden werden, ob $B_y + A_xB_y$ oder A_xB_{y2} vorliegt. Weiterhin erlaubt die Beugungsanalyse die Unterscheidung zwischen verschiedenen allotropen Modifikationen sowie zwischen amorpher und kristalliner Phase, d. h., es kann mit dieser Methode der Kristallinitätsgrad bestimmt werden [5.7].
Die Konzentrationsbestimmung im Gemisch ist möglich, weil die Intensitäten der Beugungslinien in einer Mischung vom Gehalt der Komponente in der Probe abhängen. Auch hier ist infolge der gegenseitigen Absorption der Verlauf nicht linear, und es muß in der gleichen Weise wie bei der quantitativen Analyse mit röntgenspektroskopischen Methoden der Matrixeffekt berücksichtigt werden (Abschn. 4.2.2.4.).
Bei Mischkristallen kann an Hand der Änderung der Gitterkonstanten die Konzentration bestimmt werden, z. B. der Kohlenstoffgehalt im Martensit oder der Cu-Gehalt in einer Cu–Ni-Legierung (Bild 5.2.11) [5.6].

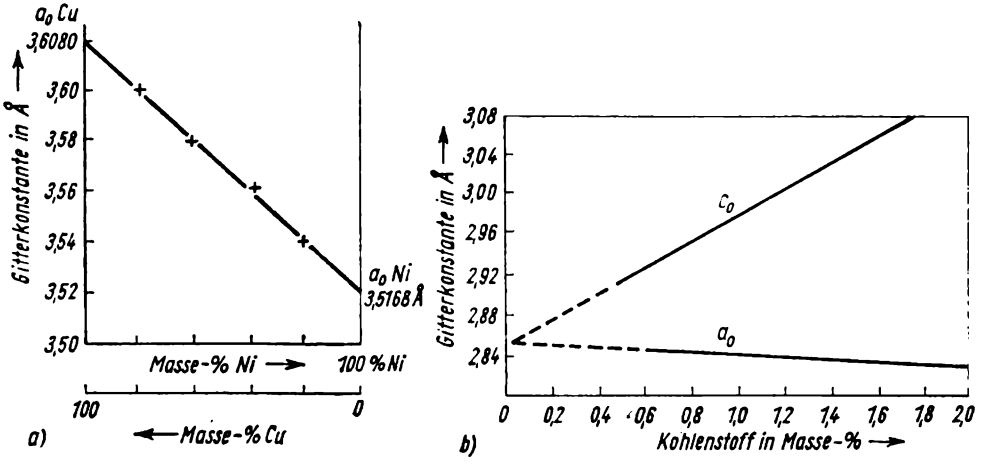


Bild 5.2.11. Beispiele zur Konzentrationsbestimmung
a) Bestimmung der Nickelkonzentration einer Cu–Ni-Legierung bei lückenloser Mischkristallbildung aus der VEGARDschen Geraden
b) Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Martensit aus dem Achsenverhältnis a/c der tetragonalen Elementarzelle

Häufige Anwendungsgebiete liegen ähnlich wie die der Röntgenspektroskopie im Metallsektor (Legierungen und Korrosionsprodukte), bei Hochpolymeren, sowie in der Glas- und Keramikindustrie [5.5, 5.6].
Ihre Bedeutung liegt auch darin, daß nur etwa 0,1 mg Substanz benötigt werden und eine zerstörungsfreie Analyse möglich ist (Abschn. 4.2.2. Röntgenspektroskopie).

5.2.4.2. Einkristallmethoden

Sobald von einer Substanz Einkristalle zur Verfügung stehen, sollte zu Zwecken der Strukturaufklärung den Einkristallmethoden der Vorzug gegeben werden. Während bei Pulveraufnahmen die Intensität auf einem Ring verteilt ist und die gemessene Intensität häufig eine Überlagerung der Intensitätsbeiträge vieler Netzebenen darstellt, ist bei den Einkristallverfahren die Intensität in einem punktförmigen Reflex konzentriert und kann eindeutig einer einzelnen Netzebene zugeordnet werden. Häufig verwendete Einkristallmethoden sind das LAUE-Verfahren und das Drehkristallverfahren. Komplizierter, aber genauer arbeiten das WEISSENBERG-Goniometer und das Einkristalldiffraktometer.

FUNKTIONSWEISE DES DREHKRISTALLVERFAHRENS. Zu den Standardmethoden der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen gehört das Drehkristallverfahren. Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, daß bei Durchstrahlung von einem feststehenden Einkristall mit monochromatischer Strahlung möglicherweise keine Reflexion eintritt. Um trotzdem genügend viele auswertbare Reflexe zu erhalten, wird der Kristall während der Aufnahme um eine Achse, die zugleich kristallographische Achse ist, senkrecht zum Primärstrahl gedreht. Die schematische Darstellung im Bild 5.2.12 zeigt, daß bei diesem Verfahren alle reflektierten Strahlen auf koaxialen Kegelmänteln liegen. Wenn ähnlich wie beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren (Abschn. 5.2.4.1.) der Film zylindrisch um die Probe gelegt wird, erhält man auf

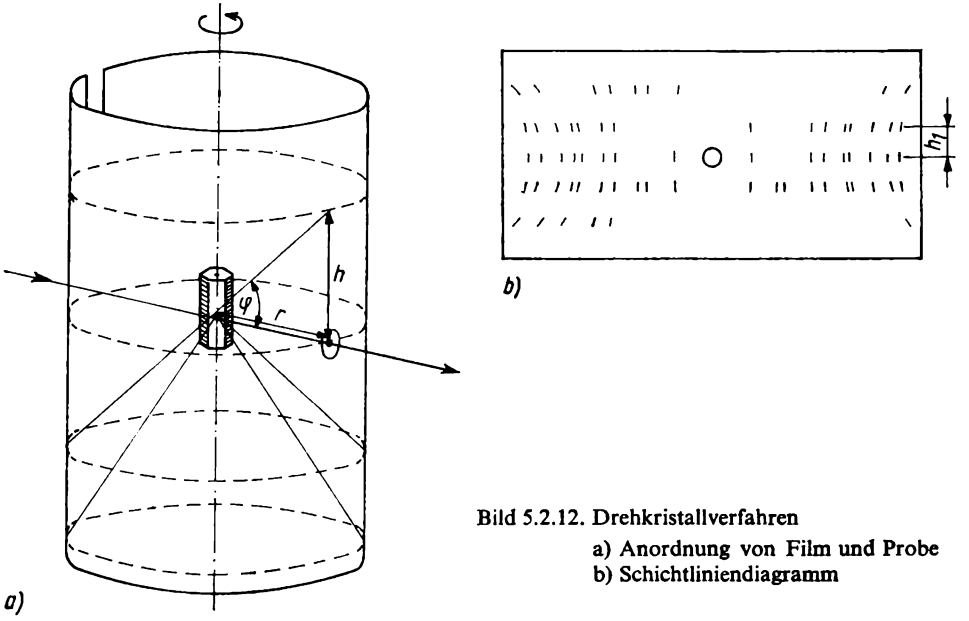


Bild 5.2.12. Drehkristallverfahren
a) Anordnung von Film und Probe
b) Schichtliniendiagramm

dem Film als Schnittlinien der Reflexionskegel mit dem Zylinder, parallele Geraden. Diese aus einzelnen Punkten aufgebauten Geraden werden als Schichtlinien bezeichnet.
Zur Erklärung dieser Beugungserscheinungen kann die gleiche Ableitung herangezogen werden, wie sie in Abschn. 5.1. bei der Beugung von Wellen an einer Punktreihe verwendet wird. Es gilt dafür

$$G = T \sin \varphi = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{5.2.12}$$

T Abstand zweier Punkte senkrecht zum einfallenden Strahl
φ Winkel zwischen einfallendem und abgebeugtem Strahl
G Gangunterschied

Da beim Drehkristallverfahren nicht nur eine Punktreihe, sondern die Gesamtheit aller zur Drehachse parallelen Punktreihen mitwirken, überlagern sich die zu jeder Punktreihe gehörenden Beugungskegel und es entstehen wieder Auslöschung und damit Aufspaltung der Schichtlinien in Einzelreflexe. Die Reflexreihe in der Bildmitte (Äquator, Bild 5.2.12 b) entspricht der nullten Beugungsordnung. Sie rührt von allen jenen Netzebenen her, welche zur Drehachse parallel liegen. Ebenen, die mit der Drehachse einen bestimmten Winkel einschließen, gehört je eine Punktreihe im gleichen Abstand oberhalb und unterhalb der Reihe nullter Ordnung. Man zählt die Schichtlinien vom Äquator aus als 1., 2., 3., ...n-te Linie bzw. $-1.$ $-2.$ $-3.$, ... Linie.
Für den Fall, daß ein kubischer, tetragonaler oder orthorhombischer Kristall mit seiner z-Achse bzw. seiner [001]-Richtung parallel zur Drehachse einjustiert ist, befinden sich auf der 0.ten Schichtlinie (Äquator) nur Reflexe mit der Indizierung ($hk0$). Diese Reflexe lassen sich dann ähnlich wie die Linien einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme in einfacher Weise auswerten bzw. indizieren.
Die Reflexe der 1. Schichtlinie haben dann die Indizierung ($hk1$) und die der 2. Schichtlinie ($hk2$) usw.
Um aus dem Schichtlinienabstand h_n, der auf der Aufnahme ausgemessen werden kann, die Translationsperiode T zu bestimmen, werden folgende Gleichungen benötigt.
Zwischen der Größe h_n, dem Abstand zwischen Äquator und n-ter Schichtlinie und dem dazugehörigen Schichtlinienwinkel φ_n (Bild 5.2.12) besteht die Beziehung

$$\tan \varphi_n = \frac{h_n}{r} \tag{5.2.13}$$

r Kammerradius (Abschn. 5.2.4.1.)

Aus dem Schichtlinienwinkel φ_n läßt sich dann aus Gleichung (5.2.14) die Translationsperiode T bestimmen.

$$T = \frac{n\lambda}{\sin \varphi_n} \tag{5.2.14}$$

Bei einem Kristallgitter entspricht T dem Abstand gleichwertiger Atome in der Rich-

tung des Kristalls, um die der Kristall gedreht wird. Bei bekannten Achsenwinkeln α, β und γ lassen sich somit die Abmessungen der Elementarzelle a_0, b_0 und c_0 bestimmen. Zur Kontrolle können noch weitere Achsen, z. B. die Raumdiagonale oder die Flächendiagonale herangezogen werden. Dies ist besonders dann von Bedeutung, wenn die Art des BRAVAIS-Gitters (Abschn. 5.2.1.) bestimmt werden soll. So tritt z. B. bei kubisch raumzentrierten Kristallen bei der Drehung um die Raumdiagonale eine Translationsperiode mit $T = (a/2)\sqrt{3}$, und bei kubisch flächenzentrierten bei Drehung um die Flächendiagonale eine mit $T = (a/2)\sqrt{2}$ auf (Bild 5.2.1).

Eine Drehkristallaufnahme hat den Nachteil, daß sie nicht eindeutig indiziert werden kann, denn bei kubischen und tetragonalen Kristallen erzeugen die Netzebenen der Art (120) und (210) auf dem Äquator je einen Reflex auf der selben Stelle des Films. Zur Vermeidung dieser Unsicherheit in der Indizierung werden bei anspruchsvollen Experimenten der Film synchron mit der Drehung des Kristalls bewegt (WEISSENBERG-Goniometer oder SCHIEBOLD-SAUTER-Methode). Dann entspricht jeder Reflex auf dem Film nur einer Netzebenenschar und es kann z. B. die Intensität des Reflexes (120) und des Reflexes (210) getrennt ermittelt werden.

EXPERIMENT, PRÄPARATION DER EINKRISTALLE, KAMERA UND AUSWERTUNG. Für das Drehkristallverfahren werden üblicherweise kleine stäbchenförmige Kristalle von 1 bis 10 mm Länge und 0,1 bis 4 mm Dicke in einer etwa 100 mm hohen DEBYE-SCHERRER-Kammer, die eine Dreheinrichtung besitzt, untersucht. Der Einkristall wird dabei auf einem Dreh- bzw. Kreuztisch (Goniometerkopf), der die definierte Einstellung aller Winkellagen erlaubt, so befestigt, daß er um eine Symmetrieachse bzw. eine ausgewählte Gittergerade gedreht werden kann. Diese Drehachse kann im einfachsten Fall eine äußere Kante des Kristalls sein.

Der Detektor ist im einfachsten Fall ein zylindrisch um den Kristall angeordneter Film, oder neuerdings ein zweidimensionaler »ortsempfindlicher Detektor«. Beim modernen Einkristalldiffraktometer, das noch eine automatische Kippung und Drehung des Einkristalls erlaubt, wird wie beim herkömmlichen Zählrohrgoniometer ein Zählrohr verwendet. Für die Untersuchungen nach dem Drehkristallverfahren eignen sich Mineralien oder nach dem üblichen Laborverfahren erhaltene Einkristalle. In etwas abgewandelter Form kann diese Methode auch bei polykristallinen Proben mit Textur, z. B. bei verstreckten Fäden von hochpolymeren Werkstoffen oder bei gezogenen Metalldrähten angewendet werden. Die Diagramme, die von Proben mit hoher Textur erhalten werden, sind den Drehkristalldiagrammen sehr ähnlich und erlauben die Ausmessung der Schichtlinienabstände.

Da sich beim Verstrecken normalerweise die Makromoleküle und damit auch die c-Achsen parallel zur Verformungsrichtung einstellen, justiert man in einer Drehkristallkammer die Geometrieachse des Drahtes oder Fadens als Drehachse. Aus der erhaltenen Aufnahme läßt sich dann der Schichtlinienabstand h und daraus die Translationsperiode T und damit der c_0-Wert ermitteln [5.7].

Außer der bisher besprochenen Bestimmung der Translationsperiode ist noch eine

umfassendere Auswertung der Drehkristallaufnahme und eine Indizierung aller Reflexe möglich. Zu dem Zweck bedient man sich des reziproken Gitters (Abschn. 5.2.2.) in einer etwas abgewandelten Form.

Bei diesem von SCHIEBOLD und BERNALL vorgeschlagenen Verfahren werden die reziproken Gittervektoren $|\mathfrak{r}^*| = 1/d$ (Abschn. 5.2.1. und Bild 5.2.2) noch mit $\lambda/2$ und mit einem Normierungsfaktor s (z. B. $s = 250$ mm) multipliziert, um eine für die Konstruktion brauchbare Abmessung in Millimeter zu erhalten [5.3]. Die Multiplikation der $1/d$-Werte mit $\lambda/2$ erweist sich deshalb als sinnvoll, weil dann der $\sin\vartheta$-Wert eines jeden Reflexes mit der Länge eines reziproken Gittervektors übereinstimmt. Denn nach der BRAGGschen Gleichung gilt

$$\frac{1}{d}\frac{\lambda}{2}s = s\sin\vartheta \text{ in mm} \tag{5.2.15}$$

Das heißt, es kann jedem ϑ ein (hkl) zugeordnet und damit eine Indizierung aller Reflexe durchgeführt werden. Auf diese Weise ist es auch bei komplizierten Kristallsystemen möglich, sowohl beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren als auch beim Drehkristallverfahren eine Indizierung durchzuführen, was mit der Rechenschiebermethode (Abschn. 5.2.4.1.) nur beim kubischen Kristallsystem möglich war. Dies soll am Beispiel einer Drehkristallaufnahme von Harnstoff demonstriert werden. Die Gitterkonstanten von Harnstoff sollen bereits aus den Schichtlinienabständen verschiedener Drehkristallaufnahmen ermittelt worden sein.

$$a_0 = 5{,}67\text{ Å} \qquad b_0 = 5{,}67\text{ Å} \qquad c_0 = 4{,}37\text{ Å}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90° \qquad \lambda = 1{,}54\text{ Å}$$

Daraus wird zunächst das reziproke Gitter $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$ konstruiert, und zwar im Grundriß $(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*)$-Ebene und im Seitenriß $(\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{c}^*)$-Ebene. Die Gitterpunkte im Grundriß haben alle die Indizes $(hk0)$. Zwecks Indizierung der Äquatorreflexe bestimmt man zunächst $\sin\vartheta_{(hk0)}$ und schlägt mit den Werten $r = s\sin\vartheta_{(hk0)}$ als Radien Kreisbögen um den Nullpunkt der $\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{b}^*$-Ebene. Der reziproke Gitterpunkt, der auf der Peripherie des Kreises liegt, gibt dann die Indizierung des Reflexes an (Bild 5.2.13). Die Reflexe der ersten Schichtlinien haben die Indizierung $(hk1)$. Damit liegen die Werte (101), (201), (301) usw. im Seitenriß auf der Gittergeraden durch (001).

Die Gitterpunkte (111), (211) usw. sind weder im Grundriß noch im Seitenriß zu finden, sondern müssen konstruiert werden. Zu dem Zweck wird im Abstand $r = s\sin\vartheta_{(101)}$ eine zur b^*-Achse parallele Gerade in den Grundriß eingezeichnet. Der reziproke Gitterpunkt (111) liegt dann im Schnittpunkt dieser Gittergeraden mit der Parallelen zur a^*-Achse durch (010) (Bild 5.2.13).

Das Auswertverfahren mit Hilfe des reziproken Gitters leistet auch bei der Ermittlung der Kristallstruktur von Hochpolymeren, die im allgemeinen nur geringe Neigung zum Kristallisieren zeigen, gute Dienste. So konnte z.B. die Elementarzelle von Polyvinylchlorid auf diese Weise ermittelt werden. Obwohl bei PVC keine Einkristalle zur Verfügung stehen, können in bestimmten Fällen den Drehkristallaufnahmen analoge Aufnahmen erhalten werden, bei denen eine Zuordnung zu bestimmten Schichtlinien $(hk0)$, $(hk1)$, $(hk2)$ usw. möglich ist. Dies gelingt durch starkes Ver-

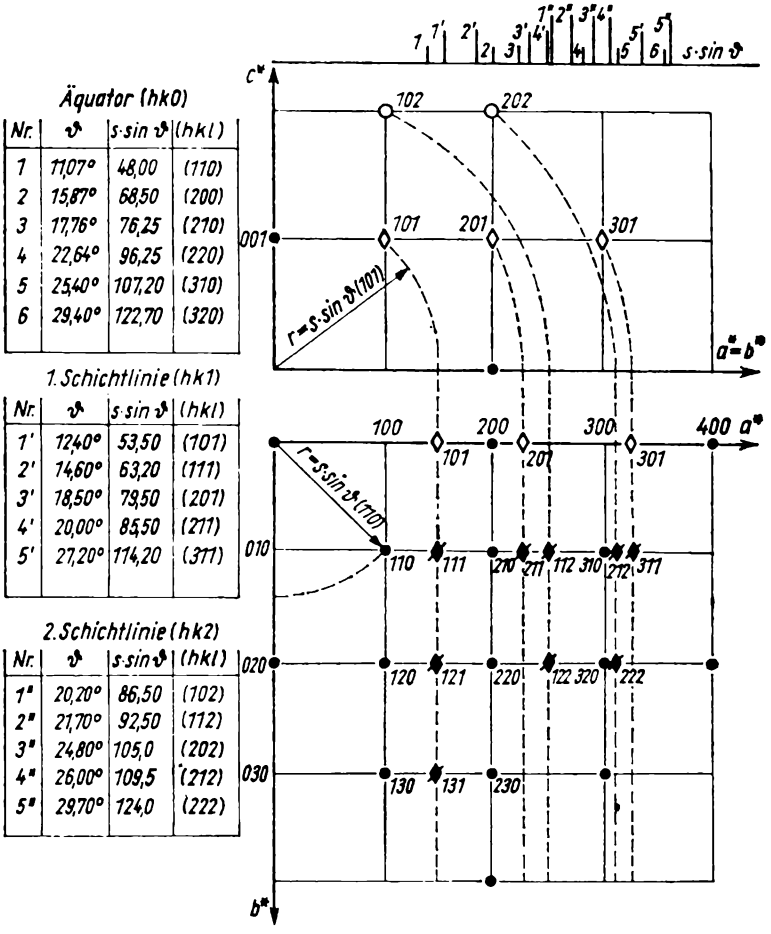


Bild 5.2.13. Indizierung einer Drehkristallaufnahme von Harnstoff mit Hilfe der reziproken Gitterkonstruktion nach SCHIEBOLD [3]

strecken von PVC-Fäden. Es kommt dadurch zu einer Konzentration der Intensität an bestimmten Stellen des DEBYE-SCHERRER-Ringes, wie z.B. am Äquator.

Im weiteren soll eine vollständige Kristallstrukturanalyse aus Lage und Intensität der Einzelreflexe beschrieben werden. Bei den bisher besprochenen Methoden reichte die rein geometrische Betrachtungsweise aus. Es konnten daraus aber nur die Abmessungen der Elementarzelle bestimmt werden. Damit ist noch nicht entschieden, wie die verschiedenen Atomarten innerhalb der Elementarzelle im einzelnen angeordnet sind. Das heißt, bei einer vollständigen Kristallstrukturanalyse müssen noch die Atomkoordinaten $[x, y, z]$ in der Elementarzelle bestimmt werden. Aus den Atom-

koordinaten ergibt sich die Anordnung der Atome im Kristall und man erhält daraus Aussagen über Koordinationszahl, Atomabstände und Bindungswinkel.
Bei dieser vollständigen Kristallstrukturanalyse wird entweder ein Kristallmodell vorgeschlagen und die Intensität berechnet und mit den gemessenen Intensitäten verglichen oder es wird bei anspruchsvollen Messungen direkt die Änderung der Dichte der Atome entlang der verschiedenen Gitterrichtungen aus den Intensitäten der gebeugten Strahlung bestimmt. Das einfachste Verfahren ist das erste. Es wird als Methode der sukzessiven Näherung oder als »trial«-Verfahren bezeichnet. Bei diesem Probierverfahren werden die Strukturfaktoren $F^2_{(hkl)}$ für eine Reihe von möglichen Strukturvorschlägen für einige wichtige Linien z. B. für (100), (010) und (001) berechnet (Abschn. 5.2.2.), und es wird verglichen an welcher Stelle Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten vorhanden ist. Dabei bestimmt man zunächst Größe und Form der Elementarzelle aus dem Schichtliniendiagramm, ermittelt die Indizierung der Einzelreflexe mit Hilfe des reziproken Gitters und mißt deren Intensität.
Weiterhin läßt sich unter Zuhilfenahme der chemischen Formel, der Dichte und der Zahl der Atome in der Elementarzelle, das Volumen der Elementarzelle bestimmen. Durch Vergleich mit ähnlichen chemischen Verbindungen und bei Berücksichtigung der Wirkungsradien der Atome können dann die Atomkoordinaten $[x, y, z]$ für die einzelnen Atomarten näherungsweise angesetzt und hierfür die Strukturfaktoren F nach Gleichung (5.2.8) berechnet werden. Die anderen Methoden sind wesentlich aufwendiger und die Lösung einer solchen Aufgabe ist nur mit Hilfe der EDV ökonomisch vertretbar zu bewältigen. Bekannte Strukturaufklärungsmethoden sind die FOURIER-Analyse nach PATTERSON [5.9] und HARKER [5.10]. Die genauesten Aussagen werden erhalten, wenn man die Verteilung der örtlich veränderlichen Elektronendichte $\varrho(x, y, z)$ mit Hilfe der FOURIER-Synthese bestimmt. Dabei wird nicht von einem Modell ausgegangen, sondern es wird die Struktur direkt aus der Intensität der einzelnen Reflexe bzw. aus $F_{(hkl)}$ bestimmt. Dabei wird nach der Gleichung

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{h+\infty} h \sum_{-\infty}^{k+\infty} k \sum_{-\infty}^{l+\infty} lF(hkl) \exp\left[-2\pi i(hx + ky + lz)\right] \quad (5.2.16)$$

V Volumen der Elementarzelle

die Variation der Elektronendichte ϱ in allen 3 Raumrichtungen x, y, z bestimmt.
Die Verteilungsfunktion wird durch Höhenschichtliniendiagramme graphisch dargestellt, indem die Punkte mit gleichem ϱ miteinander verbunden werden. Die größten Zahlenwerte kennzeichnen dann die Atompositionen.

ANWENDUNGSBEISPIELE. Es soll z. B. ermittelt werden, in welcher Anordnung Natriumchlorid kristallisiert. Aus Drehkristallaufnahmen soll bereits die Gitterkonstante und das Kristallsystem sowie die Indizierung und Intensität der Reflexe bestimmt worden sein. Nun muß entschieden werden, in welcher Weise die Natrium- bzw. die Chloratome in der kubischen Elementarzelle angeordnet sind. Es kommt dafür z. B. die Anordnung des Caesiumchloridtyps, des Zinkblendetyps und des Steinsalztyps in Frage. Zu dem Zweck werden die Strukturfaktoren für alle 3 Typen berechnet.

Beim Steinsalztyp (Bild 5.2.1a) sind 2 kubisch flächenzentrierte Gitter der Atomsorte A und der Atomsorte B ineinandergesetzt.
Das heißt, die Atomkoordinaten für die Na^+-Ionen sind [0 0 0], [1/2 1/2 0], [1/2 0 1/2], [0 1/2 1/2] und für die Cl^--Ionen [1/2 1/2 1/2], [0 0 1/2], [0 1/2 0], [1/2 0 0].
Nach Gleichung (5.2.8) ist dann

$$F_{(hkl)} = f_{Na^+}[\cos 0 + \cos\pi(h+k) + \cos\pi(h+l) + \cos\pi(k+l)]$$
$$+ f_{Cl^-}[\cos\pi(h+k+l) + \cos\pi l + \cos\pi k + \cos\pi h]$$

d. h. für (100) und (110) werden keine Reflexe erhalten, für (111) erhält man wegen

$$F_{(111)} = 4(f_{Cl^-} - f_{Na^+})$$

einen sehr schwachen Reflex, da sich das Streuvermögen der Cl^-- und der Na^+-Ionen nur wenig unterscheidet.
Für $F_{(200)}$ und $F_{(220)} = 4(f_{Cl^-} + f_{Na^+})$ hingegen ergeben sich intensive Reflexe.
In gleicher Weise können die Strukturfaktoren bei Annahme des Caesiumchloridtyps (Bild 5.2.1b) und des Zinkblendetyps berechnet werden. Da von den 3 Vorschlägen aber nur bei Annahme des Steinsalztyps Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten erhalten wird, ist damit die Kristallstruktur von Natriumchlorid bestimmt.

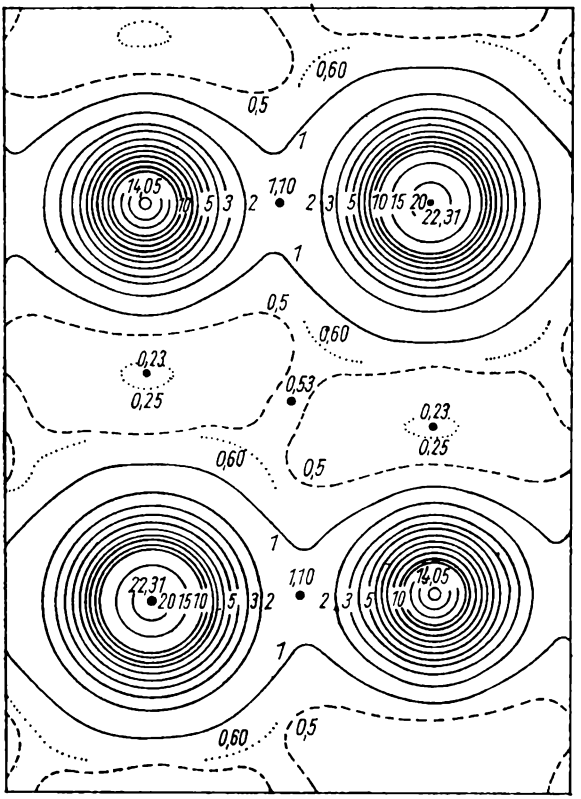


Bild 5.2.14. Elektronendichteverteilung einer (110)- bzw. (011)- oder (101)-Netzebene eines NaCl-Kristalls (nach BRILL, GRIMM, HERMANS und PETERS [8])

Eine Bestätigung dieses Strukturvorschlages und darüber hinaus noch genauere Aussagen werden mit der FOURIER-Synthese erhalten. Bild 5.2.14 zeigt den Schnitt durch die Elektronendichteverteilung in einem NaCl-Kristall parallel der (110)-Ebene [5.8]. In diesem Schichtliniendiagramm kann man eindeutig zwischen den größeren Cl^-- und den kleineren Na^+-Ionen unterscheiden. Zwischen den Ionen fällt die Dichte auf sehr kleine Werte ab, was für Ionenkritsalle typisch ist.

5.3. Elektronenbeugung

ERZEUGUNG UND EIGENSCHAFTEN. Im Unterschied zur Röntgenbeugung wird bei der Elektronenbeugung eine Korpuskularstrahlung verwendet.
Die Möglichkeit der Strukturuntersuchung mit Hilfe von Materiewellen ergibt sich aus der Tatsache, daß jedem Elektron, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt eine Wellenlänge λ zugeordnet werden kann. Nach der Beziehung von DE BROGLIE ist

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad \text{in Å} \tag{5.3.1}$$

V Spannung in Volt
h PLANCKsches Wirkungsquantum
m Masse des Elektrons

Das heißt bei Beschleunigungsspannungen von 50 bis 150 kV ergeben sich für das Elektron Wellenlängen zwischen 0,55 bis 0,32 Å. Die meisten Elektronenmikroskope sind mit einer Zusatzeinrichtung ausgestattet, die außer der Photographie des Objekts die Anfertigung von Elektronenbeugungsbildern erlauben. Im Vergleich zur Röntgenbeugung, mit der im wesentlichen die Elektronendichteverteilung erfaßt wird, gibt die Elektronenbeugung Aussagen über die Potentialverteilung in der zu untersuchenden Substanz.

BEUGUNGSAUFNAHME. Wegen der ein bis zwei Größenordnungen kürzeren Wellenlängen ergeben sich nach der BRAGGschen Gleichung [Gl. (5.2.4)] erheblich kleinere Beugunswinkel als bei Röntgenstrahlen. Sie liegen bei $\vartheta \approx 1°$ bis $\vartheta \approx 3°$. Elektronenbeugungsbilder von Einkristallen (analog der LAUE-Aufnahme, Abschn. 5.2.4.2.) zeigen deshalb Punkte auf parallelen vertikalen und horizontalen Geraden, sie geben ein nahezu unverzerrtes Abbild des reziproken Gitters.

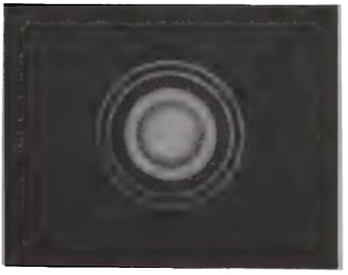


Bild 5.3.1. Elektronenbeugungsaufnahme von Gold

Die Elektronenbeugung an polykristallinem Material führt zu scharfen, konzentrischen Ringen, und zwar auch dann noch, wenn die Teilchendurchmesser nur $5 \cdot 10^{-3}$ μm betragen (Bild 5.3.1).

Besondere Anwendungen

- Die Elektronenbeugung eignet sich zur Untersuchung sehr feinkörniger Substanzen bis herab zu Teilchendurchmessern von $5 \cdot 10^{-3}$ μm und gestattet die Bestimmung der Teilchengröße durch Vermessen der Linienbreite bis zu Teilchen dieser Größenordnung. Die Ladung der Elektronen bewirkt eine sehr große Wechselwirkung mit der Materie, und daher ist die Eindringtiefe gering.
- Da die Elektronenstrahlen Korpuskularstrahlen sind, ist die Eindringtiefe wesentlich geringer als bei Röntgenstrahlen. Deshalb eignet sich die Elektronenbeugung zur Untersuchung dünner Oberflächenschichten, die nicht abgetrennt werden können (Filme und dünne Kristalle). Bei Verwendung der Reflexionsanordnung bei streifendem Einfall des Elektronenstrahls können Schichten bis zu nur 10^{-3} μm Tiefe erfaßt werden.
- Da die Streuintensität der Atome für Elektronen erheblich größer als für Röntgenquanten sind, ist es möglich, mit wesentlich kleineren Substanzmengen auszukommen. Weil sich ein Elektronenstrahlbündel besser fokussieren und justieren läßt, ist es leichter kleine Kristalle bzw. Einschlüsse mit Elektronenbeugungsmethoden als mit Röntgenbeugungsmethoden zu untersuchen.

5.4. Neutronenbeugung

ERZEUGUNG UND EIGENSCHAFTEN. Bei Neutronenstrahlen handelt es sich ebenso wie bei Elektronenstrahlen um eine Korpuskularstrahlung.
Für die Strukturuntersuchung werden thermische Neutronen verwendet. Darunter versteht man Neutronen mit einer Energie von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,5 eV, bzw. Geschwindigkeiten von $2 \cdot 10^5$ bis $8 \cdot 10^5$ cm/s. Dafür ergeben sich Wellenlängen zwischen 2 Å und 5 Å.
Im Gegensatz zu den Elektronen sind Neutronen elektrisch neutral und können daher nicht nachbeschleunigt werden. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie ein magnetisches Moment besitzen. Neutronen werden bei der Kernumwandlung im Kernreaktor erzeugt. Die Neutronenquellen sind Reaktionen von leichten Kernen mit Wasserstoff- oder Heliumkernen, z. B. ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}\ (\alpha, n)\ {}^{12}_{6}\mathrm{C}$. Die Neutronenbeugung stellt eine weitere sinnvolle, wenn auch sehr aufwendige Ergänzung dar. Wegen des relativ hohen Geräteaufwandes wird sie nur dann zur Strukturuntersuchung eingesetzt, wenn weder die Röntgenbeugung noch die Elektronenbeugung ausreichende Information liefert.

BEUGUNGSAUFNAHME. Die Neutronen werden nicht wie die Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle, sondern am Atomkern gebeugt. Während die Streuung der

Röntgenstrahlen am einzigen Elektron des Wasserstoffs im Vergleich zu der an den großen Elektronenhüllen der anderen Atome kaum ins Gewicht fällt, verhält es sich bei Streuung der Neutronen anders.
Da der Atomkern des Wasserstoffs fast die gleiche Masse wie das Neutron hat, findet gerade am Wasserstoff eine besonders intensive Streuung der Neutronen statt. Infolge der großen Streuamplitude kann daher der Wasserstoff nach den Methoden der Strukturanalyse lokalisiert werden. Wegen speziellem Streumechanismus gibt es keine Proportionalität zwischen Ordnungszahl und Atomfaktor [Abschn. 5.2.2., Gl. (5.2.6) und (5.2.7)], wie es bei der Röntgenbeugung der Fall ist. Dadurch kommt es vor, daß Elemente benachbarter Ordnungszahl stark abweichende Streuamplituden ergeben. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, diese Elemente bei der Strukturanalyse mittels Neutronenbeugung zu unterscheiden. Um bestimmte Moleküle zu markieren, kann statt Wasserstoff Deuterium eingesetzt und durch Neutronenbeugung unterschieden werden.

Besondere Anwendungen

- Da bei geordneten Legierungen von Atomen benachbarter Ordnungszahlen z. B. bei FeCo die Röntgenbeugung versagt, weil die Atomfaktoren (Abschn. 5.2.2.) für beide Elemente gleich sind, verwendet man Neutronenstrahlen. Dabei entstehen auf der Beugungsaufnahme zusätzliche Überstrukturlinien, und es ist eine Bestimmung des Ordnungszustandes in der Legierung möglich.
- Da bei der Strukturaufklärung mit Röntgenstrahlen die Lage der Wasserstoffatome nicht ermittelt werden kann und keine Unterscheidung zwischen C, N und O möglich ist, ist man auch hier auf den Einsatz der Neutronenstrahlen angewiesen. Die Neutronenbeugung bildet somit eine wichtige Ergänzung der Röntgenbeugung bei der Strukturuntersuchung von organischen Verbindungen und Hochpolymeren.
- Da das Neutron ein magnetisches Moment aufweist, kann mit Hilfe der Neutronenbeugung die räumliche Anordnung der magnetischen Kernmomente die »magnetische Struktur« vor allem in antiferromagnetischen Stoffen, z. B. MgO, FeO und NiO, ermittelt werden.
- Da die Neutronen einen um 3 Größenordnungen kleineren Massenschwächungskoeffizienten als die Röntgenstrahlen aufweisen, kann mit Neutronenstrahlen auch das Durchstrahlverfahren bei Schwermetallen und dicken Proben durchgeführt werden, und wird vor allem dann eingesetzt, wenn keine dünnen Schichten hergestellt werden können. Das Durchstrahlverfahren weist einige Vorteile auf und ist bei der Texturanalyse eine notwendige Ergänzungsmethode.

5.5. Low – Energie – Elektron – Diffraction (LEED-Technik)

Noch stärker auf oberflächennahe Bereiche konzentrierte Information als die Elektronenbeugung liefert die LEED-Technik. Infolge der geringeren Energie der Elektronen (10 bis 100 eV) werden nur die ersten Atomlagen der Oberfläche erfaßt, so daß

die Beugungsbilder nur Aussagen über die Struktur der äußersten Netzebenen oder von Adsorptionsschichten gestatten. Das Verfahren ermöglicht es daher, den Aufwachsmechanismus von Epitaxieschichten zu studieren.

LITERATURVERZEICHNIS

[5.1] International Tables für X-Ray crystallographie, Vol. 1–3 Birmingham: Kynoch Press, 1952–1962

[5.2] NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-Analyse. München: R. Oldenbourg, 1962

[5.3] KOHLHAAS, R., u. H. OTTO: Röntgenstrukturanalyse von Kristallen. Berlin: Akademie-Verlag, 1955

[5.4] MIRKIN, L. J.: Handbuch der Röntgenstrukturanalyse der Polykristalle. Moskau: Fizmatgiz, 1961 (russ.)

[5.5] GLOCKER, R.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer Verlag, 1958

[5.6] MALZEW, M. V.: Röntgenographie der Metalle. Berlin: Verlag Technik, 1955

[5.7] ALEXANDER, L. E.: X-Ray-Diffraction Methods in Polymer Science. New York: John Wiley and Sons, 1969

[5.8] GRIMSEHL: Lehrbuch der Physik. Bd. IV. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1964

[5.9] PATTERSON, A. L.: Z. Kristallogr. **90** (1935) S. 517

[5.10] HARKER, D.: J. Chim. physique **4** (1936) S. 381

[5.11] SCHULTZ, J. M.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. **14** (1976) S. 2291

[5.12] HOPPE, W., u. R. MASON: Advances in Structure Research by Diffraction Methods. Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1964–1979

[5.13] WEISS, A., u. H. WITTE: Kristallstruktur und chemische Bindung. Berlin: Akademie-Verlag, 1983

[5.14] PEISER, H. S., H. P. ROCKSBY u. A. WILSON: X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: The Institute of Physics, 1955

[5.15] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Neue Serie, Crystal Structure Data of Inorganic Compounds, Vol. III/1–7. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1982

[5.16] HENDRIX, J.: Position sensitive x-ray Detectors. Adv. Polym. Sci. **67** (1985) S. 59

[5.17] WINICK, H., u. S. DONIACH: Synchroton Radiation Research. London: Plenum Press, N. J., 1980

6. Radiometrische Analysenmethoden

6.1. Grundlagen

Die Anwendung nuklearer Methoden in der Analytik hat gegenwärtig eine ähnliche Bedeutung wie viele andere physikochemische Verfahren erlangt. Diese Entwicklung beruht auf einer Reihe von spezifischen Eigenschaften der Radionuklide, wie

- der Möglichkeit, prinzipiell neue Lösungswege zu erschließen und Probleme zu lösen, die auf anderem Wege nicht möglich sind;
- des hohen Nachweisvermögens der Methode;
- der Möglichkeit der Durchführung von Untersuchungen unter Betriebs- und betriebsäquivalenten Bedingungen;
- der Möglichkeit des berührungslosen und zerstörungsfreien Messens;
- dem günstigen Aufwand-Nutzen-Verhältnis;
- dem häufig sehr viel geringeren Zeit- und Materialaufwand zur Problemlösung bei erhöhter Aussagekraft.

Jede Anwendung von radioaktiven Stoffen beruht darauf, daß Kernstrahlung in irgendeiner Form mit Materie in Wechselwirkung tritt. Im klassischen Sinne lassen sich je nach Art der Wechselwirkung 4 Gruppen darstellen, unter denen alle Anwendungsformen einzuordnen sind:

1. Veränderung der Strahlenintensität (Qualität, Winkelbeziehung und Anregung von Sekundärstrahlung). Dazu gehören:

Radiometrie
- Bestimmung von Dicken, Dichten, Flächengewichten und Füllständen durch Absorption und Rückstreuung radioaktiver Strahlung
- Bestimmung von Feuchtigkeitsgehalten mit Neutronen
- Elementaranalysen durch Absorption, Rückstreuung und Röntgenfluoreszenz

Radiographie
- Gammagraphie und Röntgenographie
- Neutronenradiographie

2. Die chemische Wirkung von Kernstrahlung

Strahlenchemie
- Strahlenchemische Synthese

- Polymerisation
- Vernetzung
- Pfropfung usw.

Biologische Strahlenwirkung
- Pasteurisierung
- Sterilisierung
- Strahlenschutz
- Biologische Strahlenwirkung am lebenden Objekt

Gasionisationstechnik
- Beseitigung von elektrostatischer Aufladung
- Messungen an Gasströmen mittels Ionisationsmethoden

3. Anwendung als Tracer (Tracertechnik) zur Erfassung des Verhaltens von Stoffen und Anlagen

Radiotracertechnik
- Qualitative und quantitative Untersuchung von Reaktionsabläufen im molekularen und atomaren Bereich
- Isotopenverdünnungsanalyse und verwandte Analysenmethoden
- Radiorelease-Technik

Aktivierungstechnik
- Laboratoriumsanalysen zur Spurenelementbestimmung
- kontinuierliche und analytische Prozeßkontrolle
- qualitative und quantitative Untersuchung von Vorgängen und Abläufen mit aktivierbaren Nukliden (Indikator-Aktivierungs-Analyse)

4. Umwandlung von radioaktiver Strahlung in elektrische Energie oder Wärme (Radionuklidbatterien, Lichtquellen usw.)

Für die analytische Chemie haben die Radiometrie, Gasionisationsanalyse, Radiotracertechnik und Aktivierungsanalyse Bedeutung. Damit lassen sich insbesondere folgende Größen erfassen:
- Stoffzusammensetzung
- Stoffverteilung
- Struktur
- Gerüstbausteine, funktionelle Gruppen, Bindungsverhältnisse
- Dynamische Vorgänge

6.1.1. Zerfallsgesetz [6.1]

Der radioaktive Zerfall erfolgt nach den Gesetzmäßigkeiten für eine monomolekulare Reaktion. Das heißt, die Intensität der Strahlung ist der Zahl N der vorhandenen, noch nicht zerfallenen Atomkerne proportional. Wir nehmen damit an, daß bei doppelt soviel radioaktiven Atomen auch doppelt soviel Zerfälle erfolgen.

Es gilt die Gleichung

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \tag{6.1.1}$$

λ Zerfallskonstante in s^{-1}

Durch Integration von Gleichung (6.1.1) erhält man

$$\ln N = -\lambda t + C \tag{6.1.2}$$

Im Falle $t = 0$ ist $N = N_0$ und $C = \ln N_0$. Durch Einsetzen in Gleichung (6.1.2) erhält man

$$\frac{\ln N}{N_0} = -\lambda t$$

Daraus folgt

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \tag{6.1.3}$$

Zur Charakterisierung der Lebensdauer eines Strahlers gibt man die Zeit an, in der seine Aktivität auf die Hälfte gesunken ist:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{\lambda} \tag{6.1.4}$$

Diese Halbwertszeit (HWZ) verschiedener Radionuklide schwankt in sehr großen Grenzen zwischen Millionen von Jahren und Bruchteilen von Sekunden (Tab. 6.1.1).

Tabelle 6.1.1. Die Isotope des Kohlenstoffs und ihre kernphysikalischen Eigenschaften

Isotop	Anzahl der n	Zerfallsart	H. W. Z.	$E_{\beta\,max}$ MeV
$^{10}_{6}C$	4	β^+	19,1 s	2,2
$^{11}_{6}C$	5	β^+, K	20,4 min	0,98
$^{12}_{6}C$	6	stabil	–	–
$^{13}_{6}C$	7	stabil	–	–
$^{14}_{6}C$	8	β^-	5760 a	0,155
$^{15}_{6}C$	9	β^-	2,3 s	9,5

Eine besondere Eigenart des radioaktiven Zerfalls besteht darin, daß die einzelnen Zerfallsprozesse einer statistischen Gesetzmäßigkeit gehorchen und nicht in regelmäßigen Abständen erfolgen. Diese Tatsache ist für den Nachweis von großer Bedeutung, der damit mit prinzipiellen Fehlern behaftet ist. Beim radioaktiven Zerfall treten grundsätzlich verschiedene Strahlungsarten auf, die α-, die β- und die γ-Strahlung. Während die α- und die γ-Strahlung scharfe diskrete Energien aufweisen, zeigt die β-Strahlung eine kontinuierliche Energieverteilung. Neben den Strahlungsarten

müssen wir noch die Energie der betreffenden Strahlung besonders berücksichtigen, da diese ein wichtiges Kriterium für die Anwendung geeigneter Meßgeräte ist (Tab. 6.1.1).

6.1.2. Arten des Kernzerfalls [6.2]

Ganz allgemein geht ein angeregter Kern oder ein solcher mit Energieüberschuß durch Energieabgabe in Form von Quanten oder Teilchen in einen Kern niederer Energie über.
Beim α-Zerfall geht ein schweres Nuklid mit hohem Energieüberschuß unter Emission eines α-Teilchens ($^4_2$He) in einen um 2 Ladungs- und 4 Masseneinheiten verringerten Kern über:

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Der β^--Zerfall erfolgt bei Kernen mit einem Neutronenüberschuß, indem sich ein Neutron in ein Proton und Elektron, das emittiert wird, umwandelt: $n \rightarrow p + \beta^-$. Das dabei entstehende Nuklid ist zunächst ein Ion, dem ein Hüllenelektron fehlt, das aber gleich aus der Umgebung aufgenommen wird: $^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + \beta^-$.
Der β^+-Zerfall tritt bei Kernen mit Neutronendefizit auf, indem sich ein Proton in ein Neutron + Positron $p \rightarrow n + \beta^+$ umwandelt. Das Positron hat aber nur eine sehr kurze Lebensdauer. Es tritt mit einem negativen Elektron in Wechselwirkung und zerstrahlt in 2 γ-Quanten. Die Elektronenmasse erscheint als kinetische Energie (Vernichtungsstrahlung) der beiden γ-Quanten von 0,51 MeV (Energieäquivalent) wieder: $^{11}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{11}_{5}\text{B} + \beta^+$.
Die von einem β-Strahler ausgesandten Teilchen besitzen keine einheitliche Energie, sondern eine kontinuierliche Energieverteilung von Null bis zur maximalen Energie des betreffenden Strahlers. Die Differenz zwischen der Energie des β-Teilchens und der maximalen Energie (Zerfallsenergie) übernimmt ein Neutrino, das mit dem β-Teilchen emittiert wird. In vielen Fällen besitzt der Kern nach dem β-Zerfall noch Energie, die er als γ-Quant abgibt.
Beim K-Einfang (Elektroneneinfang) wandelt sich im Gegensatz zum β^+-Zerfall ein Proton durch Einfang eines Elektrons aus der Atomhülle (meist K-Schale) in ein Neutron um: $p + e^- \rightarrow n$. Der K-Einfang ist gegenüber dem β^+-Zerfall bei solchen schweren Kernen mit Protonenüberschuß bevorzugt, bei denen die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Folgekern geringer als 1,02 MeV ist. Bei der Neuordnung der K-Schale tritt eine charakteristische Röntgen-K-Strahlung (Kaskadensprünge) auf, durch die K-Strahler – wenn auch schwierig – nachgewiesen werden. Gibt – insbesondere bei schweren Kernen und kleinen γ-Energien – das vom Kern emittierte γ-Quant seine Energie an ein Hüllenelektron ab, so wird dieses als Konversionselektron losgelöst und ist mit einem geeigneten Detektor nachzuweisen. Diesen Vorgang nennt man Innere Umwandlung (Innere Konversion), wobei mit den monoenergetischen Konversionselektronen ein diskretes β-Linienspektrum entsteht.

Die γ-Emission des Kerns ist im allgemeinen eine Begleiterscheinung des α- und β-Zerfalls und tritt dann auf, wenn nach Emission des Teilchens der Folgekern zunächst in einen angeregten Zustand übergeht, der in $\approx 10^{-13}$ s durch Aussendung eines oder mehrerer γ-Quanten den Grundzustand erreicht.
So geht z. B. Gold-198 in 2,7 d durch β-Zerfall in einen angeregten Zustand des ^{198}Hg über, das durch γ-Quanten-Emission den Grundzustand erreicht. In diesem Fall – wie auch in vielen anderen – erfolgt der γ-Übergang nicht spontan (10^{-13} s), sondern langsamer mit einer Halbwertszeit (HWZ) von 10^{-6} s bis zu einigen Tagen. Man spricht dann von Isomerenübergang oder Kernisomerie. Die Kerne unterscheiden sich nur durch verschiedene Energiezustände und werden Isomerenpaar genannt.

6.1.3. Wechselwirkung von Kernstrahlung mit Materie

Tritt radioaktive Strahlung mit Materie in Wechselwirkung, so erfolgen Ionisation und Anregung der Atome und Moleküle. Photonen und Teilchen mit genügend hoher Energie können Kernreaktionen hervorrufen. Der überwiegende Prozeß ist jedoch die Wechselwirkung der Strahlung mit den Hüllenelektronen der Atome und dem elektrischen Feld der Atomkerne. Bei diesen Wechselwirkungen verlieren die Teilchen oder Photonen einen Teil ihrer Energie bzw. die gesamte Energie. Manche Zusammenstöße führen zu einer Veränderung der Bewegungsrichtung der Teilchen. Das heißt, die radioaktive Strahlung wird von der Materie absorbiert und gestreut. Diese Wechselwirkungserscheinungen bilden die Grundlage für den Nachweis von α-, β- und γ-Strahlen. Andererseits beruhen auf diesem Prinzip Methoden zur zerstörungsfreien radiometrischen Stoffanalyse [6.1, 6.2, 6.4].

6.1.3.1. α-Strahlung

α-Strahlen sind doppelt geladene Heliumkerne, sie werden von festen Stoffen stark absorbiert. Während ihre Reichweite in Luft einige cm beträgt, werden selbst die energiereichsten α-Teilchen schon von einem Blatt festen Papiers absorbiert. Die Reichweite R_0 der α-Teilchen in Luft kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$R_0 = \frac{1}{3} E^{3/2} \tag{6.1.5}$$

wobei E die Energie der α-Strahlung in MeV ist. Die Reichweite in festen Körpern drückt man nicht in Längeneinheiten, sondern durch das Flächengewicht (in mg cm^{-2}) aus.
Aufgrund der genannten Eigenschaften spielen die α-Teilchen bei der radiometrischen Stoffanalyse eine relativ geringe Rolle.

6.1.3.2. β-Strahlung

Eine Reihe charakteristischer Besonderheiten der Wechselwirkung zwischen β-Strahlung und Materie ergibt sich aus der verhältnismäßig kleinen Masse der β-Teilchen sowie aus dem kontinuierlichen Spektrum der β-Strahlung. Die β-Teilchen verlieren ihre Energie bei der Ionisation sowie durch Anregung der Atome und der Bremsstrahlung, die bei der Wechselwirkung zwischen schnellen Elektronen und dem elektrischen Feld des Atomkerns auftritt. Die größte Bedeutung kommt dabei der Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen der Atome zu.
Das Durchdringungsvermögen der β-Teilchen ist selbst bei sehr geringen Grenzenergien um ein Vielfaches größer als das der α-Strahlung. Die β-Strahlung wird beim Durchdringen eines Stoffes nicht nur geschwächt, sondern auch stark gestreut. Die Reichweite ist stark energieabhängig. Die Schwächung eines Bündels β-Teilchen in Abhängigkeit von der Schichtdicke eines schwächenden Materials wird näherungsweise bestimmt durch die Formel

$$I = I_0 \, e^{(\mu/\varrho) d} \tag{6.1.6}$$

I Intensität der Strahlung
μ/ϱ Massenabsorptionskoeffizient in $cm^2 \, g^{-1}$
d Flächenmasse des absorbierenden Materials in $g \, cm^{-2}$

Der Massenabsorptionskoeffizient ist durch die Grenzenergie des β-Spektrums festgelegt. Er hängt von der Ordnungszahl Z des Absorberelementes ab. Mit zunehmendem Z werden die Streuung der β-Teilchen und folglich die Reichweite kleiner. Sehr häufig wird als Charakteristikum die Halbwertsdicke angegeben. Diese entspricht dem Flächengewicht, das den Anfangsstrom der β-Teilchen auf die Hälfte verringert. Die Halbwertsdicke $d_{1/2}$ ist mit dem Absorptionskoeffizienten durch folgende Beziehung verknüpft:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu/\varrho} = \frac{0{,}693}{\mu/\varrho} \text{ in } g \, cm^{-2} \tag{6.1.7}$$

Die Rückstreuung von β-Teilchen ist von ihrer Energie, der Dicke und der Ordnungszahl des Elementes, aus dem das Absorbermaterial besteht, abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Materialdicke m, die die größte Reflexion ergibt, und der maximalen Energie E_m der β-Strahlen in MeV ist in der Formel ausgedrückt:

$$m = 116 E_m^{2/3} \tag{6.1.8}$$

Die Anzahl der reflektierten β-Teilchen nimmt mit der Ordnungszahl Z des Unterlagenmaterials zu.

6.1.3.3. γ-Strahlung [6.5]

Die Schwächung der γ-Strahlung in einem Stoff ist in der Hauptsache durch drei Prozesse, den Photoeffekt, den COMPTON-Effekt und den Paarbildungseffekt, ge-

kennzeichnet [6.6]. Beim Photoeffekt gibt ein γ-Quant seine gesamte Energie an ein Hüllenelektron des Atoms ab. Die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons ist gleich der Differenz zwischen der Energie des γ-Quants und der Bindungsenergie E_v des Elektrons im Atom (Bild 6.1.1). Beim COMPTON-Effekt gibt ein γ-Quant nur einen Teil seiner Energie an ein freies Elektron unter Änderung seiner Bewegungsrichtung ab. Die Energie des COMPTON-Elektrons ist dann gleich der Differenz zwischen der Energie der einfallenden und gestreuten Photonen. Bei der Paarbildung wandelt

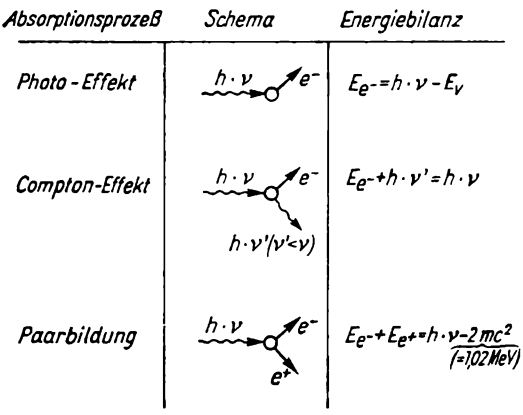


Bild 6.1.1. Schematische Darstellung des Photoeffektes, des COMPTON-Effektes und der Paarerzeugung

sich gemäß dem Gesetz der Äquivalenz von Masse und Energie ein γ-Quant in Atomkernnähe in ein Negatron und Positron um. Dieser Paarbildungsprozeß erfolgt nur bei γ-Quanten, die eine höhere Energie als 1,01 MeV besitzen. Die Absorption der γ-Strahlung (Energiebereich 0,5 bis 3 MeV) in einem Stoff mit niedriger oder mittlerer Ordnungszahl erfolgt in der Hauptsache durch den COMPTON-Effekt. Der photoelektrische Effekt tritt nur bei Photonen mit geringer Energie und Absorbern mit hoher Ordnungszahl stärker in Erscheinung. Ebenso spielt der Paarbildungsprozeß bei der Schwächung von γ-Strahlung eine untergeordnete Rolle. Bei der Wechselwirkung zwischen γ-Strahlung und Materie werden schnelle Sekundärelektronen und Positronen gebildet. Die Sekundärteilchen verursachen eine Ionisation des Stoffes, was man z. T. beim Nachweis von γ-Strahlung ausnutzt. Die Schwächung der γ-Strahlung beim Durchgang durch Materie läßt sich ähnlich wie bei der Schwächung von β-Strahlung näherungsweise durch folgendes Exponentialgesetz beschreiben:

$$I = I_0 \, e^{-\mu d} \tag{6.1.9}$$

I_0 Intensität der auf den Absorber fallenden γ-Strahlung
d Absorberdicke in cm
μ linearer Absorptionskoeffizient in cm^{-1}

μ hängt von der Dichte und der Ordnungszahl des Absorbermaterials sowie von der

Energie der Photonen ab. In der Praxis wird die Formel häufig in folgender Weise dargestellt:

$$I = I_0 \, e^{-(\mu/\varrho)d} \tag{6.1.10}$$

μ/ϱ Massenabsorptionskoeffizient in $cm^2 \, g^{-1}$

6.1.4. Zum Nachweis radioaktiver Strahlung [6.6 bis 6.8]

Zum Nachweis eines Radionuklides ist die zahlenmäßige Registrierung radioaktiver Zerfallsprozesse, d. h. die Messung der Anzahl der von einem radioaktiven Präparat in der Zeiteinheit ausgesandten Kernteilchen oder Quanten von Bedeutung. Die exakte Bestimmung dieser Zerfallsrate ist eine schwierige meßtechnische Aufgabe. In der Praxis begnügt man sich damit, einen definierten Anteil der wirklich vor sich gehenden Zerfallsprozesse zu registrieren. Auf diese Weise erhält man statt der Zerfallsrate eine bestimmte Zählrate. Der Quotient zwischen Zählrate und Zerfallsrate wird als Effektivität der Zählanordnung bezeichnet. Dabei spielen allerdings Faktoren wie Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohres, das Auflösungsvermögen der Apparatur, Adsorptionserscheinungen z. B. im Zählrohrfenster, Selbstabsorption in der Substanz usw. eine Rolle. Für den Nachweis ionisierender Strahlung werden Gasionisationsdetektoren, Scintillationsdetektoren und autoradiographische Verfahren angewandt. Die wichtigsten Ionisationsdetektoren sind: Ionisationskammern, Proportionalzählrohre, GEIGER-MÜLLER-Zählrohre, Funkenzähler und Nebelkammern. Schließlich müssen zu dieser Gruppe auch die Halbleiterdetektoren gerechnet werden.

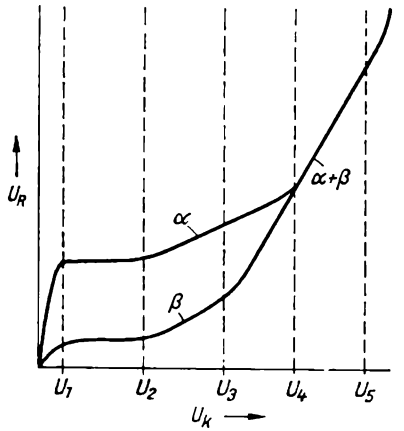


Bild 6.1.2. Impulshöhe als Funktion der Detektorspannung zum Nachweis von α- und β-Strahlung

PRINZIPIELLE WIRKUNGSWEISE EINES IONISATIONSDETEKTORS [6.6]. Tritt in Fallrichtung (Bild 6.1.3a) ionisierende Strahlung in den Detektor ein, so werden im Raum zwischen Anode und Katode positive Ionen und Elektronen erzeugt, die durch das angelegte elektrische Feld entsprechend ihrer Ladung an der Katode oder Anode

gesammelt werden. Dadurch entsteht am Widerstand R ein Impuls, der im Nachweisgerät registriert wird. Die Größe des Impulses U_R ist von der Art und der Energie der Strahlung, von den Daten des Detektors und von der angelegten Spannung U_K abhängig. Das Bild 6.1.2 zeigt die Arbeitsbereiche der Ionisationskammer U_1 bis U_2, die des Proportionszählrohres U_2 bis U_3 und die des GEIGER-MÜLLER-Zählrohres U_4 bis U_5. Im Bereich 0 bis U_1 steigt die Impulsamplitude proportional der Spannung an, da mit steigender Spannung die Wahrscheinlichkeit sinkt, daß die gebildeten Ionen rekombinieren oder aus dem elektrischen Feld hinausdiffundieren. Im Bereich U_1 bis U_2 werden alle gebildeten Ionen von den Elektroden gesammelt, Rekombination und Diffusion finden nicht mehr statt. Dieser Bereich ist der Arbeitsbereich der Ionisationskammer. Oberhalb der Spannung U_2 setzt Gasverstärkung ein, dabei werden die primär gebildeten Ionen durch die vorliegende Feldstärke so stark beschleunigt, daß sie ihrerseits weitere Ionenpaare bilden. Die Größe dieser Gasverstärkung ist im Arbeitsbereich der Proportionalzählrohre abhängig von Art und Energie der einfallenden Strahlung. Oberhalb der Spannung U_3 ist der Gasverstärkungsfaktor nur noch bedingt der Energie proportional und bei der Spannung U_4 unabhängig von der Art und Energie der Strahlung. Die Spannung U_4 wird GEIGER-Schwelle genannt, zwischen U_4 und U_5 liegt der Arbeitsbereich der GEIGER-MÜLLER-Zählrohre.

Während der mechanische und elektrische Aufbau der Ionisationskammern sehr verschieden sein kann (Platten-, Zylinder-, Fingerhutkammern), sind die Unterschiede im Aufbau zwischen Proportionszählrohr und GEIGER-MÜLLER-Zählrohr nicht sehr groß. Die Zählrohre werden unterschieden nach ihrer Arbeitsweise (Proportional- und GEIGER-MÜLLER-Zählrohre), nach ihrem Entladungsmechanismus (selbstlöschende und nichtselbstlöschende Zählrohre), nach ihrem mechanischen Aufbau (zylindrische Zählrohre, Glockenzählrohre, 2π-, 4π-Zählrohre, Flüssigkeitszählrohre und Durchflußzählrohre), nach ihrer Gasfüllung (Edelgase, Bortrifluorid, Halogene), nach der Strahlung, die sie registrieren (Zählrohre für α-, β-, γ-Strahlung, Röntgenstrahlung, Neutronenstrahlung). Die Zählrohre gehören zu den am häufigsten verwendeten Strahlendetektoren und können in Aufbau und Funktion weitgehend dem Meßvorgang angepaßt werden.

Die Scintillationsmethode ist eine der ältesten Nachweismethoden für ionisierende Strahlung. Durch die Einführung des Photosekundärelektronenvervielfachers (PSEV) wurde eine objektive Messung der durch ionisierende Strahlung in anorganischen oder organischen Leuchtstoffen (Scintillatoren) ausgelösten Lichtblitze möglich. Bild 6.1.3b zeigt die Prinzipskizze eines Scintillationszählers. Die von der Strahlenquelle Q auf den Scintillator S fallenden Teilchen oder Quanten erzeugen Lichtblitze, die an der Photokatode P in Elektronenimpulse umgewandelt werden. Durch ein System der Parallelelektroden erfolgt auf dem Wege der Sekundäremission eine Verstärkung der Stromimpulse um den Faktor 10^6 bis 10^8. Die am Arbeitswiderstand R_a entstehenden Spannungsimpulse werden über einen Verstärker V und einen Differentialdiskriminator einer Registrieranordnung R_e zugeführt. Durch die Möglichkeit der Verwendung verschiedenster Scintillatortypen wurde der Scintillationszähler zu einem

universellen Strahlungsmeßgerät für beliebige direkt und indirekt ionisierende Strahlungen. So werden zum Nachweis von α-Teilchen insbesondere ZnS/Ag-Scintillatoren, für die Registrierung von γ-Quanten NaI/TI-Scintillatoren und Plastescintillatoren eingesetzt. Zum Nachweis von β-Strahlern mit geringer Grenzenergie werden vorzugsweise flüssige Scintillatoren verwandt. Ein flüssiges Scintillationssystem besteht gewöhnlich aus einem organischen Lösungsmittel, einem organischen Primärscintillator und einem »wave-shifter«. (Als »wave-shifter« bezeichnet man organische Substanzen (Sekundärscintillatoren), die das Emissionsspektrum des Primärscintillators nach größeren Wellenlängen »verschieben«, um eine bessere

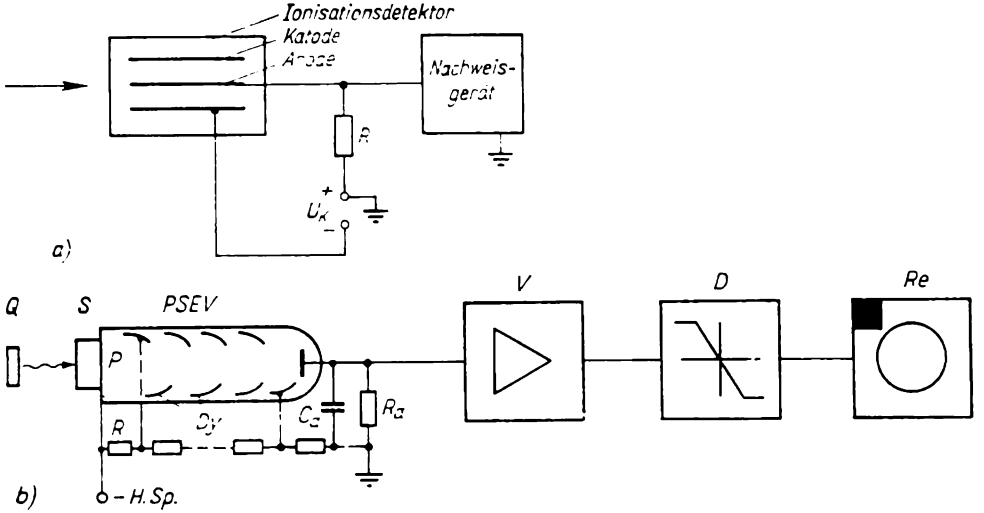


Bild 6.1.3. Ionisationsdetektoren
a) Prinzipschaltung eines Gasionisationsdetektors
b) Prinzipskizze eines Scintillationszählers

Anpassung des emittierten Lichtes an das Empfindlichkeitsspektrum der Photokatode des Sekundärelektronenvervielfachers zu erreichen.) Diesem Gemisch wird die zu messende, meist organische Substanz beigemischt und so zur Messung gebracht. Mit diesen Flüssigkeitsscintillationsspektrometern kann man Tritium mit einer Effektivität von $\leqq 55\%$ und Kohlenstoff-14 mit einer Effektivität von über 85% nachweisen. In neuerer Zeit werden zunehmend mehr Halbleiterdetektoren auf Silicium- und Germaniumbasis z. B. für die γ-Spektrometrie eingesetzt. Solche Detektoren zeichnen sich u. a. durch ein hohes Energieauflösungsvermögen aus und tragen damit wesentlich zur Entwicklung der Kernstrahlmessung bei [6.24].
Die Autoradiographie wird vorzugsweise dort angewandt, wo Abbildungen der örtlichen Verteilung von Radionukliden in einem Objekt direkt oder indirekt durch die Wirkung der ionisierenden Strahlung erhalten werden sollen. Als Detektoren werden dabei meist Halogen-Silber-Emulsionen verwandt.

6.2. Quantitative Methoden der chemischen Analyse unter Verwendung radioaktiver Leitisotope (Tracer) [6.20, 6.16]

Die Möglichkeiten der Anwendung radiometrischer Arbeitsmethoden in der Analytik sind sehr vielseitig. Die große Bedeutung, die der Radionuklidtechnik heute auf allen Gebieten der Naturwissenschaften, der Technik und insbesondere der Analytik zukommt, beruht auf folgenden Merkmalen:

a) der hohen Nachweisbarkeit der radioaktiven Strahlung,
b) der Möglichkeit zur Markierung unterschiedlichster Substanzen.

Das Nachweisvermögen für radioaktive Nuklide ist grundsätzlich größer als das jeder anderen analytischen Methode [6.3].
Einen Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener analytischer Methoden zeigt Bild 6.2.1.

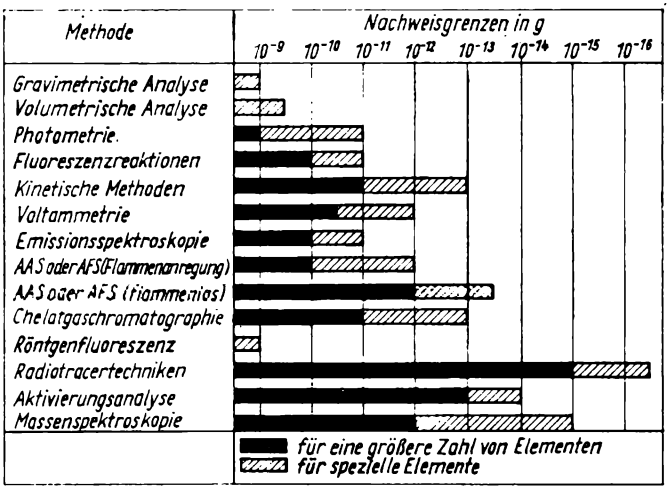


Bild 6.2.1. Vergleich der Nachweisgrenze verschiedener analytischer Methoden unter optimalen Bedingungen [6.23]

6.2.1. Aktivierungsanalyse [6.6, 6.9, 6.11, 6.12]

Zum Nachweis geringster Spurenverunreinigungen sind die üblichen chemischen Analysenmethoden nicht ausreichend. Ihre Anwendung scheitert oft am Blindwertproblem (Abschn. 8.3.). In solchen Fällen läßt sich die nachweisstarke Aktivierungsanalyse mit besonderem Vorteil anwenden. Bei dieser Methode überführt man die zu bestimmende Spurenverunreinigung durch Kernreaktion in ein Radionuklid, dessen Aktivität quantitativ erfaßt wird. Zum Verständnis des Prinzips der Methode nehmen wir eine einheitliche Substanz mit reaktionsfähigen Kernen an, die für eine bestimmte Zeit einem Fluß von Neutronen oder geladenen Teilchen ausgesetzt sind.

Die Menge des gebildeten Radionuklids N^* ist proportional dem Neutronenfluß Φ, der Anzahl N der reaktionsfähigen Kerne und dem Einfangsquerschnitt σ:

$$\frac{dN^*}{dt} = \Phi N \sigma \tag{6.2.1}$$

Da man während der Bestrahlung den wiederzerfallenden Anteil des gebildeten Nuklids berücksichtigen muß, erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{dN^*}{dt} = \Phi \sigma N - \lambda N^* \tag{6.2.2}$$

aus der man durch Integration nach der Zeit die nach der Bestrahlungszeit t vorliegenden radioaktiven Atome erhält:

$$N^* = \frac{\Phi \sigma N}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \tag{6.2.3}$$

Bei langer Bestrahlung wird $e^{-\lambda t}$ vernachlässigbar klein, so daß eine konstante Summe $N^* = \Phi \sigma N/\lambda$ der radioaktiven Atome gebildet und bei etwa 10 Halbwertszeiten die Sättigungsaktivität

$$A_\infty = \Phi \sigma N \tag{6.2.4}$$

erreicht wird.

Der Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der die Kernreaktion eintritt. Er wird in barn (1 barn = 10^{-24} cm^2) angegeben, hat also die Dimension einer Fläche und entspricht oft dem geometrischen Querschnitt, kann jedoch auch sehr viel größere Werte annehmen. Für geladene Teilchen ist σ meist viel kleiner als der geometrische Querschnitt. In der Praxis wird die Aktivierungsanalyse gewöhnlich nach Vergleichsmethoden durchgeführt. Dabei werden Eichproben mit bekanntem Gehalt des zu bestimmenden Elementes unter gleichen Bedingungen und möglichst gleichzeitig mit der Analysenprobe bestrahlt und die erzeugten Aktivitäten miteinander verglichen. Es gilt dann die einfache Beziehung

$$\frac{G_x}{G_s} = \frac{z_x}{z_s} \tag{6.2.5}$$

G_x Menge des zu bestimmenden Stoffes
z_x Zählrate des zu bestimmenden Stoffes
G_s Menge des Standards
z_s Zählrate des Standards

nach der die unbekannte Substanzmenge leicht zu ermitteln ist.

Das wichtigste Teilchen zur Aktivierung ist das Neutron, das hauptsächlich durch (n, γ)-Prozesse von den zu bestimmenden Elementen eingefangen wird. Wie aus Bild 6.2.2 zu ersehen ist, hängt der Wirkungsquerschnitt bei der Neutronenaktivierung sehr stark von der Energie der Neutronen ab. Für langsame Neutronen bis ≈ 100 eV ist der Einfangsquerschnitt der meisten Elemente proportional $1/v$. Das heißt, σ fällt

mit steigender Geschwindigkeit der Neutronen ab. Allerdings gibt es für ganz bestimmte Neutronenenergien sogenannte Resonanzstellen, bei denen σ beträchtliche Werte annehmen kann. Für schnelle Neutronen über 3 MeV bleibt der Einfangsquerschnitt praktisch konstant.

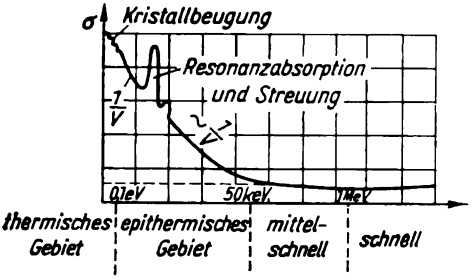


Bild 6.2.2. Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes σ von der n-Energie

Die wichtigsten Neutronenquellen sind die Kernreaktoren, die einen Fluß von 10^{11} bis 10^{14} therm. n s^{-1} cm^{-2} aufweisen. Steht kein Reaktor zur Verfügung, so kann die Aktivierung mittels Laboratoriumsneutronenquellen erfolgen. Bei solchen Quellen werden durch Kernreaktionen wie $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$ (natürliche Neutronenquellen) und $^{9}Be(\gamma, n)2^{4}He$ (Photoneutronenquellen) Neutronenflußdichten von 10^{3} bis 10^{5} n s^{-1} $\times cm^{-2}$ erreicht. Mit Neutronengeneratoren können Neutronenflüsse (14 MeV) bis 10^{10} n s^{-1} cm^{-2} erzielt werden. Neuerdings verwendet man auch das Transuranelement ^{252}Cf, das aufgrund seines Spontanspaltanteils beim radioaktiven Zerfall $2{,}34 \cdot 10^{9}$ n s^{-1} mg^{-1} emittiert, als Neutronenquelle.

Reaktionen mit geladenen Teilchen haben dort Bedeutung, wo zur Neutronenaktivierung keine geeignete Ausgangssubstanz vorhanden ist oder wo keine geeigneten Radionuklide, z. B. wegen zu kurzer Halbwertszeit oder zu geringem σ der Ausgangsstoffe, entstehen. Will man z. B. den Mg-Gehalt einer Substanz bestimmen, so lassen sich die Reaktionen $^{26}Mg(d, \alpha)^{24}Na$ und $^{24}Mg(d, \alpha)^{22}Na$ verwenden, die eine sehr hohe Empfindlichkeit besitzen. Eine direkte (n, γ)-Reaktion ist nicht möglich bzw. besitzt ungenügendes Nachweisvermögen, und das entstehende ^{27}Mg mit 9,5 min Halbwertszeit ist zu kurzlebig. Indirekt läßt sich zur Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen auch der Reaktor benutzen. So können die für viele Industriezweige sehr wichtigen Sauerstoffbestimmungen in Metallen bzw. an Metalloberflächen durch Bestrahlung im Reaktor in Gegenwart von Li erfolgen:

$$^{6}Li(n, \alpha)^{3}H \rightarrow {}^{16}O(^{3}H, n)^{18}F(\beta^{+}T_{1/2} = 112 \text{ min})$$

Das Nachweisvermögen hängt vor allem von dem Produkt $\Phi\sigma$ ab. Bei einer Neutronenflußdichte von 10^{13} n s^{-1} cm^{-2} und einem Aktivierungsquerschnitt von 10 barn lassen sich noch – wenn man 5 Zerfälle je Sekunde als Nachweisminimum ansieht –

$$N_{min} = \frac{A_{min}}{\Phi\sigma} = \frac{5}{10 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{13}} = 5 \cdot 10^{10} \text{ Atome}$$

das sind ungefähr $5 \cdot 10^{-12}$ g, nachweisen.

Durch das hohe Nachweisvermögen für die meisten Elemente (Bild 6.2.3) wird die Aktivierungsanalyse in zunehmendem Maße zur Routineanalyse eingesetzt.

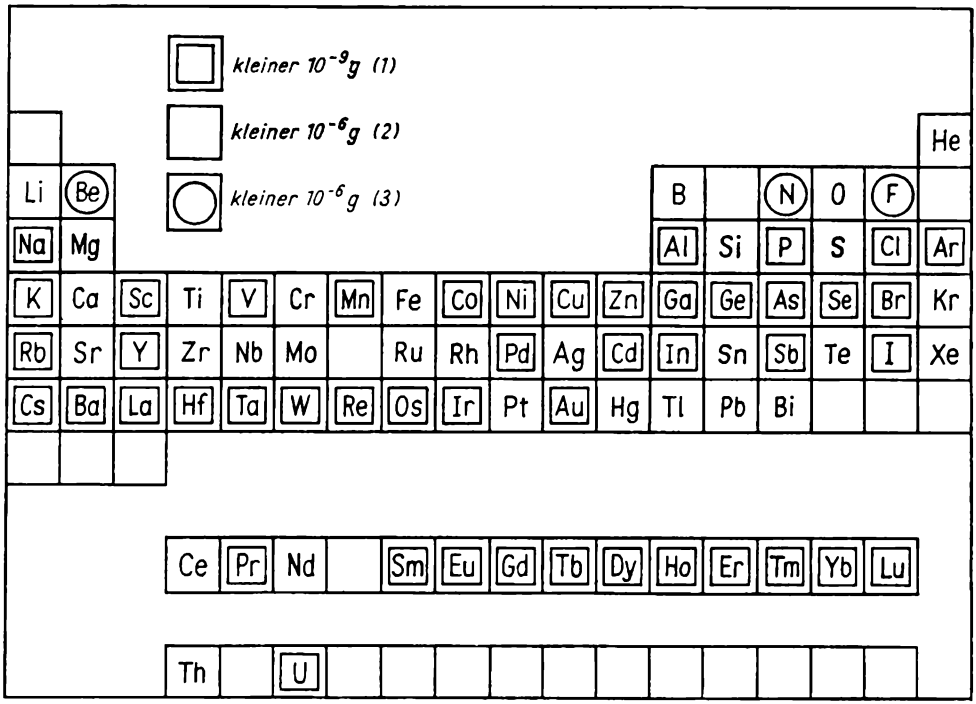


Bild 6.2.3. Nachweisvermögen bei der Aktivierungsanalyse
(1) und (2) für 5×10^{12} cm^{-2} s^{-1} thermische Neutronen, (3) für 10^9 cm^{-2} s^{-1} 14 MeV-Neutronen

Bild 6.2.3 zeigt das Nachweisvermögen der chemischen Elemente mit thermischen und schnellen (14 MeV) Neutronen. Bei der Aktivierungsanalyse mit Neutronen müssen einige störende Nebenreaktionen berücksichtigt werden [6.10]:

a) Ungleiche Aktivierung durch Flußinhomogenität und Flußdepression bei stark neutronenabsorbierenden Substanzen, so daß die induzierten spezifischen Aktivitäten von Standard- und Analysenproben differieren und ein einfacher Aktivitätsvergleich nicht mehr zulässig ist.
b) In manchen Fällen laufen neben der Hauptreaktion (n, γ) z. B. noch (n, α)- und (n, p)-Reaktionen ab, so daß neben Kernen der Ordnungszahl Z noch $(Z + 1)$- und $(Z + 2)$-Kerne entstehen.
c) In manchen Fällen gehen die in der Primärreaktion entstehenden Teilchen oder Quanten mit dem umgebenden Material weitere Kernprozesse ein und stören so den Analysengang.

d) Haben in einer Probe die Makro- und Mikrokomponenten nahe beieinanderliegende Atomnummern, so kann eine Erhöhung oder Erniedrigung des gewünschten Aktivierungsproduktes durch solche Nebenreaktionen eintreten.

Ein Beispiel dafür sei die Phosphorbestimmung in Reinstsilicium nach der Reaktion

$$^{31}P(n,\gamma)^{32}P$$

Durch die Reaktion

$$^{30}Si(n,\gamma)^{31}Si \xrightarrow{\beta^-} {}^{31}P(n,\gamma)^{32}P$$

wird die Konzentration des Phosphors bzw. die Phosphoraktivität merklich erhöht. Das Ausmaß solcher Reaktionen hängt von den Konzentrationen beider Elemente, den Aktivierungsquerschnitten und der Halbwertszeit des intermediär gebildeten Radionuklids ab.

6.2.2. Isotopenverdünnungsanalyse [6.9, 6.20, 6.25]

Die Isotopenverdünnungsanalyse bietet vor allem bei der quantitativen Analyse sehr ähnlicher, schwierig zu trennender Stoffe große Vorteile. Die Durchführung einer solchen Analyse erfordert keine quantitative Abscheidung des gesuchten Stoffes, sondern nur die Isolierung einer Probe von größtmöglicher Reinheit. Es kann also auf sehr schwierige und langwierige Abscheidungsverfahren, wie etwa die fraktionierte Kristallisation usw., verzichtet werden.
Die Methode der Analysen durch Isotopenverdünnung läßt sich in verschiedener Weise durchführen. In welcher Form das Prinzip angewandt wird, hängt weitestgehend von der Art und Zusammensetzung des Analysengemisches ab. Dabei ist es wichtig, ob der zu bestimmende Stoff radioaktiv ist oder ob es sich um inaktive Bestandteile handelt. Im einfachsten Fall, bei dem eine inaktive Substanz durch Verdünnung mit einem radioaktiven Isotop erfaßt werden soll, kann die gesuchte Stoffmenge X_1 anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$X_1 = \left(\frac{A_2}{A_1} - 1\right) X_2 \tag{6.2.6}$$

X_1 Menge des gesuchten Stoffes in g
X_2 Menge des zugesetzten Stoffes in g
A_1 spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes
A_2 spezifische Aktivität des zugesetzten Stoffes

Absolutbestimmungen der spezifischen Aktivitäten sind nicht erforderlich, da nur das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten eingeht. Die Messungen müssen lediglich unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt werden.
Setzt man den radioaktiven Stoff trägerfrei zu, so gilt die vereinfachte Beziehung

$$X_1 = \frac{A_2}{A_1} X_2 \tag{6.2.7}$$

Die spezifischen Aktivitäten können durch die Zählraten ersetzt werden:

$$X_1 = \frac{z_2}{z_1} X_3 \tag{6.2.8}$$

X_3 Menge des rein abgeschiedenen Stoffes in g
z_1 Zählrate des abgeschiedenen Stoffes
z_2 Zählrate des zugesetzten Stoffes

Sollen Radionuklide in Gemischen, die noch andere radioaktive Stoffe enthalten, bestimmt werden, dann kann nach der »umgekehrten Isotopenverdünnungsmethode« gearbeitet werden. Das Verfahren gleicht der einfachen Isotopenverdünnung. Dem Gemisch wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Stoffes in inaktiver Form zugesetzt. Nach guter Durchmischung wird möglichst rein abgeschieden und radiometrisch ausgewertet. Die Stoffmenge im Analysengemisch errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$X_1 = \frac{X_2}{[(A_3/A_1) - 1]} \tag{6.2.9}$$

X_1 Menge des zu bestimmenden aktiven Stoffes im Gemisch
X_2 Menge des zugesetzten inaktiven Stoffes
A_1 spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes
A_3 spezifische Aktivität des zu bestimmenden Stoffes im ursprünglichen Gemisch

Die »umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse« ist im Gegensatz zur »einfachen Methode« auch für Mikrobestimmungen geeignet. Wenn A_3 nicht bekannt ist und auch nicht berechnet werden kann, ist die »umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode« nicht mehr anwendbar. So ist es z. B. unmöglich, die spezifische Aktivität des Phosphorgehaltes einer Pflanze, die teilweise mit ^{32}P-markierten Phosphaten gedüngt wurde, zu berechnen, da von der Pflanze auch inaktives Phosphat aufgenommen wird. In solchen Fällen kann durch Doppelbestimmungen nach der umgekehrten Verdünnungsmethode die spezifische Aktivität A_3 ermittelt werden.
Zu aliquoten Teilen des Analysengemisches gibt man verschiedene Mengen des inaktiven Stoffes und scheidet, wie oben beschrieben, die Reinstoffe ab. Für zwei Proben ergibt sich dann:

$$X_1 = \frac{X_2'}{[(A_3/A_1) - 1]} \tag{6.2.10}$$

$$X_1 = \frac{X_2}{[(A_3/A_1') - 1]} \tag{6.2.11}$$

A_1 spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (1. Bestimmung)
A_1' spezifische Aktivität des abgeschiedenen Stoffes (2. Bestimmung)
X_2 Menge des zugesetzten Stoffes (1. Bestimmung)
X_2' Menge des zugesetzten Stoffes (2. Bestimmung)

$$X_1 = \frac{A_1' X_2' - A_1 X_2}{A_1 - A_1'} \tag{6.2.12}$$

$$A_2 = \frac{(X_2' - X_2)\, A_1 A_1'}{A_1' X_2' - A_1 X_2} \tag{6.2.13}$$

Natürlich wird der Analysenfehler (Abschn. 2.2.) – wie bei der »einfachen Isotopenverdünnungsmethode« – bei der Bestimmung kleiner Stoffmengen groß, so daß Mikrobestimmungen auf diese Weise nicht möglich sind.
Diese Schwierigkeiten lassen sich durch die von J. RUZICKA und J. STARY [6.13] eingeführten »substöchiometrischen« Bestimmungen umgehen. Dabei kann von folgenden Überlegungen ausgegangen werden:
In Gleichung (6.2.6) gehen die spezifischen Aktivitäten A_2 und A_1 ein. Es ist

$$A_2 = \frac{a_2}{m_2} \quad \text{und} \quad A_1 = \frac{a_1}{m_1}$$

$a_{1,2}$ Aktivität der Probe
$m_{1,2}$ Masse der Probe

Man muß die Aktivität a und die Masse m bestimmen, d. h., die Substanz muß isoliert und gewogen werden, was bei Mikromengen Schwierigkeiten bereitet. Werden von der radioaktiven und der isotopenverdünnten Lösung gleiche Mengen ($m_1 = m_2$) durch substöchiometrische Mengen eines Reagenzes abgeschieden, dann geht Gleichung (6.2.6) in

$$X_1 = \left(\frac{a_2}{a_1} - 1\right) X_2 \tag{6.2.14}$$

über. Wird unter gleichen Bedingungen gemessen, so können die Zählraten Z für a eingesetzt werden. Somit sind keine Wägungen notwendig, und die Möglichkeit zu Mikrobestimmungen ist gegeben. Durch Anwendung von Ionenaustauschern oder Solventextraktion können auf diesem Wege exakte Spurenbestimmungen von 10^{-8} bis 10^{-11} g durchgeführt werden.

6.2.3. Indikatormethoden in der analytischen Chemie [6.1 bis 6.3, 6.6, 6.10, 6.20]

Durch das hohe Nachweisvermögen für die Radionuklide sind radioaktive Indikatoren (Leitisotope) zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel in der chemischen Analytik geworden. Dadurch ist es z. B. möglich, sehr kleine Konzentrationen, wie sie bei Löslichkeitsgleichgewichten schwer löslicher Stoffe oder bei Verteilungsgleichgewichten auftreten, noch exakt nachzuweisen. In diesem Zusammenhang lassen sich auch Löslichkeitsverminderungen infolge des Zusatzes gleichartiger Ionen oder des Anstiegs der Löslichkeit, der auf Komplexbildungsgleichgewichten beruht, ermitteln.

In ähnlicher Weise können auch Verteilungsgleichgewichte bestimmt werden. Dabei ist die Anwendung radioaktiver Nuklide als Indikatoren immer dann von Vorteil, wenn die Messung bei möglichst niedriger Konzentration erfolgen soll oder wenn die Verteilungskoeffizienten sehr groß sind, so daß die Konzentration in einer der Phasen außerordentlich gering ist und mit normalen Analysenmethoden nicht ausreichend präzise bestimmt werden kann.

Die klassischen quantitativen Analysenverfahren sind meist mit inaktiven Modellsubstanzen so ausgearbeitet worden, daß am Ende eine entsprechende Menge der einzelnen Komponenten gefunden wird. Bei näherer Betrachtung zeigten sich in vielen Fällen scheinbar richtige Ergebnisse, die durch Fehlerkompensation und nicht durch quantitative Trennung erzielt wurden. So konnten z. B. bei der Überprüfung der Kalium-Natrium-Trennung über die Chloroplatinate und Perchlorate etwa 3% des markierten Natriumsalzes (^{24}Na) in der entsprechenden Kaliumverbindung nachgewiesen werden [6.14]. Auch Verluste des Analysenmaterials während eines Arbeitsganges, z. B. durch Verflüchtigung, Auswaschen, unkontrollierte Adsorption an Arbeitsgeräten oder Mitfällung, lassen sich mittels Leitisotopen auf einfachem Wege nachweisen. Selbst der Analytiker kann seine Arbeitsweise und -technik sowie Exaktheit und Sauberkeit bei der Arbeit durch Anwendung markierter Stoffe überprüfen! Analysen mit radioaktiven Reagenzien wurden schon vor der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität mit natürlich vorkommenden Radionukliden wie ThB ausgearbeitet.

Die Analysen lassen sich auf verschiedenen Wegen durchführen. Im einfachsten Falle wird ein radioaktives Reagens verwendet, das mit dem zu bestimmenden Stoff einen schwer löslichen Niederschlag bildet. Einige solcher Beispiele zeigt die Tabelle 6.2.1.

Tabelle 6.2.1. Zusammenstellung verschiedener Fällungsreaktionen mit radioaktiven Reagenzien im Überschuß

Nachzuweisendes Ion	Reagens	Radioaktiver Indikator	Niederschlag	Konzentrationsbereich[1])
Cl^-	$AgNO_3$	^{110m}Ag	AgCl	0,4 ... 250 ppm
I^-	$AgNO_3$	^{110m}Ag	AgI	0,6 ... 60 ppm
CrO_4^{2-}	$AgNO_3$	^{110m}Ag	Ag_2CrO_4	12,5 ... 2,000 ppm
CN^-	$AgNO_3$	^{110m}Ag	AgCN	2 ... 200 ppm
Cl^-	$Hg_2(NO_3)_2$	^{203}Hg	Hg_2Cl_2	0,8 ... 12,5 ppm
F^-	$CaCl_2$	^{45}Ca	CaF_2	50 ... 1,000 ppm
Ba^{2+}	Na_2SO_4	^{35}S	$BaSO_4$	5 ... 400 ppm

[1]) der niedere Wert gibt die Nachweisgrenze an

Hat man kein Nuklid zur Bildung eines schwer löslichen Salzes zur Verfügung, so kann die Analyse auf bestimmten Umwegen erfolgen. ISHIBASHI und KISHI haben Calcium und Lithium dadurch bestimmt, daß sie mit Phosphorsäure fällten, die Phosphate lösten und die freigesetzte Phosphorsäure mit Radioblei bestimmten. (Zu

dieser Zeit hatte man noch keinen Phosphor-32 zur Verfügung.) Ähnliche Bestimmungen lassen sich durch Mitfällung eines Radionuklids durchführen. Dazu ist es jedoch erforderlich, daß die Verteilungskoeffizienten bekannt sind und alle Fällungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Anhand der mitgefällten Aktivität läßt sich die Menge des Niederschlages bestimmen. EHRENBERG hat diese Arbeitsweise zur Bestimmung von Oxalsäure mit $CaCl_2$, dem Thorium-B zugesetzt war, verwendet [6.15].
Substanzen mit großem Molekulargewicht (Zucker, Stärke) und Polymerisationsprodukte – deren Bestimmung sonst nur mit relativ großen Fehlern möglich ist – lassen sich durch Endgruppenbestimmungen mit radioaktiv markierten Reagenzien präzis erfassen. Selbst wenn bei Fällungsanalysen das Reaktionsprodukt relativ löslich ist bzw. die Reaktionen nicht stöchiometrisch verlaufen, kann man anhand der konstanten Verteilung des Radionuklids zwischen zwei Phasen die Masse des Niederschlages ermitteln.
Andererseits besteht die Möglichkeit, bei sehr geringen Substanzmengen inaktive Träger in gewünschter Menge zuzusetzen und die Reinabscheidung nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse vorzunehmen. Solche Bestimmungen lassen sich auch als Titration ausführen [6.16].

6.2.4. Radiometrische Titration [6.6, 6.9, 6.17, 6.20]

Als Sonderform der Analyse mit radioaktiven Reagenzien gewinnt die radiometrische Titration – bei der radioaktive Stoffe als Titrationsindikator dienen – immer mehr an Bedeutung. Im Falle der radiometrischen Fällungstitration kennt man drei Arten ihrer Ausführung:

a) Titration einer inaktiven Substanz mit einer radioaktiven Maßlösung

$$AC + {}^*BD \rightleftharpoons A{}^*B + CD$$

b) Bestimmung einer radioaktiven Substanz mit einer inaktiven Maßlösung

$${}^*AC + BD \rightleftharpoons {}^*AB + CD$$

c) Titration einer radioaktiven Substanz mit einer radioaktiven Maßlösung

$${}^*AC + {}^*BD \rightleftharpoons {}^*A{}^*B + CD$$

Im ersten Fall bleibt die Radioaktivität der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt praktisch unverändert gering, danach nimmt sie zu.
Im zweiten Fall geht die sich bildende radioaktive Verbindung in den Niederschlag, d. h., die Radioaktivität der Lösung nimmt bis zum Äquivalenzpunkt ab und bleibt dann konstant. Im dritten Fall verringert sich die Radioaktivität der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt und wächst dann wieder an. Solche radiometrischen Titrationen lassen sich in Apparaturen, wie sie Bild 6.2.4 zeigt, durchführen. Während der Titra-

tion wird ein Teil der Lösung zur Messung an das Zählrohr gesaugt und damit der Aktivitätsverlauf ermittelt. Recht einfach gestaltet sich die Analyse, wenn gleiche Teile der Analysenlösung in mindestens 2 Becher- oder Zentrifugengläser gebracht und mit unterschiedlichen Mengen Reagens versetzt werden (Fall 1 im Überschuß; Fall 2 im Unterschuß!). Durch Aktivitätsmessung der überstehenden Lösung erhält man 2 Meßpunkte einer Geraden, die die Abszisse am Äquivalenzpunkt schneidet.

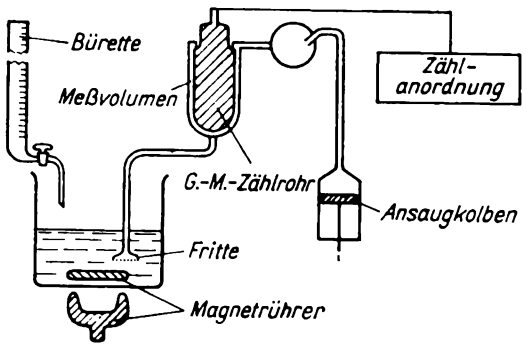


Bild 6.2.4. Apparatur zur radiometrischen Titration

Die Endpunkte können auch rechnerisch ermittelt werden. Es gilt für den Fall 1 (Bild 6.2.5a, Kurve I)

$$x = \frac{z_4 c - z_3 d}{z_4 - z_3} \tag{6.2.15}$$

Für konstante Reagensvorlage bzw. Titration einer radioaktiven Analysensubstanz (Fall 2) berechnet sich x (Bild 6.2.5a, Kurve II), wenn $z_2 < z_1$; $d < b$ nach

$$x = \frac{z_1 b - z_2 a}{z_1 - z_2} \tag{6.2.16}$$

Ist die Gesamtaktivität der Analysenlösung bzw. des vorgelegten radioaktiven Reagens bekannt, dann kommt man mit einer Fällung aus ($z_1 < z_g$)

$$x = a \frac{z_g}{z_g - z_1}$$

$z_{1\ldots4}$ Zählrate der Lösung nach Fällung mit der Reagensmenge $a \rightarrow d$
z_g Gesamtzählrate der vorgelegten Lösung

Neben der Fällungsreaktion wird sehr häufig, besonders bei den chelatometrischen Titrationen, die extraktive radiometrische Titration angewandt. Dadurch erübrigt sich eine Phasentrennung und man kann den Aktivitätsverlauf, z. B. in der wäßrigen Phase, durch Anbringen geeigneter Zählrohre kontinuierlich verfolgen. Soll Ag radiometrisch mit Dithizon bestimmt werden, so wird das aus naheliegenden Gründen mit ^{110}Ag als Leitisotop geschehen. Es läßt sich aber auch z. B. ^{65}Zn, als nichtisotoper Indikator, dann zur Ag-Bestimmung verwenden, wenn ein solcher pH-Wert gewählt

wird, bei dem die Stabilitätskonstanten unterschiedlich sind, d. h., zuerst muß das Ag und danach das ^{65}Zn als Komplex extrahiert werden. Auf diesem Wege können auch mehrere Kationen nebeneinander quantitativ erfaßt werden.
Bild 6.2.5b zeigt die Titrationskurve für ein Hg–Ag–Zn-Gemisch, das mit ^{203}Hg und ^{65}Zn markiert wurde.

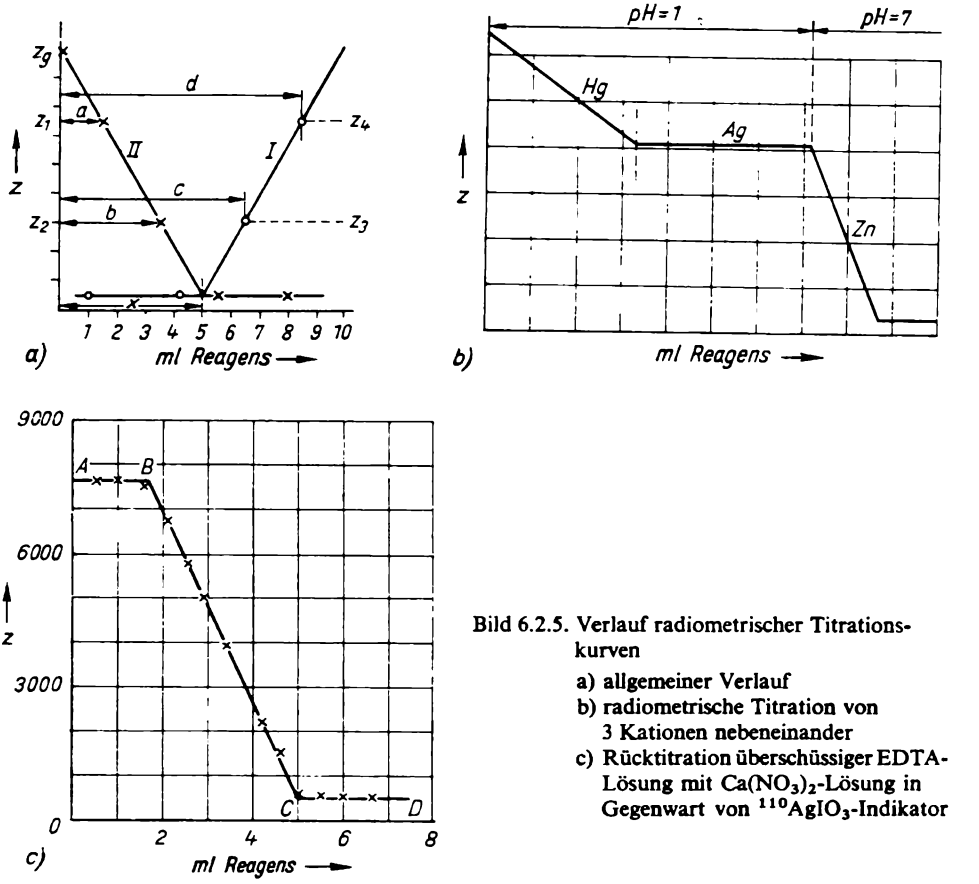


Bild 6.2.5. Verlauf radiometrischer Titrationskurven
a) allgemeiner Verlauf
b) radiometrische Titration von 3 Kationen nebeneinander
c) Rücktitration überschüssiger EDTA-Lösung mit $Ca(NO_3)_2$-Lösung in Gegenwart von $^{110}AgIO_3$-Indikator

Den Aktivitätsverlauf einer titrimetrischen Aluminiumbestimmung mit Ethylendiamintetraessigsäure in Gegenwart eines nichtisotopen, schwerlöslichen, radioaktiven Indikators zeigt Bild 6.2.5c.
Zur Aluminiumbestimmung wird die Analysenlösung mit einem Überschuß an EDTA versetzt. In Gegenwart von $^{110}AgIO_3$ als Indikator – das komplex in Lösung geht – wird das überschüssige EDTA mit Ca^{2+}-Ionen zurücktitriert. Ist das freie EDTA verbraucht, dann verdrängt Calcium das Silber aus dem EDTA-Komplex. $AgIO_3$ fällt aus, was sich am Aktivitätsabfall der Lösung bemerkbar macht (Bild 6.2.5c).

Es sind eine Vielzahl anderer Varianten bekannt. Hier soll lediglich noch die Titration mit radioaktiven Adsorptionsindikatoren genannt werden. Setzt man beispielsweise bei einer Sulfatbestimmung mit $BaCl_2$ der Analysenlösung trägerarmes $^{32}PO_4^{3-}$ zu, so wird das ausfallende $BaSO_4$ vor Erreichen des Äquivalenzpunktes eine negative Oberflächenladung tragen und praktisch kein Phosphat absorbieren. Im Äquivalenzpunkt erfolgt eine Umladung des Niederschlages, der nun die Phosphationen stark adsorbiert. Der Äquivalenzpunkt gibt sich durch einen plötzlichen Aktivitätsabfall in der Lösung zu erkennen.

6.3. Analytische Anwendung der Kernstrahlung (Radiometrie)

Wie bereits früher gesagt, erfolgt die Wechselwirkung der Kernstrahlung vorwiegend mit den Elektronenhüllen der Atome. Dabei spielt der Elektronenzustand (die chemische Bindung) eine untergeordnete Rolle. Solche unspezifischen Streuungs- und Absorptionsmessungen lassen sich nicht universell anwenden, sondern dienen in den meisten Fällen dazu, einen Parameter in einem binären System zu bestimmen. Der Rest der Substanz muß auch in bezug auf die Dichte oder Flächenmasse als konstant vorausgesetzt werden.

6.3.1. Verfahren mit Teilchenstrahlung

Neben der Neutronenstrahlung, die über Primärkernprozesse erhalten wird, stehen durch radioaktive Nuklide α-, β- und Positronenstrahlungen zur Verfügung. Dabei verhalten sich die Positronen wie die Elektronen. In der Praxis werden Positronenstrahler kaum angewandt, ebenso hat die α-Strahlung aufgrund ihrer geringen Reichweite nur in wenigen Spezialfällen Bedeutung. Breitere Anwendungen haben die β-Strahlung und die Neutronenstrahlung in der Praxis gefunden.

6.3.1.1. Durchstrahlungsverfahren mit β-Teilchen [6.22]

Die Schwächung der β-Strahlung ist der Anzahl der Elektronen je Einheit des Querschnitts eines bestimmten Stoffes proportional. Näherungsweise ist die Schwächung Z/A proportional (Z Ordnungszahl, A Atomgewicht) [6.21].
Z/A ist bei den meisten Elementen konstant und beträgt $\frac{1}{2}$. Für Wasserstoff ist $Z/A = 1$, für Kohlenstoff ist $Z/A = \frac{1}{2}$. Auf diesem unterschiedlichen Absorptionsvermögen basieren eine Reihe von Verfahren zur H-Gehaltsbestimmung in Kohlenwasserstoffen.
Gegenwärtig existieren kontinuierlich arbeitende Geräte, mit denen Wasserstoffbestimmungen mit einer Standardabweichung von 0,02% möglich sind (Bild 6.3.1).

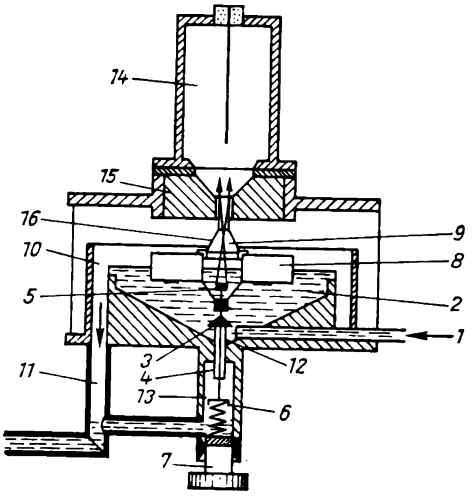


Bild 6.3.1. Prinzip einer Schwimmerapparatur zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes durch β-Absorption
1 Zufluß, 2 Meßzelle, 3 Abdeckung zur Wirbeldämpfung, 4 Schwimmerführung, 5 Strahlquelle, 6 Druckfeder, 7 Justierschraube, 8 Schwimmer, 9 Strahlendurchtritt, 10 Abflußzelle, 11 Abfluß, 12 Perforation, 13 Support-Körper, 14 Detektor, 15 Pb-Abschirmung, 16 Blende

6.3.1.2. Rückstreuverfahren mit β-Teilchen

Die Methode beruht darauf, daß die Rückstreuung von β-Teilchen von der Ordnungszahl des Elementes abhängt, d. h. mit zunehmender Ordnungszahl ansteigt. Die Intensität der rückgestreuten β-Strahlung ist weiterhin von der Dicke der rückstreuenden Schicht abhängig und erreicht ein Maximum, wenn die Dicke d des Rückstreumaterials größer oder gleich der kritischen Dicke ist. Die kritische Dicke gibt folgende empirische Formel wieder:

$$d_{kr} = 60E_{max} \tag{6.3.1}$$

wobei d_{kr} die kritische Dicke des Rückstreumaterials in mg cm^{-2} und E_{max} die Maximalenergie der β-Strahlung in MeV bedeuten. Näherungsweise ist die Rückstreuung der Wurzel aus Z proportional

$$R \approx \sqrt{Z} \tag{6.3.2}$$

Die β-Rückstreuverfahren sind im allgemeinen weniger präzis als die Durchstrahlungsverfahren. Andererseits läßt sich auf diese Weise die Dicke einer materialfremden Schicht auf einer Unterlage messend verfolgen. So hat man z. B. Zinn auf Eisen, Chromium auf Aluminium usw. bestimmt. β-Rückstreuverfahren werden z. B. in der Metallurgie zur Bestimmung von binären Gemischen angewandt. Der Analysenfehler ist um so geringer, je mehr sich die Ordnungszahlen des Gemisches unterscheiden. So hat man z. B. den Niobium-Gehalt in Chromium oder den Wolfram-Gehalt in Eisen kontinuierlich verfolgen können. Bei einem Gehalt von 3 und mehr Prozent Niobium in Chromium lassen sich solche Analysen mit

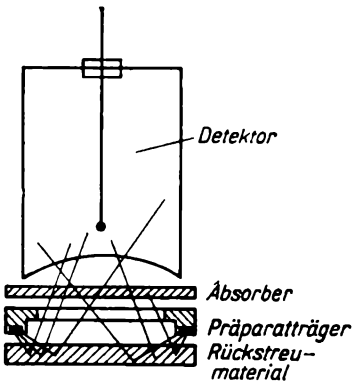


Bild 6.3.2. β-Rückstreuungsanordnung

einer Standardabweichung von 2% kontinuierlich durchführen. Bild 6.3.2 zeigt das Prinzip einer β-Rückstreuapparatur.

6.3.1.3. Neutronenverfahren

Die Neutronenverfahren beruhen auf der Eigenschaft von Elementen, Neutronen zu absorbieren oder zu streuen (Verlangsamung). Die Absorption von Neutronen erfolgt nach dem Exponentialgesetz

$$I = I_0 \, e^{-\sigma n d} \tag{6.3.3}$$

I_0 einfallender Neutronenstrahl
I aus der Probe austretender Neutronenstrahl
σ Einfangsquerschnitt des zu bestimmenden Elementes
n Anzahl der Atome in einem cm^3
d Dicke der Probe

Wenn I_0 und σ bekannt sind und I durch eine Messung ermittelt werden kann, läßt sich die Anzahl der Atome des zu bestimmenden Elementes berechnen. Solche Analysen sind nur bei Elementen mit möglichst großem σ möglich. Die Apparatur besteht grundsätzlich aus der Neutronenquelle, dem Moderator und dem Neutronendetektor.

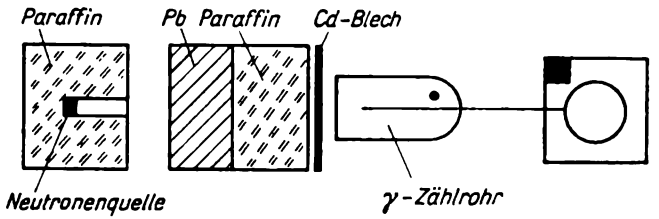


Bild 6.3.3. Neutronenflußbestimmung durch Messung der bei einer (n, γ)-Reaktion entstehenden γ-Strahlung

Die aus der Neutronenquelle (z. B. Ra-Be, Po-Be) austretenden Neutronen werden im umgebenden Moderator auf thermische Energien abgebremst. Diese Neutronen durchlaufen die zu untersuchende Probe und werden mit einem Neutronendetektor registriert. Als Neutronendetektoren werden Bortrifluorid-Zählrohre, Scintillationszähler, γ-Zählrohre (Bild 6.3.3) oder Elemente mit hohem Aktivierungsquerschnitt, wie Dysprosium und Indium, verwendet. Diese Verfahren wurden besonders für die Bor- und Cadmiumbestimmung sowie auch zur Bestimmung von Auflagen wie Gold, Silber auf Materialien mit geringem Aktivierungsquerschnitt verwendet.

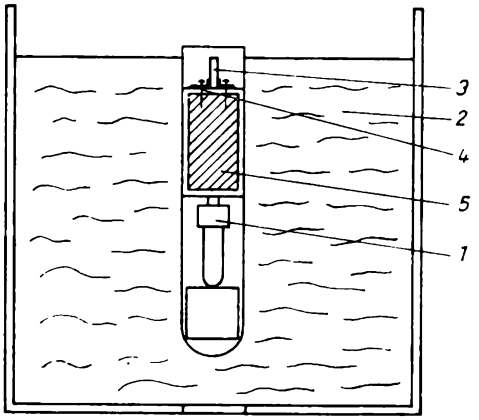


Bild 6.3.4. Apparatur für die Feuchtigkeitsbestimmung im Boden
1 Radium-Beryllium-Quelle,
2 Boden, 3 Indiumblech,
4 Cadmiumblech, 5 Paraffinzylinder

Leichte Elemente, insbesondere Wasserstoff, bremsen die Neutronen besonders gut. Diese Tatsache kann man zur Wasserbestimmung ausnutzen. Die Anzahl der z. B. in Bodenproben verlangsamten Neutronen ist ein Maß für den H_2O-Gehalt. Nach diesem Prinzip der Neutronenverlangsamung sind auch Wasserstoffbestimmungen in Kohlenwasserstoffen sowie die Bestimmung der Konzentration von Lösungen möglich. Bild 6.3.4 zeigt eine solche Anordnung.

6.3.2. Verfahren mit Quantenstrahlungen

6.3.2.1. Durchstrahlungsverfahren mit energiereicher Quantenstrahlung

Diese Verfahren sind der β-Absorptionsanalyse analog und besitzen gegenüber dieser keine besonderen Vorteile außer einer wesentlich höheren Reichweite in Materie. Technisch haben diese Verfahren in der Werkstoffprüfung (Gamma-Defektoskopie, Füllstandsmessung, Strahlenschranken usw.) ihre Anwendung gefunden [6.18]. Analytisch ist die γ-Durchstrahlungsmethode in Energiebereichen starker Z-Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte (Photoeffekt vorherrschend) von besonderem Interesse. So hat man z. B. Wasserstoff-Meßeinrichtungen nach der Durchstrahlungsmethode entwickelt, die Wasserstoffbestimmungen in einer 1 m dicken Durchstrah-

lungsschicht mit einer Standardabweichung von 0,01% ermöglichen. Nach einer Anordnung von DAHN läßt sich eine Sn-Pb-Modell-Legierung mit einer Standardabweichung von 5% analysieren.

6.3.2.2. Durchstrahlungsverfahren mit Röntgenstrahlung

Die Quanten der Röntgenstrahlung besitzen eine geringere Energie als die γ-Quanten. Die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung erfolgt hauptsächlich durch Photo- und COMPTON-Effekt. Die Massenabsorptionskoeffizienten nehmen mit ansteigender Ordnungszahl rasch zu (Photoanteil mit Z^4), außerdem sind die Absorptionskoeffizienten von der Quantenenergie abhängig, so daß man zur Analyse möglichst solche Energiebereiche auswählt, bei denen die Absorptionskoeffizienten der zu bestimmenden Komponenten einen großen Unterschied aufweisen. Deshalb muß bei der Anwendung von Röntgenapparaturen das Arbeitsregime der Röntgenröhre, die ja ein kontinuierliches Spektrum liefert, sehr genau kontrolliert werden. Anstelle solcher Röntgenröhren kann man Radionuklide, die z. B. durch K-Einfang eine charakteristische Röntgenstrahlung aussenden, verwenden. Ein solches Radioisotop ist ^{55}Fe ($T_{1/2} = 2{,}9a$).

$$^{55}Fe \xrightarrow[2{,}9a]{K} {}^{55}Mn \text{ (stabil) (K-Linie des Mn} = 5{,}9 \text{ keV, } 0{,}21 \text{ nm)}$$

Der Massenabsorptionskoeffizient (in $cm^2\ g^{-1}$) beträgt bei einer Quantenenergie von 2,5 keV für Schwefel 200 $cm^2\ g^{-1}$, für Kohlenstoff 10 $cm^2\ g^{-1}$ und für Wasserstoff 0,5 $cm^2\ g^{-1}$. Man kann deshalb solche Röntgenstrahlenquellen z. B. zur Bestimmung von Schwefel, Vanadium oder Blei in Kohlenwasserstoffen verwenden. Es existieren gegenwärtig Apparaturen, die die kontinuierliche Bestimmung von 0,1% Schwefel und 0,006% Blei erlauben (prinzipieller Aufbau Bild 6.3.1).

6.3.3. Verfahren mit Anregung von Sekundärstrahlung

Die Schwächung und Streuung von β- und γ-Strahlen ist für die schwächende oder streuende Substanz unspezifisch, denn in die entsprechenden Beziehungen geht stets die mittlere Kernladungszahl ein. Demgegenüber weisen Analysenverfahren durch Fluoreszenzanregung charakteristische Merkmale bestimmter Elemente oder Elementgruppierungen in bezug auf ihre Wechselwirkung mit der zur Analyse verwendeten Strahlung auf, was sich durch sprunghafte Änderung des Schwächungskoeffizienten ausdrückt. Diese Sprünge treten bei solchen Energien auf, die gleich den Bindungsenergien der Elektronen in der K-, L- oder M-Schale des betreffenden Atoms sind.

Erreicht man die für eine bestimmte Schale notwendige Energie, so wächst die Absorption mehr oder weniger sprunghaft an, weil die für die Ablösung eines Photo-

elektrons notwendige Bindungsenergie aufgebracht wird. Im allgemeinen Fall wird die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung mit einer Goniometeranordnung, bestehend aus Röntgenröhre, Analysatorkristall und Zählrohr, analysiert. In der letzten Zeit wird in zunehmendem Maße anstelle der Röntgenröhre ein geeignetes radioaktives Präparat verwendet. Als Strahlenquelle für die Fluoreszenzanalyse kann man entweder ein Präparat mit recht weicher γ-Strahlung, die infolge K-Einfang oder innerer Konversion emittiert wird, einsetzen; oder man verwendet einen α- bzw. β-Strahler mit dem die Röntgenemission eines Targetmaterials angeregt wird. Im Bild 6.3.5 ist eine solche Meßanordnung schematisch dargestellt. Sie dient zur zerstörungsfreien

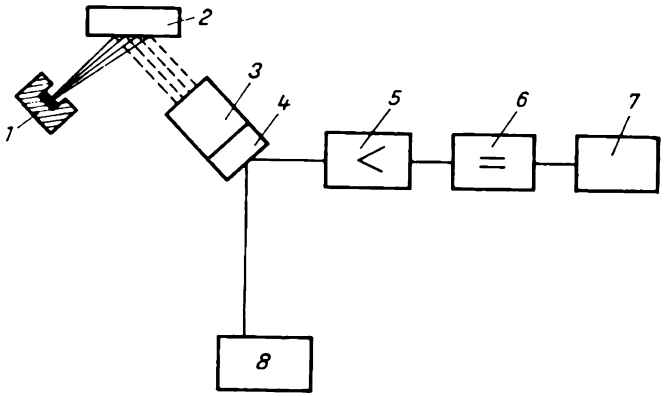


Bild 6.3.5. Blockschaltbild der Meßapparatur zur Röntgenfluoreszenzanalyse
1 radioaktive Röntgenquelle, 2 Analysenprobe, 3 Scintillationszähler, 4 Katodenverstärker, 5 Hauptverstärker, 6 Einkanal-Impulshöhenanalysator, 7 Impulszähler, 8 Hochspannungsquelle

Analyse von Legierungen oder Mischungen in Metallurgie und Archäologie, gewinnt aber zunehmend an Bedeutung in der organischen und anorganischen Analytik sowie zur Bestimmung von Elementen niederer Ordnungszahl. Daneben hat die Methode Bedeutung bei der schnellen quantitativen und qualitativen Bestimmung von Metallen aller Art und bei der Schicht- und Foliendickenmessung von Ag, Zn, Cu, Fe, Ti, Al und anderen Elementen erlangt. So läßt sich mit einer solchen nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanordnung beispielsweise der Silbergehalt einer Lösung bis herab zum ppm-Bereich mit hoher Präzision kontinuierlich erfassen.

6.3.4. Verfahren zu Analyse von Gasen und Dämpfen [6.19]

Die Analyse fester und flüssiger Substanzen mit Hilfe der Strahlung radioaktiver Nuklide beruht im wesentlichen auf der Absorption und der Rückstreuung dieser Strahlung oder der Erzeugung der Sekundärstrahlung in der Probe. Zur Analyse gasförmiger Substanzen sind diese Effekte wenig geeignet, da die Gase infolge ihrer

geringen Dichte die Strahlung nur schwach beeinflussen. Von Bedeutung ist aber die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit der Gase unter dem Einfluß einer Strahlung infolge der Ionisation der Atome oder Moleküle. Diese induzierte Leitfähigkeit hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gase ab, so daß sie zur Analyse von Gasen und Gasgemischen herangezogen werden kann. Solche Analysengeräte werden als Ionisationsanalysatoren bezeichnet. Sie bestehen im wesentlichen aus einer Ionisationskammer (Bild 6.3.6) und der Ionisationsstrommeßanordnung. Die Analysenprobe wird zwischen den Elektroden durch die Strahlung eines fest in die Kammer eingebauten radioaktiven Präparates ionisiert. Der dadurch erzeugte Ionenstrom wird mit einem Elektrometer gemessen und hängt bei konstanter Stärke des Präparates und einem konstanten elektrischen Feld zwischen den Elektroden allein von der Dichte und insbesondere von der Zusammensetzung der Gase ab.

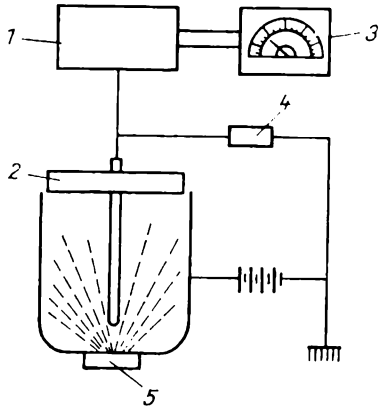


Bild 6.3.6. Schematischer Aufbau eines Ionisationsanalysators
1 Gleichspannungsverstärker, 2 Isolator, 3 Anzeigeinstrument, 4 Hochohmwiderstand 5 radioaktiver Strahler

Da in Gasen bei Strahleneinwirkung sowohl Primärionisation und Anregung als auch Sekundärionisation hervorgerufen werden und außerdem die gebildeten Ionen und Elektronen eine gewisse kinetische Energie erhalten, ist die durchschnittliche Energie, die zur Bildung eines Ionenpaares erforderlich ist (W-Wert), größer als die Ionisationsenergie und abhängig von der Gasart. Aufgrund der unterschiedlichen W-Werte verschiedener Gase läßt sich die Zusammensetzung eines Zwei-Komponenten-Gasgemisches ermitteln. Stärker als durch den W-Wert können sich Moleküle durch ihr Elektronenanlagerungsvermögen unterscheiden. Das Anlagerungsvermögen beruht darauf, daß das elektrische Feld der positiven Kernladung durch die Elektronenhülle nicht völlig abgeschirmt wird, wodurch ein zusätzliches Elektron mehr oder weniger fest gebunden werden kann. Solche negativen Ionen bewegen sich im elektrischen Feld mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als die freien Elektronen und führen infolge ihres großen Stoßquerschnittes gegenüber positiven Ionen zu einer bedeutend erhöhten Rekombination. Elektronen und Ionen können in ähnlicher Weise, wie beschrieben, auch an Aerosolteilchen angelagert werden. Infolge ihrer großen Masse wandern diese Aerosolteilchen im elektrischen Feld sehr langsam, so daß ihre Ladung

durch Rekombinationen vollständig verlorengeht, ehe sie eine der Elektroden erreichen. Dadurch sinkt der Ionisationsstrom in der Kammer ab, und zwar um den Anteil der am Aerosol angelagerten Ladungsträger. Ionisationsdetektoren haben vor allem als Detektor für die Gaschromatographie in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Aufgrund ihres hohen Nachweisvermögens haben Ionisationsanalysatoren besondere Bedeutung bei der Steuerung und Überwachung von Produktionsprozessen sowie bei der Überwachung der Raum- und Außenluft erlangt. So lassen sich insbesondere toxische Verbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff, HCl, Fluor, Carbonylverbindungen, Bleitetraethyl, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und chlorhaltige organische Verbindungen im ppb-Bereich noch eindeutig nachweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

[6.1] FRIEDLÄNDER, G., u. J. W. KENNEDY: Lehrbuch der Kern- und Radiochemie. München: Karl Thiemig, 1962

[6.2] BRAUNBEK, W.: Grundbegriffe der Kernphysik. 2. Aufl. München: Karl Thiemig, 1964

[6.3] LIESER, K.-H.: Einführung in die Kernchemie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1980

[6.4] HERTZ, G.: Lehrbuch der Kernphysik, Bd. I. Leipzig: Verlag B. G. Teubner, 1966

[6.5] GORSCHKOW, G. W.: Gammastrahlung radioaktiver Körper. Leipzig: Verlag B. G. Teubner, 1960

[6.6] HERFORTH, L., u. H. KOCH: Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981

[6.7] KMENT, V., u. A. KUHN: Technik des Messens radioaktiver Strahlung. 2. Aufl., Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1963

[6.8] SIMON, H., P. RAUSCHENBACH u. M. L. SCHMIDT: Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie und Biochemie, Bd. II. Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen. Heidelberg: Springer-Verlag, 1974

[6.9] HECHT, F., u. M. K. ZACHERL: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II. Wien: Springer-Verlag, 1955

[6.10] KOCH, H., u. B. KOCH: Kerntechn., Isotopentechn. u. -chem. **5** (1963) 248

[6.11] ADAMS, F., J. OP DE BEEK, u. P. VAN DEN WINKEL: Instrumental and Radiochemical Activation Analysis. London: Butterworths, 1972

[6.12] NARGOVALLA, S. S., u. E. P. PRZYBYLOWICZ: Activation Analysis with Neutron Generators. London: John Wiley and Sons, 1973

[6.13] RUZICKA, J., u. J. STARY: Substoichiometry in Radiochemical Analysis. Oxford: Pergamon Press, 1968

[6.14] KOCH, H.: Kernenergie **3** (1960) 315

[6.15] EHRENBERG, R.: Biochem. Z. **183** (1927) 63

[6.16] MICHEJEWA, L. M., u. N. B. MICHEJEW: Radioaktive Isotope in der analytischen Chemie. Berlin: Akademie-Verlag, 1962

[6.17] BRAUN, T., u. J. TÖLGYESSY: Radiometric Titrations. Oxford, London: Pergamon Press, 1967

[6.18] HART, H.: Radioaktive Isotope in der Betriebsmeßtechnik. 2. Aufl., Berlin: Verlag Technik, 1962

[6.19] BOTHE, H.-K.: Ionisations-Gasanalyse in: Handbuch der Meßtechnik in der Betriebskontrolle, Bd. V. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1969, Kapitel 10

[6.20] TÖLGYESSY, J., S. VARGA u. V. KRIVAN: Nuclear Analytical Chemistry, I, II, III. Baltimore: Univ. Park Press, 1971, 1972, 1974
[6.21] BRUNNER, G., E. DAHN u. M. GEISLER: Analyse von Mineral- und Syntheseölen mit radiometrischen Methoden. Berlin: Akademie-Verlag, 1968
[6.22] THÜMMEL, H.-W.: Durchgang von Elektronen- und Betastrahlung durch Materieschichten. Streuabsorptionsmodelle. Berlin: Akademie-Verlag, 1974
[6.23] TÖLG, G.: Talanta **21** (1974) 327
[6.24] BURGE, E. J.: Semiconductor Detector for Nuclear Radiations. London: Spon Ltd., 1966
[6.25] TÖLGYESSY, J., T. BRAUN u. M. KYRS: Isotopes Dilution Analysis. Oxford: Pergamon Press, 1972

7. Trennmethoden

7.1. Allgemeines

Im Normalfall stellt die aufbereitete Analysenprobe ein einphasiges System dar. Der Informationsaustausch zwischen diesem System und dem Meßsystem, der die Änderung eines Informationsparameters betrifft, kann durch andere anwesende Komponenten störend beeinflußt werden. Bei instrumentellen Analysenmethoden kann man versuchen, diese Störung durch Variation der instrumentellen Parameter zu umgehen, während es bei analytischen Lösungsreaktionen verschiedentlich gelingt, störende Spezies durch Zusatz geeigneter Maskierungsmittel in einen analytisch inerten Zustand zu überführen. In beiden Fällen verbleiben die Störkomponenten in der Analysenprobe. In sehr vielen Fällen läßt sich jedoch ihr Einfluß nur durch Einbeziehung einer geeigneten Trennmethode in den Analysengang eliminieren.

Die Bildung des einphasigen Systems, das die zu bestimmenden und die Störkomponenten enthält, ist stets mit einer Entropiezunahme verbunden, die nur eine Funktion der Anfangs- und Endzusammensetzung ist. Die Zerlegung eines derartigen Gemisches in seine Bestandteile erfordert den Aufwand von Trennarbeit (thermodynamische Entmischungsarbeit), um die Verminderung der Entropie des Mischsystems zu ermöglichen. Dies wird in der Weise erreicht, daß beim Trennprozeß der Energiebetrag der Entmischungsarbeit in Form von Wärme an die Umgebung abgeführt wird. Eine Sonderstellung nimmt die Chromatographie ein. Der Trennvorgang besteht hier in einer unter Entropiezunahme erfolgenden selektiven Verdünnung der Gemischbestandteile [7.1.1].

Die sogenannten »molekularen« Trennmethoden – im Unterschied zu den »mechanischen« wie Filtration, Dekantieren usw., bei denen es sich um die Trennung von Molekül-Aggregationen handelt – beruhen letztlich auf Unterschieden in der Masse, der Gestalt und der (zur Betätigung unterschiedlicher Wechselwirkungskräfte führenden) Ladungsverteilung der zu trennenden Moleküle. Ihre experimentelle Realisierung kann, vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet, auf zweierlei Weise erfolgen. Einer ganzen Reihe von Trennmethoden liegen spontan verlaufende Gleichgewichtsprozesse zugrunde, die zumeist in einer mehr oder weniger unterschiedlichen Verteilung der zu trennenden Stoffe über zwei Phasen bestehen. Hierbei kann es sich sowohl um eigentliche Phasengleichgewichte (flüssig-fest, flüssig- bzw. fest-dampfförmig) als auch um Gleichgewichte mit einer sogenannten Hilfsphase handeln.

Molekültrennungen können weiterhin erzielt werden, wenn man das zu trennende

Gemisch irreversiblen Nicht-Gleichgewichtsprozessen unterwirft. Das Charakteristikum derartiger Prozesse, als deren Prototyp die Thermodiffusion genannt sei, besteht darin, daß ein Trenneffekt nur bei kontinuierlicher Zufuhr von Energie zum System erzielt wird.
Für alle Trennmethoden läßt sich formal ein Trennfaktor α definieren, der ein unmittelbares Maß für die Trennwirksamkeit des betrachteten Prozesses darstellt:

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_A = \alpha \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_B \tag{7.1.1}$$

Hierbei bedeuten x_1, x_2 die Molenbrüche der zu trennenden Stoffe, die Indizes A und B kennzeichnen verschiedene Phasen, bzw. bei Nicht-Gleichgewichtsmethoden verschiedene Positionen der Trennstrecke, an denen x_1, x_2 bestimmt worden ist.
Die spezielle Bedeutung des Trennfaktors α bei Anwendung von Gleichung (7.1.1) auf verschiedene Trennmethoden ist jedoch völlig unterschiedlich.
Bei den auf Gleichgewichtsprozessen beruhenden Trennmethoden kann α als Einzeleffekt q, der aus einer einzigen Gleichgewichtseinstellung (einer Trennstufe) herrührt, aufgefaßt werden:

$$q = \frac{(x_1/x_2)_A}{(x_1/x_2)_B} \tag{7.1.2}$$

Aber nur in den einfachsten Fällen sind die Eigenschaftsunterschiede der Substanzen so groß, daß schon der Einzeleffekt, also eine einzige Gleichgewichtseinstellung, zur vollständigen Trennung genügt. Meist ist es erforderlich, die Einzeleffekte in geeigneter Weise zu vervielfachen. Die n-malige Wiederholung des Einzeleffekts liefert dann einen Trenneffekt

$$q_K = \alpha^n \tag{7.1.3}$$

da jede Operation die Trennung um den Faktor q verbessert. Bei den auf Phasengleichgewichten beruhenden Verfahren wird dies dadurch erreicht, daß man eine oder beide Phasen senkrecht zur Richtung des Stoffaustausches strömen läßt. Dieses zuerst von KUHN benannte »Multiplikationsprinzip« wird in geeigneten Apparaturen wie Kolonnen, Säulen oder Batterien verwirklicht [7.1.2].

7.2. Extraktion

7.2.1. Allgemeine Grundlagen

Unter »Extraktion« faßt man wegen der ähnlichen Arbeitstechnik die Fest-Flüssig- und die Flüssig-Flüssig-Extraktion zusammen. Die Fest-Flüssig-Extraktion, auch als »selektives Lösen« bezeichnet, wird hier nicht behandelt. Während unter »Verteilung« allgemein die Gleichgewichtseinstellung von Stoffen zwischen beliebigen Phasen (flüssig-gasförmig, fest-flüssig usw.) verstanden wird, bezeichnet man als Flüssig-

Flüssig-Extraktion die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln.

Die weite Verbreitung der Extraktion in der analytischen Praxis beruht auf einer Reihe von Vorteilen, die sie gegenüber anderen Trennmethoden aufweist. Die beteiligten Flüssigphasen sind bequem zu handhaben, die Einstellzeit des Zweiphasengleichgewichtes ist relativ gering. Gegenüber der Destillation sind die geringe thermische Beanspruchung, das Fehlen azeotropieähnlicher Erscheinungen bei hinreichender Verdünnung, die Verwendbarkeit für praktisch nicht flüchtige anorganische und höhermolekulare organische Stoffe sowie die Variationsmöglichkeiten der Phaseneigenschaften durch Wahl geeigneter Lösungsmittel hervorzuheben. Schließlich vermeidet die extraktive Abtrennung von Spurenkomponenten zahlreiche der beim fällungsanalytischen Arbeiten auftretenden Schwierigkeiten.

Die Anwendung der GIBBSschen Phasenregel

$$P + F = K + 2 \tag{7.2.1}$$

P Zahl der das System bildenden Phasen
K Zahl der enthaltenen Komponenten
F Zahl der Freiheitsgrade

auf ein bei konstanter Temperatur und konstantem Druck befindliches System zweier beschränkt mischbarer flüssiger Phasen ($P = 2$) mit einer in beiden Phasen löslichen Komponente ($K = 1$) zeigt, daß das System univariant sein muß ($F = 1$). Das bedeutet, daß für eine frei gewählte Konzentration der Komponente in der einen Phase ihre Konzentration in der anderen Phase sich auf einen festen, vorgegebenen Wert einstellen muß. Die zwischen den Konzentrationen (Aktivitäten) in beiden Phasen bestehende Beziehung wird durch das Verteilungsgesetz beschrieben, welches besagt, daß das Verhältnis der Aktivitäten des gelösten Stoffes in beiden Phasen konstant ist:

$$\frac{a_{II}}{a_I} = K \tag{7.2.2}$$

$a_{II(I)}$ Aktivität eines Stoffes in der Phase II(I)
K NERNSTscher Verteilungskoeffizient

Gleichung (7.2.2) wird als NERNSTscher Verteilungssatz bezeichnet. Er stellt die theoretische Grundlage für alle Verteilungsvorgänge dar. Er gilt jedoch nur, wenn der Stoff in beiden Phasen in der gleichen Molekülart vorliegt. Bei der praktischen Anwendung ist diese Forderung nicht immer zu erfüllen, da Assoziationsvorgänge, Komplexbildung, Säure-Base-Reaktionen u. a. vom Lösungsmittel abhängig sind und sich in beiden Phasen unterscheiden können. Man rechnet dann meist mit Totalkonzentrationen und definiert im Unterschied zum Verteilungskoeffizienten K einen Extraktionskoeffizienten D

$$D = \frac{\sum C_{II}}{\sum C_I} \tag{7.2.3}$$

wobei $\sum C_{II(I)}$ die Summe der Konzentrationen der einzelnen molekularen Spezies in den Phasen I bzw. II bedeuten.

7.2.2. Einfache Verteilung

Zur Berechnung von Verteilungsgleichgewichten ersetzt man in Gleichung (7.2.3) die Konzentrationen durch m_I/V_I bzw. m_{II}/V_{II}, wobei $m_{I(II)}$ die Masse eines Stoffes in der Phase I(II) mit dem Volumen $V_{I(II)}$ ist. Es ergibt sich

$$\frac{m_{II}/V_{II}}{m_I/V_I} = D \approx K \quad \text{oder}$$

$$m_{II}/m_I = KV_{II}/V_I = G \tag{7.2.4}$$

Das Verhältnis m_{II}/m_I wird auch als Verteilungszahl G bezeichnet. G ist also vom Verhältnis der Volumina der beiden Phasen und von K – dem Verteilungskoeffizienten – abhängig. In der Chromatographie wird die entsprechende Größe als Kapazitätsverhältnis k bezeichnet [Gl. (7.3.14)]. Für die praktische Arbeit interessiert, wieviel von der ursprünglichen vorhandenen Menge m_0 in der Ausgangsphase nach der Extraktion noch vorhanden ist und wieviel extrahiert wurde. Man normiert auf die Ausgangsmenge $m_0 = m_I + m_{II} = 1$ und erhält

$$m_{II} = \frac{G}{1+G} = p \tag{7.2.5}$$

$$m_I = \frac{1}{1+G} = q \tag{7.2.6}$$

$$p + q = 1 \tag{7.2.7}$$

Der bei der einmaligen Extraktion übergehende Anteil der Ausgangsmenge wächst also mit dem Wert von K und V_{II}. Wenn man anstrebt, daß etwa 99,9% der Ausgangsmenge übergehen sollen, so heißt das, daß K einen Wert von 999 ($V_I \approx V_{II}$) haben muß. Solch hohe K-Werte sind jedoch Idealfälle.

MEHRMALIGE EXTRAKTION. Bezeichnet man den Wert m_{II} nach der ersten Extraktion mit $m_{II(1)}$ und entsprechend m_I mit $m_{I(1)}$ und extrahiert die Ausgangsphase mehrmals mit gleichen Volumina $V_{II} = V_I$, so wird $K = G$, und es gilt für die bei der zweiten Extraktion übergehende Menge

$$m_{II(2)} = m_{I(1)} \frac{G}{1+G} \tag{7.2.8}$$

Mit Gleichung (7.2.6) für $m_{I(1)}$ wird die Gesamtmenge $m^*_{II(2)}$ des extrahierten Stoffes in den zwei Portionen der Phase II

$$m^*_{II(2)} = m_{II(1)} = m_{II(2)} = \frac{G}{1+G} + \frac{G}{(1+G)^2} \tag{7.2.9}$$

Allgemein ist die Summe aller nach n Schritten extrahierten Mengen

$$m^*_{II(n)} = \sum_1^n \frac{G}{(1+G)^n} \tag{7.2.10}$$

und die nicht extrahierte Menge

$$m^*_{I(n)} = \frac{1}{(1+G)^n} \tag{7.2.11}$$

Bei unendlich vielen Schritten geht $m^*_{II(n)} \to 1$ und $m^*_{I(n)} \to 0$. Mehr als 5 Extraktionen sind selten erforderlich. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, ein besseres Extraktionsmittel mit günstigeren K-Werten einzusetzen.

TRENNFAKTOR. Bislang wurde vorausgesetzt, daß der zu extrahierende Stoff allein in der Phase I vorliegt. Das Ausgangsproblem ist aber die Abtrennung von anderen in I gelösten Komponenten $A_2 \ldots A_n$.
Für den Trennfaktor [Gl. (7.1.1)] erhält man

$$\alpha = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} \tag{7.2.12}$$

Für ausreichende Trennbarkeit von zwei Komponenten annähernd gleicher Konzentration muß man $\alpha \geqq 1000$ fordern. α kann kleiner sein, wenn die Störkomponente in sehr geringer Konzentration vorliegt und umgekehrt.

7.2.3. Multiplikative Verteilung

Eine Trennung zweier Substanzen durch einfache Verteilung ist nur bei hinreichend großem Trennfaktor möglich. Nach dem Multiplikationsprinzip lassen sich aber kleine Verteilungseffekte so verstärken, daß bei genügender Stufenzahl auch Substanzen mit kleinem Trennfaktor getrennt werden können.
Als Beispiel einer multiplikativen Verteilung soll die CRAIG-Verteilung als Modell dargestellt werden (Bild 7.2.1), [7.2.1 bis 7.2.3].
Wir betrachten zwei Reihen von Gefäßen, von denen die eine das reine Lösungsmittel der Phase I, die andere die Phase II enthält. Zur Vereinfachung der Betrachtung enthalten alle Gefäße die gleichen Volumina an Flüssigkeiten. Jede dieser Reihen enthält r Gefäße, d. h. r Verteilungselemente. Jedes Kästchen der schematischen Darstellung symbolisiert ein Gefäß. Nun wird z. B. die Reihe mit dem Lösungsmittel II schubweise über die andere hinwegbewegt. Einen solchen Schub bezeichnet man als Überführung. Nach der ersten Überführung stehen also die Gefäße 1 und a sowie 0 und b übereinander. Zwischen zwei übereinanderstehenden Gefäßen wird ein Stoffaustausch herbeigeführt, indem die Phasen gemischt und anschließend wieder getrennt werden.
Anhand des folgenden Schemas (Bild 7.2.1) kann die Verteilung der Masse 1 eines Stoffes mit $K = 1$ schrittweise verfolgt werden. Der Bruchteil des in der Phase I(II) enthaltenen Stoffes sei wiederum $q(p)$ [Gl. (7.2.5) und (7.2.6)]. Vor Beginn der Verteilung befindet sich der Stoff vollständig im Verteilungselement 0 in Phase I,

nach jeder Überführung und jedem Verteilungsschritt enthalten die Verteilungselemente die eingetragenen Stoffmengen. Die Stoffmengen, die sich in einem Doppelgefäß befinden, bezeichnet man als Fraktionen. Die Nummer der Fraktionen soll in diesem Schema identisch sein mit der Elementnummer der Phase I. Fraktion 2 enthält z. B. nach der dritten Überführung insgesamt 0,376 Teile des Stoffes.

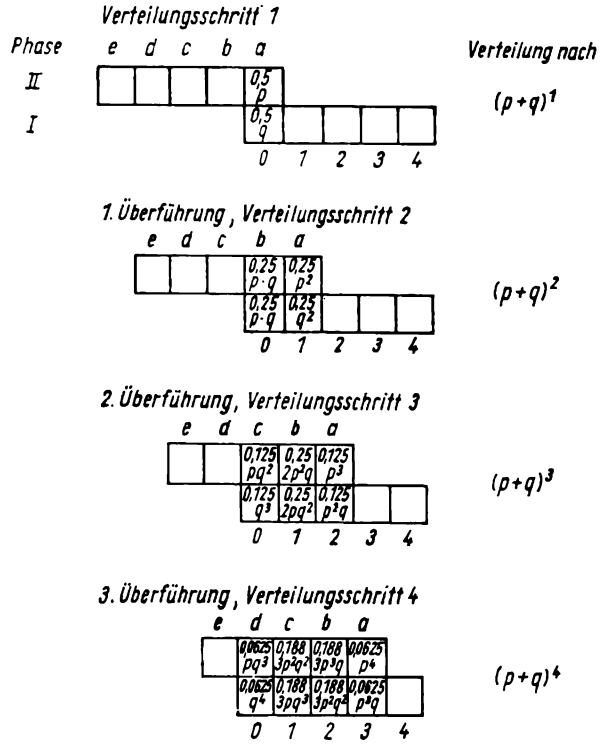


Bild 7.2.1. Schematische Darstellung der Gegenstrom-Verteilung nach CRAIG

Dieser Verteilungsvorgang läßt sich in einfacher Weise durch das Binom $(q + p)^n$ mathematisch beschreiben. Bezeichnet $T_{n,r}$ die relative Substanzmenge nach n Verteilungsschritten in der r-ten Fraktion, so gilt

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r q^{n-r} \tag{7.2.13}$$

bzw. bei Berücksichtigung von Gleichung (7.2.5) und (7.2.6)

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \frac{G^r}{(1+G)^n} \tag{7.2.14}$$

Gleichung (7.2.14) ermöglicht die Berechnung theoretischer Verteilungskurven für Substanzen mit bekannten Verteilungskoeffizienten. Bild 7.2.2 zeigt solche Verteilungskurven nach $n = 10$ Überführungen für 3 Stoffe mit $K = 0{,}3$, $K = 1$ und $K = 3$. Die Bewegung des Maximums des Substanzpeaks ist proportional der Zahl der Überführungen und proportional zum Verteilungskoeffizienten. Die Erhöhung der Zahl der Überführungen führt zur Spreitung des Stoffes über eine größere Zahl von Gefäßen (»Bandenverbreiterung«).
Im Gegensatz zu den einfachen Extraktionsmethoden können mit Hilfe der multiplikativen Verteilung mehrere Stoffe in einem Arbeitsvorgang getrennt werden.

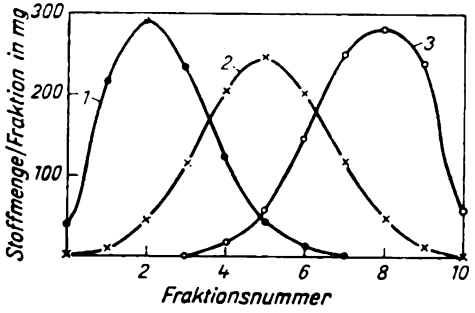


Bild 7.2.2. Verteilungskurven nach 10 Überführungen für verschiedene K-Werte bei 1000 mg Ausgangsmenge
1 $K = 0{,}3$
2 $K = 1{,}0$
3 $K = 3{,}0$

Die Möglichkeit der mathematischen Beschreibung ist ein wesentlicher Vorzug dieser Methode. Die »Boden-Theorie« in der Chromatographie, die die Verteilung eines Stoffes in einer chromatographischen Säule beschreibt, hat ihren Ausgangspunkt in der mathematischen Beschreibung der Gegenstromverteilung.

7.2.4. Geräte und Arbeitstechnik, Anwendung

Bei der schubweisen Extraktion werden die zwei Phasen zusammengebracht, durch Schütteln wird der Stoffaustausch ermöglicht, dann werden die Phasen getrennt. Einfachste Geräte dafür sind die bekannten Schüttel- oder Scheidetrichter. Für Mikroverfahren werden spezielle Geräte verwendet.
Für die multiplikative Verteilung mit einer größeren Anzahl von Verteilungsschritten wurden Verteilungsbatterien entwickelt, bei denen die Gleichgewichtseinstellung, die Trennung der Phasen und der Transport in das nächste Gefäß gleichzeitig für eine größere Anzahl von Verteilungselementen geschieht. Einfachere solcher Geräte enthalten bis 50, größere bis zu 2000 solcher Elemente.
Bei der Wahl der Arbeitstechnik wird man auch ökonomische Belange berücksichtigen. Das Arbeiten mit Scheidetrichtern ist billig, einfach und eignet sich daher für Aufgaben, die nicht zu oft anfallen und die nur wenige Extraktionsschritte erfordern. Auch einfache multiplikative Verteilungen lassen sich im Prinzip mit Schütteltrichtern durchführen. Handelt es sich um Routineuntersuchungen und ist die notwendige

Schrittzahl größer, so kann man automatisch arbeitende Extraktionsbatterien oder Perforatoren verwenden.
Für größere Batterien, die nach dem Prinzip der multiplikativen Verteilung arbeiten und die höheren finanziellen Aufwand erfordern, wird man sich dann entscheiden, wenn mehrere Komponenten mit ähnlichen K-Werten getrennt werden sollen.
Der Erfolg extraktiver Trennungen wird maßgeblich von der Wahl des verwendeten Extraktionsmittels beeinflußt.
Extraktionsmittel müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- geringe Mischbarkeit mit der Phase I,
- möglichst großen Dichteunterschied gegenüber Phase I,
- große Oberflächenspannung,
- großen Trennfaktor für die zu trennende Komponente,
- leichte Abtrennbarkeit vom Stoff (z. B. durch Flüchtigkeitsunterschied).

Zur Zeit existiert noch keine Theorie, mit deren Hilfe man sichere Voraussagen über die Löslichkeit und das Verteilungsverhalten von Stoffen machen könnte. Anhaltspunkte für die Auswahl geeigneter Lösungsmittel leitet man aus der Art und Stärke der im System zu erwartenden zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte ab, ähnlich wie bei den chromatographischen Methoden [7.2.1].
Eine qualitative Aussage über die Mischbarkeit zweier Lösungsmittel kann aus ihrer Stellung in der mixotropen Reihe gemacht werden (Tab. 7.2.1). In einer solchen Reihe, es wurden verschiedene aufgestellt, sind die Lösungsmittel so eingeordnet, daß mit wachsendem Abstand voneinander ihre Mischbarkeit abnimmt. Für die Mischbarkeit mit dem gebräuchlichsten Lösungsmittel Wasser muß vor allem die Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken beachtet werden [7.2.3]. Mitunter extrahiert ein Gemisch zweier oder mehrerer Lösungsmittel wesentlich mehr eines Stoffes als jedes allein (Synergismus).

Tabelle 7.2.1. Mixotrope Reihe der Flüssigkeiten

Salzlösungen	Phenol	Dichlorethan
Anorganische Säuren	Anilin	Benzen
Wasser	Aceton	Toluen
Formamid	Dioxan	Tetrachlorkohlenstoff
Ameisensäure	Tetrahydrofuran	Schwefelkohlenstoff
Nitromethan	Pyridin	Cyclopentan
Acetonitril	Essigsäureethylester	Cyclohexan
Essigsäure	Methylethylketon	Heptan
Methanol	Diethylether	Hexan
Ethanol	Chloroform	Paraffinöl

Von großer Bedeutung ist die Extraktion anorganischer Stoffe aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe organischer Lösungsmittel (Solvent-Extraktion). Man kann die verwendeten Extraktionssysteme nach der Natur der zwischen anorganischen Teilchen und Extrak-

tionsmittel herrschenden Wechselwirkungen klassifizieren, die von der direkten Koordination bis zu VAN-DER-WAALSschen Wechselwirkungen reichen [7.2.4].

1. Neutrale, kovalente Moleküle, wie I_2, Br_2, OsO_4, Hg-Halogenide, verteilen sich zwischen wäßriger Lösung und inerten organischen Lösungsmitteln, z. B. Kohlenwasserstoffen, nach ihrer relativen Löslichkeit, wobei sie bevorzugt von der lockeren, ungeordneten Struktur des organischen Lösungsmittels aufgenommen werden.
2. Metallionen bilden mit geeigneten Komplexbildnern ungeladene Chelat-Komplexe, deren Affinität zum unpolaren Lösungsmittel ebenfalls größer ist. Beispiele für derartige Systeme sind die Oxinate und Dithizonate. Als geeignetes Lösungsmittel hat sich Chloroform erwiesen.
3. Die Verminderung der Polarität der Ionen, die die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln begünstigt, kann auch durch Ionenpaar-Bildung hervorgerufen werden. Diese erfolgt bevorzugt zwischen großvolumigen Kationen und Anionen. So kann man z. B. MnO_4^-, ReO_4^- mittels Tetraphenylarsoniumchlorid als Ionenpaar ($(C_6H_5)_4As^+$, MnO_4^-) in Chloroform extrahieren.
4. Das organische Lösungsmittel bildet Koordinationskomplexe mit den zu extrahierenden anorganischen Stoffen. Tri-n-butylphosphat (TBP), ein Lösungsmittel mit starken Donor-Eigenschaften, kann definierte, isolierbare Verbindungen mit dem extrahierten Salz bilden, z. B. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,TBP$.

Der Anwendungsbereich der Extraktion ist sehr breit. Besonders geeignet sind Extraktionsverfahren zur Anreicherung von Spuren. An extraktive Trennungen lassen sich in den meisten Fällen sehr leicht die Bestimmungsmethoden für die abgetrennten Stoffe anschließen [7.2.5, 7.2.6].

7.3. Chromatographie

7.3.1. Allgemeine Grundlagen

Bei der Chromatographie handelt es sich um Methoden zur Trennung eines Stoffgemisches in seine Komponenten durch Aufteilung zwischen zwei Phasen, von denen eine, die bewegliche (mobile) Phase, mit Gelegenheit zum Stoffaustausch an der anderen, stationär ruhenden Phase (die in einer Säule oder als zweidimensionale Schicht angeordnet sein kann) vorbeigeführt wird. Diese Anordnungsweise der beiden Phasen unterscheidet die Chromatographie von den Gegenstrom-Verfahren. Hiermit lassen sich sehr hohe Trennleistungen erzielen, wobei im allgemeinen nur sehr geringe Mengen der aufzutrennenden Mehrkomponentengemische eingesetzt zu werden brauchen. In der Möglichkeit, die getrennten Komponenten entweder direkt auf der Trennstrecke oder in einem nachgeschalteten Detektor nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, liegt der große Wert dieser Methoden für die analytische Chemie.

Eine am Kopf einer chromatographischen Trennstrecke aufgebrachte Probesubstanz wandert im Strom der mobilen Phase in charakteristischer Weise mit. Sorptions- und Desorptionsprozesse führen zu einem ständigen Aufenthaltswechsel der Probemolekeln zwischen beiden Phasen. Man kann den Molekeln der Probesubstanz bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die mobile und stationäre Phase zuordnen. Nur während des Aufenthalts in der mobilen Phase bewegen sie sich mit derselben Geschwindigkeit wie diese durch die Trennstrecke. Während des Aufenthaltes in der stationären Phase erfolgt keine Fortbewegung. Hierdurch erfährt die effektive Wanderungsgeschwindigkeit der Probesubstanz eine charakteristische Verzögerung (Retention, Retardation) gegenüber der Bewegungsgeschwindigkeit der mobilen Phase. Die relative Verzögerung R kann durch das Verhältnis der in der mobilen Phasen befindlichen Probemolekeln zu ihrer Gesamtzahl ausgedrückt werden:

$$R = \frac{c_m V_m}{c_m V_m + c_s V_s} = \frac{V_m}{V_m + K V_s} \tag{7.3.1}$$

V_m, V_s bedeuten die Volumina der mobilen und stationären Phase, c_m, c_s die vorliegenden lokalen Konzentrationen der Probemolekeln. Der Quotient $c_s/c_m = K$ entspricht dem Verteilungskoeffizienten der Probesubstanz zwischen beiden Phasen.
Die Wanderungsgeschwindigkeit chromatographierter Substanzen hängt nach Gleichung (7.3.1) von ihrem Verteilungskoeffizienten ab. Alle Faktoren, die den Verteilungskoeffizienten beeinflussen, sind auch auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Einfluß. Sollen Stoffgemische getrennt werden, so muß man solche Bedingungen wählen, daß sich die Verteilungskoeffizienten der Komponenten hinreichend unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten erreichen dann die Komponenten das Ende der Trennstrecke zu unterschiedlichen Zeitpunkten, werden also »getrennt«. Solche Phasensysteme werden als »selektiv« bezeichnet. Zwischen Verteilungskoeffizient K und der freien Enthalpie des Phasenübergangs unter Standardbedingungen ΔG^0 besteht die Beziehung

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{7.3.2}$$

Der Trennfaktor oder die relative Retention α zweier Stoffe ist durch das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten bestimmt:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \tag{7.3.3}$$

Mit Hilfe von Gleichung (7.3.2) kann α als Differenz der freien Enthalpien des Phasenübergangs ausgedrückt werden:

$$\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = \Delta(\Delta G^0) = -RT \ln \alpha \tag{7.3.4}$$

In der Chromatographie mit gasförmiger bzw. flüssiger mobiler Phase gilt weiterhin

$$\lg \alpha = \lg \frac{p_1^0}{p_2^0} + \lg \frac{\gamma_1^0}{\gamma_0^2} \tag{7.3.5}$$

bzw.

$$\lg \alpha = \lg \left(\frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \right)_m + \lg \left(\frac{\gamma_2^0}{\gamma_1^0} \right)_{st} \tag{7.3.6}$$

Hierbei bedeuten p_1^0, p_2^0, γ_1^0, γ_2^0 die Dampfdrucke bzw. die Grenzaktivitätskoeffizienten der zu trennenden Stoffe; m und st indizieren die mobile bzw. stationäre Phase.
Die Gleichungen (7.3.1) bis (7.3.6) zeigen den engen Zusammenhang zwischen Chromatographie und Thermodynamik [7.3.1, 7.3.2].

7.3.1.1. Systematik der chromatographischen Methoden

Die chromatographischen Methoden zeichnen sich durch eine große experimentelle Vielfalt aus. Sie lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten untergliedern. Legt man den Phasenaufbau der Trennstrecke zugrunde, so erhält man vier mögliche Grundsysteme, da die stationäre Phase flüssig oder fest, die mobile flüssig oder gasförmig sein kann. Die Bezeichnungsweise ist nicht ganz einheitlich. Die in Tabelle 7.3.1 verwendete beginnt sich jedoch durchzusetzen. Die den Phasenübergang

Tabelle 7.3.1. Chromatographische Trennmethoden

Phasenaufbau mobil/stationär	Bezeichnung[1])	Separationsfunktion	Methode
flüssig/fest	LSC	Adsorption	Säulenchromatographie Papierchromatographie Dünnschichtchromatographie
		Ionenaustausch	Ionenaustauschchromatographie
		Siebwirkung Ausschließungseffekt	Gelchromatographie
flüssig/flüssig	LLC	Verteilung	Säulenchromatographie Papierchromatographie Dünnschichtchromatographie
gasförmig/fest	GSC	Adsorption	Gas-Adsorptionschromatographie
gasförmig/flüssig	GLC	Verteilung	Gas-Verteilungschromatographie

[1]) L = liquid, S = solid, G = gas, C = chromatography

der Substanzmolekeln beschreibenden Separationsfunktionen sind in erster Linie Verteilung, Adsorption und Ionenaustausch. In manchen Systemen ist der Charakter der Separationsfunktion nicht eindeutig zu bestimmen; es liegen dann »gemischte« Retentionsmechanismen vor.

Gemische aus Gliedern homologer Reihen werden im allgemeinen besser durch Verteilungsvorgänge zwischen beiden Phasen getrennt, wogegen Adsorptionsvorgänge besser zur Trennung von Stoffgemischen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen geeignet sind, da vor allem diese in Wechselwirkung mit den adsorptiven Zentren der stationären Phase treten.
Die Leistungsfähigkeit der chromatographischen Methoden wird wesentlich durch die physikalischen Eigenschaften des Aggregatzustandes der verwendeten mobilen Phase beeinflußt (Tab. 7.3.2).

Tabelle 7.3.2. Physikalische Eigenschaften gasförmiger und flüssiger mobiler Phasen

Eigenschaften	Gas	Flüssigkeit
Dichte in g cm^{-3}	10^{-3}	1
Diffusivität in cm^2 s^{-1}	10^{-1}	10^{-6}
dynamische Viskosität in Pa s	10^{-5}	10^{-3}

Hieraus folgt, daß unter Normalbedingungen die Verwendung gasförmiger mobiler Phasen kürzere Analysenzeiten ermöglicht. Weiter können sehr lange und damit sehr trennfähige Säulen eingesetzt werden.
Um größere Volumengeschwindigkeiten mit flüssigen mobilen Phasen zu erzielen, ist die Anwendung höherer Drucke (bis etwa 30 MPa) erforderlich. Die Verkürzung der Diffusionswege durch Einsatz sehr feinkörnigen Trägermaterials verstärkt dieses Erfordernis. In der Form der modernen Hochdruck-Flüssigchromatographie (Abschn. 7.3.2.2.) sind die bestehenden Nachteile ausgeglichen, wodurch ein der Gaschromatographie äquivalentes Leistungsvermögen erreicht wird.
Während die Anwendung der Gaschromatographie auf flüchtige, verdampfbare Stoffe (Molmassebereich 2 bis 500) begrenzt ist, unterliegt die Flüssigchromatographie dieser Einschränkung nicht. Unverdampfbare ionische und kovalente Stoffe (Molmassebereich bis 10^6) sind der Analyse zugänglich. Beide Methoden ergänzen sich somit vorteilhaft [7.3.3].
Die Flexibilität der Anwendung der chromatographischen Verfahren spiegelt sich auch darin wider, daß nahezu alle Methoden in Tabelle 7.3.1 nach drei verschiedenen Arbeitstechniken ausgeführt werden können.

ELUTIONSANALYSE. Sie entspricht der im Abschnitt 7.3.1. beschriebenen Arbeitsweise und hat sich für analytische Aufgabenstellungen als am besten geeignet erwiesen. Sie liegt daher allen nachfolgenden Ausführungen zugrunde. Bei der Papier- und Dünnschichtchromatographie spricht man statt von Elution von »Entwicklung«, wenn die Trennung beendet wird, bevor die Fließmittelfront das Ende der Trennstrecke erreicht hat. Man erhält dann »innere Chromatogramme« anstelle der »äußeren Chromatogramme« der anderen Methoden.

FRONTALANALYSE. Die mobile Phase wird von dem zu trennenden Gemisch selbst gebildet. Beim Überleiten über ein Sorptionsmittel als stationäre Phase werden die Stoffe mit den größten K-Werten so lange zurückgehalten, bis die Aufnahmefähigkeit der Sorptionsphase erschöpft ist und der Durchbruch erfolgt [7.3.4]. Im Zusammenhang mit analytischen Aufgabenstellungen findet diese Arbeitsweise zur Anreicherung von Spurenkomponenten Anwendung.

VERDRÄNGUNGSANALYSE. Der mobilen Phase wird ein Hilfsstoff (»Verdränger«) zugesetzt, dessen K-Wert größer als die aller anderen Gemischkomponenten ist. Hierdurch werden die Komponenten in der Reihenfolge zunehmender Sorptionstendenz aus der Säule verdrängt, wobei sie sich berührende Zonen bilden. Die quantitative Erfassung einzelner Komponenten wird dadurch erschwert. Im Gegensatz zur Elutionsanalyse führt die Verlängerung der Trennsäule zu keiner Verbesserung der Auflösung.
Bild 7.3.1 zeigt drei diese Arbeitstechniken charakterisierende Chromatogramme.

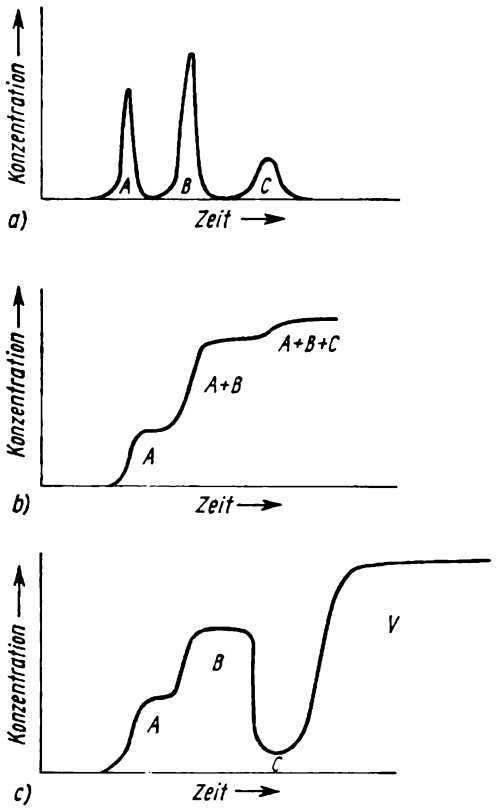


Bild 7.3.1. Chromatographische Arbeitstechniken
a) Elutionsanalyse
b) Frontalanalyse
c) Verdrängungsanalyse

Die in der chromatographischen Säule ablaufenden Vorgänge können durch die Migrationsgeschwindigkeit der Substanzzonen sowie durch die zur Peakverbreiterung führenden Transportprozesse erklärt werden. Die exakte mathematische Behandlung bereitet große Schwierigkeiten. Durch die Einführung verschiedener vereinfachender Annahmen erhält man Näherungslösungen mit unterschiedlichem Geltungsbereich. Von besonderer Bedeutung ist die bei der Migration eintretende Verbreiterung der Substanzzonen, weil diese das Ausmaß der Trennung zwischen benachbarten Peaks beeinflußt. Die »Boden-Theorie« und die »Kinetische Theorie« versuchen, diese Erscheinung unter Benutzung verschiedenartiger Modellvorstellungen zu erklären.

BODEN-THEORIE. Sie wurde von MARTIN und SYNGE entwickelt [7.3.5]. In Anlehnung an die CRAIG-Verteilung wird die stationäre Phase als kontinuierliche Aneinanderreihung von Verteilungselementen betrachtet, die hier als »theoretische Böden« bezeichnet werden. Unter dem »Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens« wird diejenige Strecke verstanden, längs der es zu einer Gleichgewichtseinstellung der Probesubstanz zwischen mobiler und stationärer Phase kommt. Die mathematische Behandlung der Dispersion eines in den ersten Boden eingebrachten Stoffes über die gesamte Säule bei kontinuierlichem Fluß der mobilen Phase führt zu der Gleichung für die Elutionskurve:

$$x_n = \frac{e^{-v} v^n}{n!} \tag{7.3.7}$$

Hierin bedeuten $x_n = x_{G_n}/x_{G_0}$, den Quotienten der Substanzkonzentrationen im n-ten und ersten Boden, v das in Einheiten des effektiven Bodenvolumens gemessene Volumen der mobilen Phase, n die Zahl der theoretischen Böden. Die eingebrachte Substanz wandert also in Form eines der POISSON-Verteilung entsprechenden Peaks durch die Trennsäule. Bei genügend großer Bodenzahl nähert sich die Verteilungskurve einer GAUSS-Kurve. Für praktische Betrachtungen wird durchweg der letztere Fall zugrunde gelegt.

Für das bis zum Durchbruch des Peakmaximums fließende Volumen der mobilen Phase, das Gesamtretentionsvolumen V_R^0, gilt

$$V_R^0 = V_D + KV_L \tag{7.3.8}$$

wobei V_D das Volumen der mobilen Phase in der Trennsäule, hier als Totvolumen bezeichnet, V_L das Volumen der flüssigen stationären Phase und K den Verteilungskoeffizienten bedeuten. Gleichung (7.3.8) stellt einen wichtigen, für alle chromatographischen Methoden geltenden Zusammenhang zwischen einer Retentionsgröße und dem Verteilungskoeffizienten dar.

Die Zahl der theoretischen Böden n und das Höhenäquivalent h eines theoretischen

Bodens werden aus den Gleichungen

$$n = 16\left(\frac{t_{dr}}{b}\right)^2 \tag{7.3.9}$$

und

$$h = \frac{L}{n} \tag{7.3.10}$$

berechnet. Hierbei ist L die Säulenlänge, die Bedeutung der anderen Größen folgt aus Bild 7.3.2. Die Bodenzahl ist ein Maß für die Steilheit der Peaks und wird zur Charakterisierung der Trennleistung der Säule benutzt. Vergleiche chromatographischer Trennsäulen mit Destillationskolonnen anhand von Bodenzahlen sind unzulässig, da der Inhalt des Boden-Begriffs in Chromatographie und Destillation unterschiedlich ist.

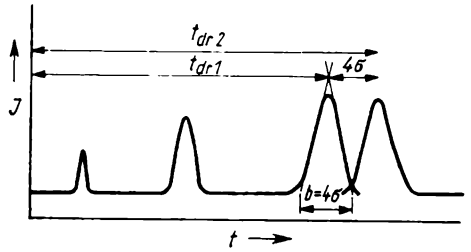


Bild 7.3.2. Zahl der theoretischen Böden $n = 16\left(\frac{t_{dr}}{b}\right)^2$ und Auflösung $R_S = \frac{t_{dr2} - t_{dr1}}{b}$ benachbarter chromatographischer Peaks

KINETISCHE THEORIE. Ein Mangel der Boden-Theorie besteht darin, daß sie die realen, in der Säule ablaufenden physikalischen Prozesse nicht berücksichtigt und daher keine Hinweise über die Faktoren zu liefern vermag, die die Herstellung hochwirksamer Trennsäulen beeinflussen. Diesen Mangel umgeht die kinetische Theorie.

Die Bandenverbreiterung der Substanzzonen wird durch Diffusions- und Nichtgleichgewichtsprozesse in der mobilen und stationären Phase verursacht. Als Zufallsprozeß ist die Varianz der Bandenverbreiterung gleich der Summe der Varianzen der sie bedingenden Teilprozesse. Hiervon ausgehend, stellten VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKENBERG den folgenden Zusammenhang zwischen der Bodenhöhe h und der Lineargeschwindigkeit u der mobilen Phase als wichtigem experimentellem Parameter auf [7.3.5]:

$$h = A + \frac{B}{u} + Cu \tag{7.3.11}$$

Die Koeffizienten A, B und C charakterisieren die zur Bandenverbreiterung der Substanzzonen beitragenden Teilprozesse: A die durch das Vorhandensein einer Säulenpackung bedingte Streudiffusion, B die Molekulardiffusion, die der Bewegung der mobilen Phase überlagert ist, C die Verzögerung des Stoffaustausches zwischen mobiler und stationärer Phase. In ihrer allgemeinen Form gilt Gleichung (7.3.11) für

alle chromatographischen Methoden. Unterschiede treten bei der expliziten Darstellung der Koeffizienten auf, worauf hier nicht eingegangen wird.
Hocheffektive Trennsäulen sind durch niedrige h-Werte gekennzeichnet. Alle drei Terme müssen also möglichst klein gehalten werden. Man erreicht dies durch

- gleichmäßige Packung der Säule bzw. der Schicht, kleine Teilchengröße des Sorbens oder Trägers, einheitlichen Teilchendurchmesser – Term A;
- kleine Diffusionskoeffizienten und kurze Diffusionswege in der mobilen Phase – Term B;
- dünne Schichten niedrigviskoser Flüssigphasen (Verteilungschromatographie) oder kleine Teilchengrößen von Adsorbentien mit energetisch homogener Oberfläche (Adsorptionschromatographie) – Term C.

Bild 7.3.3 zeigt die graphische Darstellung der Gleichung (7.3.11). Der optimale Arbeitsbereich liegt im Bereich des Minimums der h/u-Kurve.

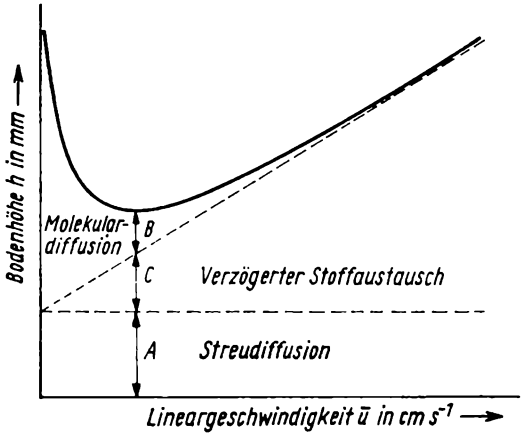


Bild 7.3.3. Graphische Darstellung der VAN-DEEMTER-Gleichung

Bei niedrigen u-Werten überwiegt der Beitrag der Molekulardiffusion zum h-Wert, bei hohen u-Werten der Beitrag der Verzögerung des Stoffaustausches. Die Streudiffusion ist von der Geschwindigkeit unabhängig.

AUFLÖSUNG. Wichtigstes Ziel der Chromatographie ist die Auftrennung der individuellen Komponenten einer Mischung. Dabei wird nicht maximale, sondern optimale Auflösung angestrebt, d. h., die Komponenten sollen gerade so gut getrennt werden, wie vom Problem her gefordert wird. Die Auflösung R_S zweier benachbarter Peaks (Flecken) wird durch den Abstand der Peakmaxima (Fleckenmitten), gemessen durch die Retentionszeiten t_{dr1} und t_{dr2}, und die Bandenbreiten (Fleckenbreiten) b_1 und b_2 bestimmt, wobei für benachbarte Peaks $b_1 \approx b_2 = b$ gilt:

$$R_S = \frac{2(t_{dr2} - t_{dr1})}{b_1 + b_2} = \frac{t_{dr2} - t_{dr1}}{b} \qquad (7.3.12)$$

Nach Bild 7.3.2 ist $b = 4\sigma$. Man erhält somit $R_S = 1$ für $t_{dr2} - t_{dr1} = 4\sigma$ (»4σ-Trennung«). In diesem Fall überlappen sich die Flächen benachbarter Peaks noch um 2%. Für quantitative Analysen ist eine Auflösung von $R_S = 1{,}5$ (»6σ-Trennung«) ausreichend. Ist R_S größer, so verlängert sich die Analysenzeit überflüssigerweise. Aus Gleichung (7.3.12) erhält man durch Umformung die Gleichung

$$R_S = \frac{1}{4}\sqrt{n}\,\frac{(\alpha - 1)}{\alpha}\,\frac{k}{k + 1} \tag{7.3.13}$$

die in ihrer allgemeinen Aussage für alle chromatographischen Methoden, in der speziellen Form der Gleichung (7.3.13) für die Gas- und Flüssigchromatographie gültig ist. Danach wird die Auflösung benachbarter Peaks durch das Zusammenwirken von drei Faktoren bestimmt: der relativen Retention α (»chemischer Faktor«), der Trennstufenzahl n (»physikalischer Faktor«) sowie des Kapazitätsverhältnisses k [Gl. (7.2.4)]

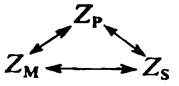
$$k = K\frac{V_s}{V_m} = \frac{K}{\beta} \tag{7.3.14}$$

wobei $\beta = V_m/V_s$ als »Phasenverhältnis« bezeichnet wird. k verknüpft also den Verteilungskoeffizienten K mit einer apparativen, den Säulentyp kennzeichnenden Größe. Aus Gleichung (7.3.13) kann man die zur Auflösung zweier Peaks erforderliche Trennstufenzahl n_e berechnen:

$$n_e = 16\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{k_2 + 1}{k_2}\right)^2 R^2 \tag{7.3.15}$$

7.3.1.3. Das chromatographische Milieu

ZWISCHENMOLEKULARE WECHSELWIRKUNGEN. Unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeiten von Gemischkomponenten, die zu ihrer Trennung auf der chromatographischen Säule führen, beruhen letztlich auf unterschiedlich starken zwischenmolekularen Kräften, die sich zwischen Probe (Z_P), mobiler (Z_M) und stationärer Phase (Z_S) ausbilden:



Folgende Wechselwirkungskräfte treten auf:

- Dispersionskräfte, die zwischen allen Molekeln vorhanden sind und von dem elektrischen Feld herrühren, das Kern und Elektronen als flukturierender Dipol bilden,
- Induktionskräfte, die aus der Wechselwirkung eines Molekülsmit permanentem Dipol und einem induzierten Dipol im Partnermolekül resultieren,
- Orientierungskräfte zwischen Molekeln mit permanenten Dipolen.

Außerdem ist noch mit chemischen Wechselwirkungen, wie z. B.

- Wasserstoffbrückenbindung,
- Bildung von charge-transfer-Komplexen zu rechnen.

Bei den einzelnen chromatographischen Methoden herrschen folgende Wechselwirkungen vor:

GSC	$Z_P Z_S$		$(Z_M Z_S)$		
GLC	$Z_P Z_S$			$Z_S Z_S$	
LSC	$Z_P Z_S$		$Z_M Z_S$		
LLC	$Z_P Z_S$	$Z_P Z_M$		$Z_S Z_S$	$Z_M Z_M$

In der Gaschromatographie liegen die Probenmolekeln als nahezu ideales Gasgemisch vor; Wechselwirkungen $Z_P Z_M$ fehlen daher. Bei den mit flüssiger stationärer Phase arbeitenden Methoden sind auch Wechselwirkungen $Z_S Z_S$ in Betracht zu ziehen. Die größten Möglichkeiten, über eine gezielte Variation der Wechselwirkungskräfte eine Trennung der Gemischkomponenten zu erzielen, bietet die LLC.
Bei der Überführung eines Probenmoleküls aus der flüssigen stationären Phase in die flüssige mobile Phase ergibt sich (bei Vernachlässigung von Entropieeffekten) folgende Energiebilanz [7.3.6]:

$$\Delta h = \Delta h_{PS} - \Delta h_{SS} + \Delta h_{MM} - \Delta h_{PM} \tag{7.3.16}$$

Die Δh-Werte charakterisieren die partiellen molaren Enthalpien folgender Teilschritte:

Δh_{PS} Bruch von Bindungen zwischen Probenmolekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekeln unter Bildung eines »Loches«
Δh_{SS} Zusammenbruch des »Loches« und Ausbildung von Bindungen zwischen Lösungsmittelmolekeln
Δh_{MM} Lochbildung in der mobilen Phase unter Bindungsbruch
Δh_{PM} Ausbildung von Bindungen zwischen Probenmolekül und mobiler Phase

Für Adsorptionssysteme sieht die Bilanz folgendermaßen aus:

$$\Delta h = \Delta h_{AP} + \Delta h_{MM} - \Delta h_{AM} - \Delta h_{PM} \tag{7.3.17}$$

Hier kennzeichnet Δh_{AP} die Desorption des Probenmoleküls von der Oberfläche, $-\Delta h_{AM}$ die Anlagerung eines Moleküls der mobilen Phase an die Oberfläche, die Bedeutung von Δh_{MM} und $-\Delta h_{PM}$ ist dieselbe wie vorher.
Ist die mobile Phase gasförmig, so sind Δh_{MM} und $-\Delta h_{PM}$ in Gleichung (7.3.16) und (7.3.17) zu vernachlässigen.
Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die Theorie der Lösungen läßt es z. Z. nicht zu, optimale Trennbedingungen aus den Moleküleigenschaften von Probe, mobiler und stationärer Phase vorherzuberechnen. Zusätzliche Schwierigkeiten resultieren daher, daß in zahlreichen chromatographischen Systemen gemischte

Retentionsmechanismen vorliegen, bei denen z. B. neben Verteilungsprozessen auch Adsorption am Trägermaterial sowie weitere Grenzflächeneffekte eine Rolle spielen. Hierauf wird im folgenden nicht eingegangen, es wird ein einheitlicher Retentionsmechanismus, Adsorption oder Verteilung, vorausgesetzt.
Die Ermittlung der Trennbedingungen erfolgt letztlich auf empirischem Wege. Hierbei sind Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen chromatographischer Retention und Stoffeigenschaften der mobilen und stationären Phase erforderlich.
In der Chromatographie spielt die »Polarität« der am Trennprozeß beteiligten Molekeln eine große Rolle. Aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften, des Fehlens von Dipolmomenten sowie der symmetrischen Elektronenanordnung stellen die n-Paraffine den Prototyp unpolarer Molekeln dar. Polare Molekeln enthalten demgegenüber elektronegative oder elektropositive Atomgruppierungen. Da die Aufstellung einer Polaritätsskala auf der Grundlage einzelner Moleküleigenschaften (z. B. Dipolmoment, Löslichkeitsparameter) Schwierigkeiten bereitet, legt man die Stärke der Polarität der Stoffe durch ihr chromatographisches Verhalten fest. Eine stationäre Phase ist danach stärker polar als eine zweite, wenn eine polare Probensubstanz eine längere Retentionszeit als eine vergleichbare unpolare Probensubstanz (etwa von gleicher C-Zahl) aufweist.
Für Systeme stationäre Phase/Probensubstanz unterschiedlicher Polarität lassen sich in bezug auf das zu erwartende Retentionsverhalten folgende Aussagen machen [7.3.6].

POLARE STATIONÄRE PHASE – POLARE PROBENSUBSTANZ. In polaren Lösungsmitteln ist infolge starker Z_SZ_S-Wechselwirkung Δh_{SS} relativ groß. Gute Löslichkeit wird dann erreicht, wenn Z_PZ_S von (zumindest) ähnlicher Stärke ist oder stationäre Phase und Probensubstanz konjugierte Bindungsfunktionen, z. B. Donator-Acceptor-Eigenschaften, besitzen. In diesem Fall sind negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz zu erwarten, die sich in langen Retentionszeiten widerspiegeln.

UNPOLARE STATIONÄRE PHASE – UNPOLARE PROBENSUBSTANZ. Die Z_SZ_S- und Z_PZ_S-Wechselwirkungen sind ausschließlich durch die zwischen den σ-Bindungen der CH_2-Gruppen bestehenden Dispersionskräfte bedingt, Δh_{SS} und Δh_{PS} sind Funktionen der C-Zahl. Sind stationäre Phase und Probensubstanzen Kohlenwasserstoffe, dann erfolgt die Elution in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte.

POLARE STATIONÄRE PHASE – UNPOLARE PROBENSUBSTANZ. Infolge $Z_SZ_S > Z_PZ_S$ ist der zur Lochbildung erforderliche Energieaufwand Δh_{SS} größer als der durch die Knüpfung von Bindungen erzielbare Energiegewinn. Die Probensubstanz wird aus der Lösung »herausgedrängt«, es treten positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz und damit kurze Retentionszeiten auf.

UNPOLARE STATIONÄRE PHASE–POLARE PROBENSUBSTANZ. Auch hier wird eine geringe Löslichkeit und positive Abweichungen der Probensubstanz vom RAOULT-

schen Gesetz beobachtet, die zu kurzen Retentionszeiten führt. Die Ursachen hierfür werden nicht durch »Herausdrängen« aus der Lösung, sondern da $\Delta h_{PP} > \Delta h_{PS}$, durch eine Art Cluster-Bildung an der Grenzfläche der stationären Phase erklärt.
Der Einfluß der Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und flüssiger stationärer Phase auf die relative Retention zweier Stoffe bei der Gaschromatographie geht aus Gleichung (7.3.5) hervor. Die Trennung wird begünstigt, wenn beide Terme der Gleichung dasselbe Vorzeichen aufweisen. Gleiche Dampfdrucke der Probensubstanzen, die ihre destillative Trennung unmöglich machen, bilden kein Hindernis für ihre gaschromatographische Trennung, wenn sich ihre Grenzaktivitätskoeffizienten (als Ausdruck der Wechselwirkungskräfte) in der Flüssigphase hinreichend stark unterscheiden. Flüssigphasen hoher Selektivität ermöglichen eine Trennung entgegengesetzt zur Reihenfolge der Dampfdrucke (Siedepunkte). So wird an Bis(propionitril)ether als Flüssigphase n-Decan (Kp 174,1 °C) vor Benzen (Kp 80,1 °C) eluiert.

ADDITIVITÄT DER STRUKTURPARAMETER. In der Papier- und Dünnschicht-Chromatographie wird das chromatographische Verhalten der untersuchten Stoffe durch die R_f-Werte charakterisiert:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke des Zonenmaximums}}{\text{Laufstrecke der Lösungsmittelfront}} = \frac{1}{1 + KV_s/V_m} \qquad (7.3.18)$$

[Gl. (7.3.1)]. Gleichung (7.3.18) läßt sich umformen zu

$$\lg (1/R_f - 1) = \lg \frac{V_s}{V_m} - \frac{\Delta G^0}{2{,}3RT} = R_M \qquad (7.3.19)$$

Bezüglich der Symbole vgl. Gleichung (7.3.2) und (7.3.14). Im Gegensatz zum R_f-Wert steht der R_M-Wert in linearer Beziehung zu ΔG^0. Im Idealfall gilt die »Additivität der Strukturparameter«, d. h., daß sich ΔG^0 und damit R_M aus inkrementalen Teilbeträgen der Strukturelemente (Atome, funktionelle Gruppen, Bindungsinkremente) zusammensetzen läßt [7.3.7]. So erhält man für eine homologe Reihe $CH_3(CH_2)_n X$ (X = funktionelle Gruppe):

$$R_M = \frac{1}{2{,}3RT}[\Delta G^0(CH_3) + n\,\Delta G^0(CH_2) + \Delta G^0(X)] + \lg \frac{V_s}{V_m} \qquad (7.3.20)$$

Da die Gleichung (7.3.18) aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet wurde, liegen ihr keine Voraussetzungen über die Art des Phasenüberganges zugrunde. Sie gilt daher sowohl für Verteilungs-, Adsorptions- und Ionenaustausch-Gleichgewichte. Unter der Voraussetzung der Konstanz von V_s und V_m erhält man beim Auftragen von R_M gegen die C-Zahl Linearität. Für Verbindungen mit gleicher Grundstruktur, aber unterschiedlichen funktionellen Gruppen X und Y erhält man

$$\Delta R_M = \frac{1}{2{,}3RT}(\Delta G^0(Y) - \Delta G^0(X)) \qquad (7.3.21)$$

Änderungen der R_f-Werte aufgrund von Strukturänderungen der Untersuchungssubstanzen kann man somit aus tabellierten ΔR_m-Werten vorhersagen. In der experimentellen Praxis hat sich das Prinzip der Additivität der Strukturparameter als sehr nützliche, jedoch nicht immer streng erfüllte Regelmäßigkeit erwiesen.

ELUOTROPE REIHEN. Für chromatographische Systeme flüssig-fest hat SNYDER [7.3.8] folgende Gleichung aufgestellt:

$$\lg K = \lg V_a + \alpha(S^0 - A_s\varepsilon^0) \tag{7.3.22}$$

Sie verknüpft Aktivitätsparameter des Sorptionsmittels (V_a, α) mit Parametern für das Sorbat (S^0, A_s) und das Fließmittel (ε^0).
Die Sorbensaktivität wird durch zwei Komponenten bestimmt, einen Energieanteil und einen Flächenanteil. Die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit, die die Stärke der sorptiven Wechselwirkung bestimmt, wird durch α charakterisiert. V_a in cm^3/g ist das Volumen einer Monoschicht Fließmittelmoleküle, die die (nach Belegung mit einem Desaktivator verbleibende) freie Oberfläche eines Adsorbens besetzen können. Sie bestimmt die Zahl der gleichzeitig ablaufenden Sorptionsprozesse [7.3.9].
S^0 ist die Adsorptionsenergie des Sorbats für ein Standard-Fließmittel (gewöhnlich n-Pentan), A_s der Platzbedarf adsorbierter Probemolekeln. S^0 und A_s setzen sich wiederum aus Strukturinkrementen zusammen.
Der Parameter ε^0 bezeichnet die Adsorptionsenergie des Fließmittels pro Flächeneinheit und kennzeichnet die Einwirkung der Fließmittelmoleküle auf die Adsorption eines Probemoleküls. Je »stärker« das Fließmittel, desto schwächer die Adsorption des Sorbenden.
Wird eine Standardsubstanz am selben Adsorbens durch verschiedene Lösungsmittel eluiert, so lassen sich die Lösungsmittel über Gleichung (7.3.22) in »eluotrope Reihen« anordnen. Definitionsgemäß gilt für n-Pentan $\varepsilon^0 = 0$.
Tabelle 7.3.3 enthält nach steigender Fließmittelstärke angeordnete eluotrope Reihen für verschiedene Adsorbentien.

Tabelle 7.3.3. Eluotrope Reihen chromatographischer Lösungsmittel an verschiedenen Adsorbentien

	ε^0			
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Florisil
n-Pentan	0,00	0,00	0,00	0,00
CCl_4	0,18	0,11	0,10	0,04
Benzen	0,35	0,25	0,22	0,17
Diethylether	0,38	0,38	0,21	0,30
CH_2Cl_2	0,42	0,32	0,26	0,23
Dioxan	0,56	0,49		
Acetonitril	0,65	0,50		
Methanol	0,95	–		

Ist die Fließmittelstärke $\varepsilon^0 = 0$ wie bei Pentan, so wird die Retention ausschließlich durch den S^0-Wert bestimmt. Ist sie $\varepsilon^0 \approx 1$ wie z. B. bei Methanol, so kann sich die Retention umkehren, wenn Substanzen sehr unterschiedliche A_s-Werte haben.

DER RETENTIONSINDEX. In der Gaschromatographie werden Retentionsdaten vorzugsweise durch den Retentionsindex nach KOVATS ausgedrückt [7.3.10]:

$$I(X) = 100\,\frac{\lg V_g(RX) - \lg V_g(P_n)}{\lg V_g(P_{n+1}) - \lg V_g(P_n)} + 100n \qquad (7.3.23)$$

V_g stellt das spezifische Retentionsvolumen dar [Gl. (7.3.45)]. Anstelle von V_g können in Gleichung (7.3.23) auch V_N, t_R oder K verwendet werden. RX ist der zu kennzeichnende Stoff, P_n und P_{n+1} sind die n-Paraffine mit n bzw. n + 1 C-Atomen. Der Retentionsindex beschreibt das Retentionsverhalten der Stoffe relativ zu den n-Alkanen, die als Fixpunkte verwendet werden: $(V_g)_{P_n} < (V_g)_{RX} < (V_g)_{P_{n+1}}$. Unabhängig von den speziellen gaschromatographischen Bedingungen gilt stets $I^{CH_4} = 100$, $I^{C_2H_6} = 200$, $I^{C_3H_8} = 300$ usw. Der Zahlenwert des Retentionsindex hängt ab vom untersuchten Stoff, der verwendeten stationären Phase und der Temperatur.

Beim Übergang auf eine zweite Trennsäule erhält man für jede Substanz einen anderen Retentionswert. Die Differenz zwischen der Retention auf zwei Trennsäulen stellt eine zusätzliche Information dar, die als Indexdifferenz ΔI wiedergegeben wird. Dabei wird zumeist eine polare und eine unpolare Säule ausgewählt, an denen die Indexwerte I_p^{RX} bzw. I_u^{RX} erhalten werden:

$$\Delta I^{RX} = I_p^{RX} - I_u^{RX} \qquad (7.3.24)$$

Bild 7.3.4 verdeutlicht graphisch die Bestimmung von I_u^{RX}, I_p^{RX} und ΔI^{RX}. Durch die Bezugnahme auf die unpolare Säule werden die Dispersionswechselwirkungen zwischen Substanz und Flüssigphase weitgehend eliminiert und ΔI als polarer Anteil an der Gesamtretention angenommen.

Unter der Annahme der Additivität der zwischenmolekularen Wechselwirkungen wird ΔI (stets bezogen auf Squalan als unpolare Flüssigphase) als Linearsumme von Faktoren dargestellt [7.3.11]:

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es \qquad (7.3.25)$$

Hierbei sind a bis e stoffcharakteristische Größen, x bis z und s säulenspezifische Polaritätsfaktoren. Ihre Ermittlung erfolgt mit Hilfe von Standardsubstanzen, die bestimmte Typen von Wechselwirkungskräften repräsentieren: Benzen (*a*), Ethanol (*b*), Methylethylketon (*c*), Nitromethan (*d*), Pyridin (*e*). Die Kenntnis der säulenspezifischen Polaritätsfaktoren ermöglicht eine Vorauswahl geeigneter Trennflüssigkeiten für bestimmte Trennprobleme. Die genaue Fixierung der Arbeitsbedingungen ist jedoch nur auf experimentellem Wege möglich. Tabelle 7.3.4 zeigt diese Faktoren für eine Reihe von Flüssigphasen. UCON LB 550 X (=Polypropylenglycol) und Carbowax 20 M (=Polyethylenglycol) wirken sowohl als LEWIS-Basen wie als

Protonenacceptoren, da die Faktorsumme hier vor allem durch u und y, d. h. durch die aus dem Retentionsverhalten des Nitromethans und Ethanols abgeleiteten Faktoren bestimmt wird. Die gegenüber UCON LB 550 X größeren Faktoren besagen, daß Carbowax 20 M für alle Standardsubstanzen die größere Polarität besitzt. Nach einem anderen Vorschlag werden die Retentionseigenschaften der Flüssigphasen

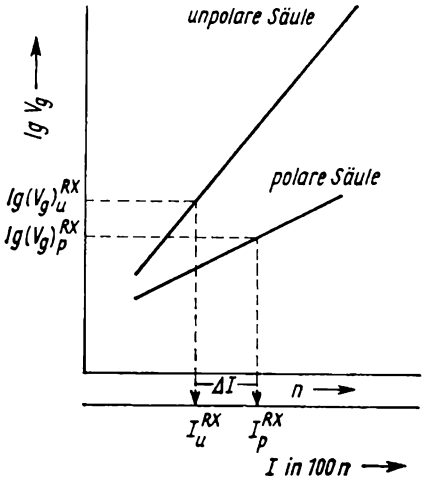


Bild 7.3.4. Graphische Veranschaulichung der Bestimmung von I_u^{RX}, I_p^{RX} und ΔI^{RX}

durch 10 Standardsubstanzen noch umfassender charakterisiert: Benzen, Butanol-(1), Pentanon-(2), Nitropropan, Pyridin, 2-Methylpropanol-(2), Iodbutan-(1), Octin-(2), Dioxan, cis-Hydrindan. Die Originalliteratur enthält umfangreiche Tabellen [7.3.12].

Tabelle 7.3.4. Säulenspezifische Polaritätsfaktoren für verschiedene Flüssigphasen

	x	y	z	u	s
Apiezon L	0,32	0,39	0,25	0,48	0,55
Diisodecylphtalat	0,83	1,65	1,43	2,53	1,54
Siliconöl DC 710	1,05	1,50	1,61	2,51	1,90
Fluorsiliconöl QF 1	1,09	1,86	3,00	3,94	2,41
UCON LB 550 X	1,14	2,76	1,68	3,12	2,08
Polyphenylether	1,75	2,27	2,34	3,26	2,84
Neopentylglycolsuccinat	2,68	4,88	3,87	6,13	5,21
Carbowax 20 M	3,18	5,33	3,81	7,02	5,04
1,2,3-Tris(2-cyanethoxy)propan	6,00	8,71	7,94	11,53	9,40

7.3.2. Säulenchromatographie

Nach der äußeren Form, in der die stationäre Phase angeordnet ist, ergeben sich drei verschiedene Durchführungsarten für chromatographische Trennungen, die man als Säulen-, Papier- und Dünnschichtchromatographie bezeichnet. Unter diesen ist die

Säulenchromatographie die älteste und zugleich vielseitigste Methode. Der Begründer der Chromatographie M. S. TSWETT verwendete bereits im Jahre 1903 mit $CaCO_3$ gefüllte Säulen, um die Bestandteile des Blattfarbstoffes zu isolieren. Die Vielseitigkeit dieser Trennmethode erklärt sich unter anderem dadurch, daß alle in Tabelle 7.3.1 angeführten Separationsfunktionen, vereinzelt auch chemische (z. B. Fällungs- und Redox-) Reaktionen zur Anwendung kommen. Außerdem kann in Säulen auch mit gasförmiger Phase gearbeitet werden. Auf die Gas-, Ionenaustausch- und Gelchromatographie wird in gesonderten Abschnitten dieses Buches eingegangen.
Hinsichtlich des Druckes, unter dem die mobile Phase bewegt wird, unterscheidet man zwei Ausführungstechniken, die einfache oder normale Säulenchromatographie und die Hochdruckflüssigchromatographie.

7.3.2.1. Einfache Säulenchromatographie

Experimentelle Grundlagen

Eine chromatographische Apparatur besteht im Prinzip aus

- den Teilen, die zur Probeaufgabe und Zuführung der mobilen Phase dienen,
- der eigentlichen Trennstrecke, hier also der Säule,
- Vorrichtungen, die zur Auswertung benötigt werden.

Säulenchromatographische Trennungen werden im allgemeinen im Makromaßstab durchgeführt und die Probe wird als Lösung mit den üblichen Volumenmeßgeräten aufgegeben. Die mobile Phase wird am oberen Ende der Säule aus Vorratsgefäßen zugeführt, man chromatographiert absteigend. Die mobile Phase wandert also im Schwerefeld der Erde. Ist die Fließgeschwindigkeit in der gegebenen Säule zu gering, verkürzt die Anwendung von Über- oder Unterdruck die Analysendauer. Im allgemeinen rechnet man mit Durchsätzen von 1 bis 20 ml min^{-1} (Geschwindigkeiten von 1 bis 20 mm min^{-1}), die Analysenzeiten entsprechen dann noch den Anforderungen der analytischen Praxis.
Die Auswahl der mobilen Phase erfolgt nach den im Abschnitt 7.3.1.3. dargelegten Gesichtspunkten. Sind die Wechselwirkungskräfte $Z_P Z_S$ (oder $Z_P Z_M$) der einzelnen Probenbestandteile von unterschiedlicher Größe, so resultieren lange Trennzeiten. Man kann diese verkürzen, indem man durch Veränderung der Zusammensetzung der mobilen Phase mit Hilfe der sogenannten Gradientenelution die Größe der Kräfte $Z_P Z_M$ im Verlauf der Analyse ansteigen läßt (s. S. 437).

TRENNSÄULEN. Man arbeitet in der einfachen Säulenchromatographie mit Säulen aus Glas oder Plast. Wenn notwendig, kann die Fließgeschwindigkeit durch einen Abflußhahn reguliert werden. Im Interesse einer guten Auflösung [Gl. (7.3.10), (7.3.11), (7.3.13)] darf die Fließgeschwindigkeit nicht zu groß sein. Wesentlich für die Effektivität einer Trennsäule ist auch die Packung, die möglichst gleichmäßig sein soll [(Term A, Gl. (7.3.11)]. Darauf ist sowohl beim nassen als auch beim trocknen

Füllen der Säule zu achten. Das erstgenannte erfolgt durch »Einschlämmen« einer Suspension der stationären in der mobilen Phase und langsames Sedimentieren. Beim trocknen Einfüllen wird die stationäre Phase durch »Stopfen« mit einem kleinen Stempel gepackt oder durch Anwendung eines Vibrators bzw. Beklopfen der Säule »eingerüttelt«.

STATIONÄRE PHASE. Die Anforderungen an die stationäre Phase lassen sich aus Gleichung (7.3.11) ableiten und wurden bereits beschrieben. Der geforderten kleinen Teilchengröße (Term *A* und *B*) sind bei der einfachen Säulenchromatographie durch daraus resultierende lange Analysenzeiten Grenzen gesetzt, man arbeitet mit Teilchengrößen von $> 30\ \mu m$.
Je nach Art der wirkenden Trennmechanismen teilt man die stationären Phasen in Adsorbentien, Träger für Flüssigphasen, Ionenaustauscher und Gele ein. Über die in der Adsorptions- und Verteilungschromatographie verwendeten Materialien gibt Tabelle 7.3.5 einen Überblick. Da in der normalen Säulenchromatographie die Fließgeschwindigkeiten relativ gering sind, gelten hinsichtlich der Schichtdicke auf dem Träger bei verteilungschromatographischen und der energetisch homogenen Oberfläche bei adsorptionschromatographischen Trennungen keine hohen Anforderungen, gleiche Größe der Teilchen [Term *A*, Gl. (7.3.11)] ist allerdings erforderlich.

Tabelle 7.3.5. Gebräuchlichste Adsorbentien und Trägermaterialien in der Flüssigchromatographie

Materialien	eingesetzt in	
	Adsorptions-chromatographie	Verteilungs-chromatographie
Aktivkohle	x	x
Aluminiumoxid	x	x
SiO_2/Silicagel-Diatomeenerde	x	x
Silicagel, silanisiert		x
Cellulose		x
Gummi		x

Auswertung der Trennung

Die qualitative und quantitative Auswertung säulenchromatographischer Trennungen erfolgt fast ausschließlich über die Analyse des Eluats. Diese kann im Verlauf der Trennung sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. Die kontinuierliche Eluatanalyse ist ein Kennzeichen der modernen Hochdruckflüssigchromatographie, diese Problematik wird daher im Abschnitt 7.3.2.2. behandelt. Voraussetzung für eine solche Analyse ist die Möglichkeit, eine beliebige Eigenschaft des Eluats in elektrische Signale umzuwandeln und aufzuzeichnen, und daß diese Meßgröße für mobile Phase und Probenbestandteile unterschiedliche Werte hat. Gibt es für die

Bestandteile der Probe keine solchen gemeinsamen Indiziermöglichkeiten oder sollen die getrennten Substanzen gewonnen werden, wird ein Fraktionssammler eingesetzt. Man kann auch beide Arbeitsweisen verbinden und die Fraktionen auffangen, nachdem das Eluat die Meßzelle passiert hat. Gesammelt werden die Fraktionen in Reagenzgläsern oder ähnlichen Gefäßen, die sich zumeist in Fraktionssammlern befinden. Das sind Geräte, die auf bestimmte Signale hin die Vorlage wechseln. Die Signalgebung und damit der Wechsel des Auffanggefäßes kann durch das Gewicht der Fraktionen, die Tropfenzahl des Eluats, die Zeit oder durch Signale, die von der Meßzelle ausgehen, gesteuert werden. Bei flüssigen oder leichtschmelzbaren Verbindungen wird zur Wiedergewinnung der mobilen Phase oder zur Konzentrierung des Eluats (falls die gelöste Substanzmenge unterhalb der Erfassungsgrenze des Analysenverfahrens liegt) ein Durchlauferhitzer zwischengeschaltet.

QUALITATIVE ANALYSE. Die Auswertung der säulenchromatographischen Trennungen hinsichtlich der Art der Probespezies erfolgte in klassischer Weise derart, daß man lediglich ein inneres Chromatogramm entwickelte. Die stationäre Phase wurde aus der Säule ausgestoßen und durch Zerschneiden mechanisch getrennt. Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist die Erkennbarkeit der Substanzen durch ihre Farbigkeit im sichtbaren oder ultravioletten Licht. Diese Methode wird heute nur noch in Spezialfällen angewandt.
Über den R_f-Wert [Gl. (7.3.18)] kann die Auswertung unter den obenangeführten Bedingungen auch in der Säule selbst erfolgen, ebenso auch bei radiochemischer Indizierung.
Bei äußeren Chromatogrammen wird die Lage der Detektorsignale auf der Zeit- oder Volumenachse zur qualitativen Analyse benutzt.
Als letzte für qualitative Analysen allerdings sehr aufwendige Möglichkeit verbleibt die Analyse der einzelnen Fraktionen.

QUANTITATIVE ANALYSE. Ein inneres Chromatogramm kann halbquantitativ über die Breite der einzelnen Substanzzonen ausgewertet werden. Wurde die stationäre Phase mechanisch zerteilt, können diese Abschnitte extrahiert und nach den üblichen Methoden analysiert werden, genauso wird mit den Eluatfraktionen verfahren.
Die Proportionalität zwischen Peakhöhe oder -fläche und der Konzentration der Probebestandteile kann bei äußeren Chromatogrammen, ähnlich wie für die Gaschromatographie beschrieben, zur Analyse herangezogen werden (Abschn. 7.3.6.2.).

Anwendungsmöglichkeiten

Die einfache Säulenchromatographie hat den breitesten Anwendungsbereich in ihren Spezialgebieten Gel- und Ionenaustauschchromatographie. In stofflicher Hinsicht ist sie nahezu unbegrenzt einsetzbar, da sie viele Wirkprinzipien ausnutzen kann. Ihre Grenzen liegen in der relativ großen Analysendauer und dem vergleichsweise geringen Auflösungsvermögen. Ihre Vorteile sind geringer apparativer Aufwand, einfache Bauteile und die gleichzeitige Eignung für sowohl analytische als auch

präparative Aufgabenstellungen. Aufgrund dessen werden in der Literatur auch weiterhin Anwendungsbeispiele beschrieben [7.3.13].

7.3.2.2. Hochdruckflüssigchromatographie

Seit etwa 1965 gibt es Bestrebungen, die mit Hilfe der Gaschromatographie gewonnenen theoretischen Erkenntnisse über die Grundlagen des chromatographischen Trennprozesses zur Verbesserung säulenchromatographischer Trennungen mit flüssiger mobiler Phase auszunutzen. Zur Zeit ist diese Methode noch im Anfangsstadium ihrer Entwicklung. Es läßt sich aber bereits feststellen, daß sie sich zu einer leistungsfähigen Analysenmethode entwickelt hat, die der Gaschromatographie in mancher Hinsicht überlegen ist.
Die wesentlichen Veränderungen gegenüber der normalen Säulenchromatographie sind

- die Anwendung von Hochdruck (bis zu 35 MPa) zur Beschleunigung des Durchsatzes der mobilen Phase,
- der Einsatz von Sorbentien geringerer Teilchengröße zur Herabsetzung der Diffusionswege und Beschleunigung des Stoffaustausches.

Experimentelle Grundlagen

Wie Bild 7.3.5 zeigt, erweitert sich die Apparatur zur Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC, High-Pressure-Liquid-Chromatography, auch High-Performance-Liquid-Chromatography, Hochleistungs-Flüssigchromatographie) durch die Pumpe, die die mobile Phase über die stationäre Phase drückt, und die Thermostatierung der Trennsäule. Wird Verteilungschromatographie durchgeführt, ist außerdem die Einschaltung einer Vorsäule notwendig.
Gradientenelution verlangt weiter Reservoire für die anderen Komponenten des Lösungsmittelsystems, desgleichen ist der Einbau einer Mischkammer erforderlich.

PROBENZUFÜHRUNG. Es werden Probenmengen von einigen µl eingesetzt. Ihre Zuführung erfolgt mit Hilfe von Spritzen, die durch eine Membran eingeführt werden. Dies kann bei laufender oder abgeschalteter Pumpe erfolgen.

TRANSPORT DER MOBILEN PHASE. An das Pumpensystem wird die Forderung gestellt, daß es pulsfrei arbeiten muß, um Schwankungen in der Fließgeschwindigkeit zu vermeiden. Gebräuchlich sind Geschwindigkeiten von 0,01 bis 0,1 cm s^{-1}. Für die Auswahl der mobilen Phase gelten die gleichen Gesichtspunkte wie im Abschnitt 7.3.1.3. dargelegt. Bei verteilungschromatographischen Trennungen wird die Nichtmischbarkeit von mobiler und stationärer Phase vorausgesetzt. Da dies praktisch nur selten realisiert werden kann, wird die mobile Phase in einer Vorsäule mit stationärer Phase gesättigt, um ein Abtragen der stationären Flüssigphase in der Trennsäule zu verhindern.

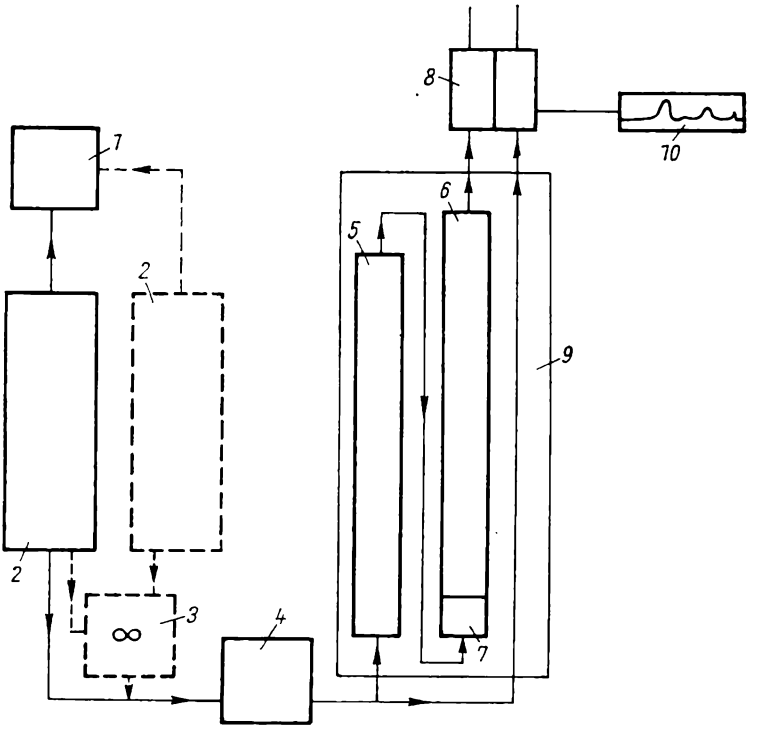


Bild 7.3.5. Schema einer Apparatur zur Hochdruck-Flüssigchromatographie

1 Vakuumpumpe (zum Entgasen der mobilen Phase), 2 Lösungsmittelreservoir, 3 Mischkammer, 4 Hochdruckpumpe, 5 Vorsäule, 6 Trennsäule, 7 Probenzuführung, 8 Detektor (für Differentialmessungen), 9 Thermostat, 10 Schreiber

TRENNSÄULE. Die Säulen haben ähnlich wie in der Gaschromatographie ein kleines Verhältnis von Durchmesser zu Säulenlänge. Es wird mit Durchmessern von 2 bis 10 mm und Längen von 0,1 bis 1 m gearbeitet. Als Material finden Hochdruckglas (bis etwa 1 MPa) und rostfreier Stahl Verwendung. Die innere Oberfläche muß sehr glatt sein.

STATIONÄRE PHASE. Da in der Hochdruckflüssigchromatographie mit Fließgeschwindigkeiten oberhalb des Minimums der VAN-DEEMTER-Gleichung gearbeitet wird, müssen hohe Anforderungen an die Eigenschaften der stationären Phase gestellt werden. Den Forderungen nach geringem effektivem Teilchendurchmesser, reproduzierbarer, homogener Oberfläche, homogener Porenstruktur sowie gleichmäßiger Teilchengröße und Form werden am besten die Adsorbentien und Träger gerecht, die man mit der Eigenschaft »kontrollierte« Oberfläche [7.3.14, 7.3.15] kennzeichnet. Besonders geeignet sind kugelförmige Mikroteilchen mit einem undurch-

lässigen Kern, auf dem sich eine dünne Schicht (etwa 1% des Radius) des aktiven Sorbens oder porösen Trägers befindet. Die in der Gaschromatographie gebräuchlichen Träger mit »chemisch gebundenen Phasn« sind ebenfalls im Einsatz [7.3.16]. Sehr wesentlich für reproduzierbare Trennungen (bei mehrfach einsetzbarer Säule) ist die Druckbeständigkeit der Materialien. Teilchendurchmesser von 5 bis 20 μm sind am gebräuchlichsten.
Zur Erzielung einer gleichmäßigen Säulenpackung, von der der erreichbare Trenneffekt in hohem Maße abhängt, sind spezielle Verfahren erforderlich [7.3.27].

THERMOSTAT. Als wichtiger Arbeitsparameter hat in der Hochdrucksäulenchromatographie ähnlich wie in der Gaschromatographie die Säulentemperatur Bedeutung. Auch wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird, müssen die Säulen durch einen Thermostaten auf $\pm 0{,}2°$ konstant gehalten werden. Diese Temperaturkonstanz ist besonders wichtig bei der Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie, weniger bei der Ausnutzung von Adsorptionsvorgängen. Werden Vorsäulen eingesetzt, so müssen diese ebenfalls thermostatiert sein.

GRADIENTENELUTION. Ein allgemeines Problem in der Chromatographie ist die Trennung von Gemischen unterschiedlicher chromatographischer Polarität, da hierfür entweder extrem lange Analysenzeiten notwendig sind oder nur Gruppentrennungen resultieren, die weitere Analysen notwendig machen. Eine Lösung dieses Problems ist durch die programmierte Änderung des Verteilungskoeffizienten K der einzelnen Komponenten der Probe während des chromatographischen Prozesses möglich [7.3.17]. Dafür gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten:

- Temperaturprogrammierung, d. h. Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit von K (besonders bei GLC und LLC),
- Lösungsmittelprogrammierung, d. h. Erhöhung der Polarität der mobilen Phase durch Veränderung der Zusammensetzung (bei wäßrigen Lösungen z. B. des pH-Wertes),
- Aktivitätsprogrammierung, d. h. die Steigerung oder Senkung der Aktivität des Sorbens bei adsorptionschromatographischen Verfahren.

Die Gradientenelution kann wesentlich zur Effektivierung chromatographischer Trennungen beitragen. Die Fortschritte in der theoretischen Behandlung der Trennprozesse machen die Berechnung von optimalen Gradientenprogrammen möglich [7.3.18 bis 7.3.20].

Auswertung der Trennung

In der HPLC werden ausschließlich äußere Chromatogramme aufgezeichnet, die dann wie in der Gaschromatographie üblich (s. S. 457) ausgewertet werden. Die Entwicklung leistungsfähiger Detektoren, d. h. Meßzellen mit geringer Erfassungsgrenze, hoher Empfindlichkeit und kleinem Totvolumen, hat die Entwicklung der

HPLC erst möglich gemacht. An die Detektoren werden die gleichen Anforderungen gestellt wie in der GC, es kommen aber einige Besonderheiten hinzu. So sollen die Detektoren möglichst unempfindlich sein gegen Veränderungen der Lösungsmittelzusammensetzung (Gradientenelution) und für organische Lösungsmittel einsetzbar sein. Ein nahezu universell einsetzbarer Detektor wie z. B. die Wärmeleitfähigkeitszelle in der GC existiert für die Flüssigchromatographie bislang noch nicht. Die Zahl der ausnutzbaren Meßgrößen ist aber umfangreicher als in der GC (Tab. 7.3.6). Auf die wichtigsten Detektoren soll etwas näher eingegangen werden.

Tabelle 7.3.6. Wichtige Detektoren für die Hochdruckflüssigchromatographie

Meßmethode/Meßgröße	Erfassungsgrenze	Einsatzbereich	Literatur
Differentialrefraktometrie	10^{-8} mol ml^{-1}	universell einsetzbar	[7.3.22]
Kapazitätsmessungen/DK	10^{-7} mol ml^{-1}	Nichtelektrolyte	[7.3.22, 25]
Konduktometer/ elektrische Leitfähigkeit		Elektrolyte	[7.3.21]
Flammenionisationsdetektor	10^{-6} ... 10^{-7} mol ml^{-1}	Stoffe mit CH-Bindungen	[7.3.22]
Thermometrie/ Adsorptionswärme		universell	[7.3.24]
Potentiometrie		je nach Elektrode, vor allem für protolysierende Substanzen	[7.3.21]
Amperometrie	10^{-9} ... 10^{-11} mol ml^{-1}	elektrochemisch aktive Substanzen	[7.3.23]
Spektroskopie/ Absorption UV/VIS	10^{-8} ... 10^{-9} mol ml^{-1}		[7.3.22]
Spektroskopie Absorption IR			[7.3.21, 25]
Radiochemie		bevorzugt β-Strahler	[7.3.21, 26]

REFRAKTOMETER. Verschiedene Typen, zumeist Differentialrefraktometer, sind entwickelt worden. Sie sind sehr empfindlich und relativ universell, aber für die Gradientenelution nicht geeignet.

PHOTOMETER. Die Absorption wird fortlaufend, meist im sichtbaren oder UV-Bereich registriert. Diese Methode ist daher beschränkt auf Stoffe, die in diesem Bereich absorbieren. Diese stoffliche Grenze ist insofern ein Vorteil, da leicht mobile Phasen ausgewählt werden können, die für Strahlung in diesem Bereich durchlässig sind, also keine Blindwerte geben. Von Nachteil ist, daß die Photometer zu den spezifischen oder wenigstens selektiven Detektoren gehören und die meisten Geräte monochromatisch arbeiten. Die Probensubstanzen weisen aber im allgemeinen unterschiedliche Absorptionsmaxima auf. Man kann also nicht für alle Bestandteile der Probe im Bereich maximaler Empfindlichkeit registrieren. Der Einsatz von Spektralphotometern ist zwar möglich, aber sehr kostenaufwendig.
Relativ universell sind IR-Photometer einsetzbar bei organischen Stoffen. Diese sind

aber teurer als UV-VIS-Geräte. Außerdem ist die Zahl der IR-inaktiven Lösungsmittel, die als mobile Phasen geeignet sind, relativ gering.

ADSORPTIONSWÄRME. Unspezifisch sind auch die Detektoren, die die Adsorptionswärmen der Probenspezies an bestimmten Sorbentien mit Hilfe von Thermistoren messen. Solche Detektoren sind relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen in der mobilen Phase.

FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR. Dieser empfindliche Detektor kann nur für Stoffe mit CH-Bindungen eingesetzt werden (s. S. 455). Von Nachteil ist die Tatsache, daß nur Lösungsmittel ohne solche Bindungen oder mit größerer Flüchtigkeit als alle Bestandteile der Probe als mobile Phase geeignet sind.

Anwendungsbereich

Die Hochdruckflüssigchromatographie ist eine Mikromethode, die schnell Informationen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe liefert. Tabelle 7.3.7 zeigt zusammenfassend einige Unterschiede zwischen der normalen und der modernen Flüssigchromatographie.

Tabelle 7.3.7. Vergleich typischer Arbeitsparameter der konventionellen mit der Hochdruckflüssigchromatographie

Parameter	konventielle LC	HPLC
Teilchengröße der Säulenpackung	75 ... 600 µm	5 ... 50 µm
Säulenpackung	Standardmaterial	spezielles Material
Säulenlänge	20 ... 500 cm	10 ... 100 cm
Durchmesser der Säule	2 ... 5 cm	0,2 ... 1 cm
Eingangsdruck	1 ... 100 kPa	0,2 ... 30 MPa
Zahl der Trennstufen	50	10^3 ... 10^4
Menge der Probe	1 ... 10 g	10^{-6} ... 10^{-2} g
Analysendauer	1 ... 20 h	0,05 ... 1 h

Mit Hilfe der HPLC ist es möglich, auch komplizierte Trennprobleme an nichtflüchtigen oder thermisch instabilen Substanzen zu lösen.

7.3.3. Papierchromatographie

Unter Papierchromatographie faßt man solche verteilungschromatographischen Verfahren zusammen, bei denen sich die flüssige stationäre Phase auf einem papierartigen, saugfähigen Träger befindet. Als ihre Entdecker werden CONSDEN, GORDON und

MARTIN (1944) angesehen. Die Arbeitsweise wurde vom Prinzip her schon früher beschrieben (1837 SCHÖNBEIN, 1855 RUNGE, 1901 GOEPPELSROEDER). Das Chromatographiepapier besteht im allgemeinen aus Cellulose, aber auch über den Einsatz von Glasfaserpapier wird berichtet. Die mobile Phase wird im wesentlichen durch Kapillarkräfte über das Papier bewegt.

7.3.3.1. Experimentelles

Zur Durchführung papierchromatographischer Analysen sind Apparaturen im Handel, sie lassen sich auch selbst aus üblichen Laborgeräten zusammenstellen.

STATIONÄRE PHASE, CHROMATOGRAPHIEPAPIER. Dieses wird aus Baumwollinters (kurze Fasern) hergestellt, dabei muß auf einheitliche Faserrichtung und Papierstärke geachtet werden. Die Eigenschaften der Papiere sind produktionsbedingt. Vergleiche bzw. Reproduzierbarkeit chromatographischer Trennungen nach Literaturangaben sind nur möglich, wenn die Herkunft der Papiere und deren standardisierte Eigenschaften bekannt sind. Tabelle 7.3.8 enthält die wichtigsten Papiersorten des VEB Niederschlag sowie die vergleichbaren Produkte anderer Firmen. Schnellaufende Papiere ergeben zwar kurze Analysenzeiten, aber weniger scharfe Trennungen, langsam laufende verhalten sich umgekehrt. Man muß also einen Kompromiß zwischen Schärfe und Dauer der Trennung schließen. Die Papierchromatographie wird im allgemeinen als eine Verteilungschromatographie angesehen (stationäre Flüssigphase Wasser auf der Cellulose, mobile Phase mit Wasser nicht mischbar). Dafür spricht die oft beobachtete Übereinstimmung von experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten mit solchen, die aus R_f-Werten berechnet wurden [Gl. (7.3.18)].

Tabelle 7.3.8. Eigenschaften der Papiere vom VEB Spezialpapier-Fabrik Niederschlag/Erzgebirge

Sorte	Flächengewicht in g m^{-2}	Steiggeschwindigkeit in mm 30 min^{-1}	Entspricht etwa SCHLEICHER und SCHÜLL	WHATMAN
FN 1	90	140 ... 160	2040 a	4
FN 3	90	90 ... 100	2043 a	1
FN 5	90	60 ... 70	2045 a	20
FN 7	140 ... 150	140 ... 160	598 L	3
FN 8	280	170 ... 190	2247	-

IONENAUSTAUSCHPAPIERE. Die Cellulose als Hauptbestandteil des Papiers enthält einen geringen Anteil Carboxylgruppen, die im alkalischen Bereich als Ionenaustauscher wirken und so die Verteilung überlagern. Durch chemische Behandlung können die Cellulosepapiere so verändert werden, daß der Ionenaustausch Haupt-

separationsprinzip wird. Als Ankergruppen (Abschn. 7.4.1.) enthält das Papier für diese Zwecke Carboxyl-, Sulfonsäure- oder Aminogruppen. Außerdem können bei der Herstellung der Papiere Kunstharzaustauscher eingelagert werden [7.3.28]. Ionenaustauschvorgänge werden in der Papierchromatographie auch dadurch genutzt, daß flüssige Ionenaustauscher als mobile Phase verwendet werden [7.3.29].

HYDROPHOBE CELLULOSE. Hydrophobe Lösungsmittel werden von unbehandelter Cellulose schlecht aufgenommen. Um solche als stationäre Phase auf Papier einsetzen zu können, wird die Cellulose durch Acetylierung hydrophobiert.
Ähnliche Eigenschaften erzeugt man durch Behandeln der Papiere mit Paraffinöl, Siliconöl und anderen stark hydrophoben Lösungsmitteln. Als mobile Phase werden dann wasserhaltige niedrige Alkohole eingesetzt. Diese Arbeitsweise wird als Chromatographie mit Phasenumkehr (reversed phase) bezeichnet.

MOBILE PHASE, CHROMATOGRAPHISCHES SYSTEM. Bei der Auswahl der mobilen Phase geht man unter der Annahme eines Verteilungsvorganges Wasser-organisches Lösungsmittel von ähnlichen Überlegungen aus wie bei den anderen Verteilungsverfahren, also von der mixotropen Reihe. Um die Ausbreitung der Flecken gering zu halten, sollen diese Lösungsmittel möglichst viskos sein, die gelösten Stoffe sollen darin wenig diffundieren. Die stationäre Phase ist bei der normalen Papierchromatographie festgelegt, d. h. Wasser oder wäßrige Lösungen. Definitionsgemäß sollte die zweite Phase mit Wasser nicht mischbar sein. Als mobile Phasen werden oft verwendet: Phenol, Kresol, n-Butanol u. a. Diese Lösungsmittel werden vorher mit Wasser gesättigt. Es erweist sich auch als notwendig, die Cellulose-Wasser-Phase vor dem Chromatographieren mit der mobilen Phase ins Gleichgewicht zu bringen.
Da die Auswahl mit Wasser nicht mischbarer Lösungsmittel für die Trennung hydrophiler Substanzen – auf solche war die Anwendung der Papierchromatographie zunächst beschränkt –, gering ist, werden auch Lösungsmittel als mobile Phase eingesetzt, die mit Wasser mischbar sind, sogar Wasser selbst oder Elektrolytlösungen. Zur Deutung solcher Trennungen wurde ein Adsorptionsmechanismus angenommen. Die Ähnlichkeit solcher Chromatogramme mit denen, die durch reversed-phase-Chromatographie auf Papier erhalten wurden, weist aber auf einen Verteilungsmechanismus zwischen der stationären Phase Cellulose-Wasser und der mobilen Phase Wasser hin.
Gebräuchliche Lösungsmittelsysteme sind der Literatur zu entnehmen [7.3.30, 7.3.32], es werden oft als mobile Phasen binäre oder ternäre Gemische eingesetzt.

DURCHFÜHRUNG DER ANALYSEN. PROBENZUFÜHRUNG. Die Probe wird als Lösung aufgegeben. Als Richtgröße wird angesehen, daß die Lösung etwa 1%ig an jedem Probenbestandteil sein soll. Man trägt etwa 5 bis 50 µg auf, also 0,5 bis 5 µl. Dazu verwendet man Mikropipetten, bei qualitativem Arbeiten feine Tropfer oder Schmelzpunktröhrchen. Die Probe wird an vorher markierten Stellen (Bild 7.3.6), etwa 2 cm vom unteren Rand punkt- oder streifenförmig aufgetragen. Das Lösungs-

mittel, in dem die zu trennende Probe aufgebracht wird, muß vor dem Chromatographieren durch Trocknen entfernt werden (Heißluftdusche), um Auseinanderdiffundieren zu vermeiden.

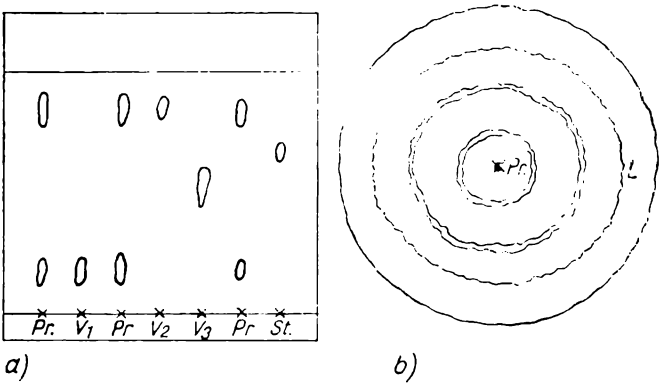


Bild 7.3.6. Papierchromatogramme

a) aufsteigende Technik
b) Rundfilterchromatogramm (Horizontaltechnik)

ZUFÜHRUNG DER MOBILEN PHASE. Sie erfolgt durch Eintauchen des Papierstreifens in die mobile Phase, die sich in einem geeigneten Gefäß befindet. Im Handel sind Tröge für die Papierchromatographie erhältlich, es ist aber im Prinzip jedes Gefäß geeignet, das luftdicht verschlossen werden kann. Änderungen in der Lösungsmittelzusammensetzung müssen verhindert werden. Für die sogenannte Horizontalchromatographie können Petrischalen oder Exsikkatoren verwendet werden. Das Lösungsmittel wird durch einen Docht zugeführt oder mit Mikropipetten zugetropft.

ENTWICKLUNGSTECHNIK. Man unterscheidet zwischen aufsteigender, absteigender und Horizontaltechnik. Bei der aufsteigenden Methode wird das Papier durch geeignete Vorrichtungen in den Trog eingehängt oder zu einer Rolle gedreht eingestellt. Die mobile Phase befindet sich am Boden des Gefäßes. Sie wird durch die Kapillarwirkung entgegen der Schwerkraft aufgesaugt. Der Vorteil dieser Technik ist die einfache Apparatur. Die Sauggeschwindigkeit nimmt aber mit der Entfernung von Start ab, was einmal zu Fleckenvergrößerung führt. Zum anderen können deshalb nur Chromatogramme mit etwa 30 cm Laufstrecke entwickelt werden, die Zahl der theoretischen Böden ist dadurch begrenzt.
Bei der absteigenden Methode bewegt sich die mobile Phase, die sich in einer Schale im oberen Teil des Troges befindet und in die das Papier eintaucht, durch Kapillarkräfte im Schwerefeld der Erde nach unten. Die Fließgeschwindigkeit hängt nicht so stark von der Länge der Laufstrecke ab, und es können auch kompliziertere Trennprobleme gelöst werden.

HORIZONTALTECHNIK. Diese einfache Technik wurde im Prinzip bereits beschrieben. Vorteile sind extrem kurze Laufzeiten, einfache Geräte sowie ausgezeichnete Trennschärfe. Von Nachteil ist, daß Rundfilterchromatogramme nur schwierig quantitativ ausgewertet werden können. Die erhaltenen Ringe sind ellipsenförmig, da die Sauggeschwindigkeit von der Faserrichtung abhängt. Eine ähnliche, verbesserte Arbeitsweise liegt der Zentrifugalchromatographie zugrunde. Dabei wird die mobile Phase einem Zentrifugalfeld ausgesetzt, wodurch die Fließgeschwindigkeit wesentlich erhöht wird. Es wird meist mit einer rotierenden Scheibe gearbeitet, auf der sich die stationäre Phase befindet, bei einer anderen Art der Durchführung rotiert die ganze Kammer [7.3.33].

ZWEIDIMENSIONALE CHROMATOGRAPHIE. Diese Technik wird angewendet, wenn man mit einem Lösungsmittel keine befriedigende Trennung erzielen kann. Auf einem quadratischen Papierbogen trägt man die Substanz in der linken Ecke auf und chromatographiert wie üblich (Bild 7.3.7). Die Substanzen (im Bild mit A, B, C ... bezeichnet) verteilen sich entsprechend ihren R_f-Werten in der Laufrichtung 1. Danach wird mit einem zweiten Laufmittel nochmals entwickelt, nachdem der Bogen um 90° gedreht wurde. Diese Technik wird besonders bei der Trennung von Aminosäuren angewendet. Nachteile dieser Methode sind der große Zeit- und Materialbedarf und die Tatsache, daß keine Vergleichssubstanzen mitlaufen können.

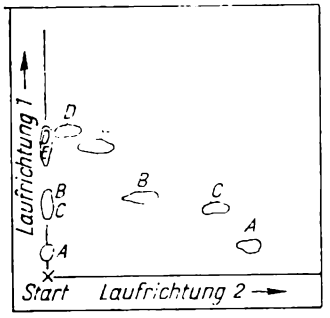


Bild 7.3.7. Zweidimensionales Papierchromatogramm

AUSWERTUNG DER CHROMATOGRAMME. Man entwickelt bei analytischen Aufgabenstellungen fast ausschließlich innere Chromatogramme und benutzt die Lage der Flecken für die qualitative Aussage. Wenn die getrennten Substanzen selbst keine Strahlung im sichtbaren oder UV-Bereich absorbieren, muß man vor der eigentlichen Auswertung die Substanzflecken auf dem Papier sichtbar machen. Dies geschieht durch Aufsprühen von Reagenzien, die durch Reaktion mit den getrennten Substanzen ihre Farbe ändern. Eine Übersicht über einige selektive Reagenzien gibt Tabelle 7.3.9.

QUALITATIVE ANALYSEN. Jeder Stoff wird durch seinen R_f-Wert charakterisiert. Die Größe des R_f-Wertes hängt beim chromatographischen Prozeß von vielen nicht

Tabelle 7.3.9. Reagenzien zum Sichtbarmachen von Substanzflecken auf Papierchromatogrammen

Reagens	Nachweis für	Reagens	Nachweis für
Dithizon	Kationen	Diphenylcarbacid	Kationen
Ninhydrin	Amine, Aminosäuren	Ammonmolybdat/H_2S	Phosphorsäureester
Vanillin	Polyalkohole	ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung	reduzierende Substanzen
$FeCl_3$	Phenole, Enole	pH-Indikatoren	protolysierende Substanzen
Sulfanilsäure	Phenole, Ester		

immer regulierbaren Faktoren ab, so daß gefundene R_f-Werte oft stark von den in der Literatur angegebenen abweichen. Man bezieht daher die Werte auf Standardsubstanzen und nicht auf die Laufmittelfront unter der Annahme, daß der Einfluß der experimentellen Parameter auf die R_f-Werte für alle Substanzen gleich ist. Zur einwandfreien Identifizierung verwendet man Vergleichssubstanzen.
Für eine gute Auflösung ist es notwendig, möglichst kleine Flecken zu erhalten (Abschn. 7.3.1.2.). Besonders bei der aufsteigenden Technik (relativ große Laufzeiten) wirkt dem die Diffusion in beiden Dimensionen entgegen. Die Auswirkung auf die Trennung zweier Substanzen soll folgende Betrachtung erläutern. Nimmt man beispielsweise eine Fleckengröße von etwa 1 cm Durchmesser an, so ergibt sich bei Trennstrecken von 30 cm als notwendige R_f-Wertdifferenz 0,03. Mit der zurückgelegten Trennstrecke wächst der Durchmesser der Flecken. In der Nähe der Laufmittelfront werden Flecken von 5 cm Ausdehnung in der Längsrichtung und darüber

Tabelle 7.3.10. Methoden zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen

Art der Auswertung	Meßgröße	Meßmethodik
Auf der Trennstrecke	Fleckengröße	Übertragen auf Millimeterpapier Auszählen der Quadratmillimeter Planimetrieren visueller Vergleich mit Standardflecken
	Absorptionsintensität	Photometrieren durch Vorbeibewegen an einer Photozelle (Densitometrie) Photographieren des Papiers – Schwärzungsmessungen
	Radioaktivität	Strahlungsmessung mit verschiedenen Methoden
Zerstörung der Trennstrecke, Auswaschen der getrennten Stoffe	Konzentration im Extrakt	verschiedene Mikroanalysenmethoden. (Polarographie, Photometrie, Coulometrie)
Retentionsanalyse	Fläche der Frontlücken	farbige Lösung, die mit den getrennten Stoffen reagiert, passiert die Trennstrecke senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung; an den Stellen, wo der Farbstoff reagiert, erscheint in der Front eine Lücke, deren Fläche der Stoffmenge proportional ist

beobachtet. Zur Unterscheidung bei gleicher Farbe sind dann schon R_f-Unterschiede von 0,167 notwendig. Bei unterschiedlicher Färbung verringert sich diese Differenz, für quantitatives Arbeiten muß sie größer sein.

QUANTITATIVE AUSWERTUNG. Dafür gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten. Die Messung wird auf dem Papier selbst durchgeführt (Fleckengröße, optische Dichte), oder man bestimmt den Gehalt der Substanzen im Extrakt der ausgeschnittenen Papierflecke (Tabelle 7. 3.10).

7.3.3.2. Anwendungsmöglichkeiten

Die Papierchromatographie ist ein Mikroverfahren. Sie erlaubt qualitative Trennungen im Bereich von 5 bis 10 μg. Die obere Grenze wird durch die Löslichkeit der Substanzen in der stationären Phase gegeben, die untere durch die Erfassungsgrenze der Substanzen bzw. Sprühreagenzien. Die Fehler beim quantitativen Arbeiten liegen bei mindestens 5% relativ. In stofflicher Hinsicht war die Papierchromatographie zunächst nur für hydrophile Substanzen einsetzbar. Die Methode kann auf lipophile Substanzen ausgedehnt werden, wenn mit imprägnierten Trägern oder Glasfaserpapieren gearbeitet wird. Durch die Überlagerung mit anderen Effekten (Adsorption, Ionenaustausch) werden Trennungen ermöglicht, die durch multiplikative Verteilung auch mit vielen Trennstufen nicht erreicht werden können. Der Anwendungsbereich kann durch Papiere mit Spezialfunktion noch erweitert werden.
Die Papierchromatographie ist unter den chromatographischen Verfahren das billigste. Das dürfte ein Grund dafür sein, daß sie durch die leistungsfähigeren Verfahren nicht aus der Praxis verdrängt wird. Am meisten wird über die Trennung anorganischer Ionen, Aminosäuren, Zucker und ihrer Derivate, Insektizide, Arzneimittel, organische Säuren, Steroide, Pigmente und Phenole [7.3.34] berichtet.

7.3.4. Dünnschichtchromatographie

7.3.4.1. Experimentelles

Die Trennstrecke bei der Dünnschichtchromatographie (DC) besteht aus einer dünnen Schicht stationärer Phase, die sich auf einer festen Unterlage befindet. Je nach Zusammensetzung der Schicht und dem Medium können Adsorption, Verteilung, Ionenaustausch, Gelfiltration u. a. als Separationsprinzip wirken.
Probenaufgabe und Zuführun der mobilen Phase erfolgen analog zur Technik der Papierchromatographie.

HERSTELLUNG DER SCHICHTEN. Als Material können alle chromatographischen Sorbentien verwendet werden, die sich in genügender Feinheit (0,5 bis 5 μm) herstellen

lassen. Die Materialien werden meist als wäßrige Suspension auf die Platten gebracht. Nach dem Trocknen sollte die entstehende Schicht folgende Bedingungen erfüllen:

- sich reproduzierbar gegenüber Testmischungen verhalten,
- hohe Laufgeschwindigkeiten ermöglichen (10 cm in 30 min),
- einheitliche Dicke und Oberfläche aufweisen.

Zur Stabilisierung wird die Suspension vor dem Bestreichen der Platten mit einem Bindemittel (Gips) versetzt. Einige handelsübliche Präparate zur Dünnschichtchromatographie enthalten dieses bereits. Zum Beschichten benutzt man entweder die käuflichen Streichgeräte oder eine einfache Vorrichtung (Glasstab mit verstärkten Enden (Gummischlauch)), die man sich leicht herstellen kann. Unterlage für die Schicht sind Glasplatten, Aluminium- oder Plastfolien. Die beschichteten Platten müssen nach dem Trocknen noch aktiviert werden. Die Bedingungen dafür richten sich nach Art der Schicht und der verwendeten mobilen Phase.

GRADIENTENSCHICHTEN. Man erzielt oft mit Mischungen von Sorbentien bessere Trennungen als mit den reinen Komponenten. Die günstigste Mischung wird mit Hilfe sogenannter Gradientenschichten ermittelt, bei denen sich das Konzentrationsverhältnis der Sorbentien in Richtung der Startlinie ändert. Trägt man die gleiche Probe an verschiedenen Stellen der Startlinie auf und entwickelt, so kann man mit einem Versuch feststellen mit welcher Zusammensetzung der stationären Phase die Trennung am günstigsten verläuft.
Ändert man die Zusammensetzung der Schicht in der Laufrichtung, so erreicht man die gleiche Wirkung wie bei der Gradientenelution, d. h. scharf abgegrenzte Flecken.
Der Gradient kann sich auf die kontinuierliche Änderung der Aktivität (Zusatz von inertem Material), der Ionenaustauschwirkung (pH-Änderung des Trägers), der hydrophilen Eigenschaften des Sorbens usw. beziehen.

ENTWICKLUNG DES CHROMATOGRAMMS. Sie verläuft im Hinblick auf die Arbeitstechnik analog der Papierchromatographie. Bevorzugt wird wegen der Einfachheit die aufsteigende Methode, die Platten werden dazu lediglich in die mobile Phase eingestellt. Die speziellen Kammern zur Dünnschichtchromatographie haben geriffelte Wände, wodurch es möglich wird, mehrere Platten gleichzeitig zu entwickeln, ohne daß diese sich berühren. Bei der absteigenden Technik wird das Fließmittel der Schicht über einen Docht zugeführt.
Man kann auch die zweidimensionale und die Zirkulartechnik anwenden. Für die Gradientenelution verwendet man Spezialkammern, in denen die Platten auf einer siebartigen Unterlage stehen. Oberhalb der Siebplatte befindet sich ein Abfluß für das Gemisch, unterhalb wird das zweite Lösungsmittel zugeführt.
Die Auswahl der mobilen Phase richtet sich nach den allgemeinen Gesichtspunkten für die jeweilige Trennfunktion.

QUALITATIVE ANALYSE. Bei farblosen Substanzen wird wie bei der Papierchromatographie das Chromatogramm durch Besprühen mit einem Reagenz sichtbar gemacht.

Die Auswahl der Reagenzien wird auch durch solche erweitert, die organische Stoffe, also auch Cellulose, angreifen. Derartige unspezifische Stoffe wie Ioddampf, Iodlösung, $KMnO_4$, H_2SO_4 u. a. sind in der Dünnschichtchromatographie sehr gut einsetzbar [7.3.38, 7.3.39].
Die qualitative Auswertung erfolgt wie bei der Papierchromatographie über den R_f-Wert. Zur Identifizierung werden am sichersten Vergleichssubstanzen herangezogen, da der Vergleich mit Literaturwerten nicht sehr zuverlässig ist.

REPRODUZIERBARKEIT. Es wird oft berichtet, daß die Reproduzierbarkeit dünnschichtchromatographischer Trennungen gering sei. Das liegt aber an der Schwierigkeit, solche Analysen überhaupt unter reproduzierbaren Bedingungen durchzuführen, nicht am dünnschichtchromatographischen Prozeß selbst. Die Vielseitigkeit dieses Problems wird dadurch erkennbar, daß nach einem Vorschlag von SMITH [7.3.35] die Angabe von 27 Parametern notwendig ist, um die Analyse nacharbeiten zu können. Da sich davon allein 6 Angaben auf die Dünnschicht selbst beziehen, bringt die industrielle Herstellung von Dünnschichtplatten (auf Glas, Aluminium oder Kunststoffolie) mit standardisierten Eigenschaften bereits Verbesserungen mit sich. Es läßt sich aber auch schlußfolgern, daß dünnschichtchromatographisches Arbeiten große Sorgfalt und Erfahrung verlangt.

AUFLÖSUNGSVERMÖGEN. Die Trennstrecken in der Dünnschichtchromatographie sind im allgemeinen auf etwa 20 cm begrenzt. Die Bodenzahl ist nur dadurch zu erweitern, daß man mehrmals hintereinander chromatographiert (Zwischentrocknung). Außerdem wurde berechnet, daß die beste Auflösung bei R_f-Werten von etwa 0,3 zu verzeichnen ist, bei kleineren Werten ist die genutzte Bodenzahl zu gering, oberhalb verringert Fleckenverbreiterung die Auflösung. Es sind spezielle Arbeitsweisen vorgeschlagen worden, die die ausgenutzte Bodenzahl vergrößern, aber gleichzeitig unter Bedingungen arbeiten, wie sie etwa bei $R_f = 0{,}3$ vorliegen [7.3.36].

QUANTITATIVE ANALYSE. Die für die quantitative Auswertung nutzbaren Möglichkeiten zeigt Tabelle 7.3.10. Die relativ großen Fehler ($\sigma/x \approx 0{,}05$) sind eine Grenze der gegenwärtigen Anwendung der Dünnschichtchromatographie, und es fehlt nicht an Bestrebungen, Verbesserungen zu erreichen. Die größte Schwierigkeit besteht darin, daß das Konzentrationsprofil im Substanzfleck sehr unterschiedlich ist, einige Auswertemethoden aber homogene Flecken voraussetzen. Die densitometrischen Messungen arbeiten mit Integratoren, d. h., es wird vorausgesetzt, daß die Konzentrationen an allen Teilen des Fleckes innerhalb des Linearitätsbereiches der Meßsignale liegen.
In jüngster Zeit wird über Versuche berichtet, die Dünnschichtchromatographie mit säulenchromatographischen Trennungen zu verbinden oder die dort üblichen leistungsfähigen Detektoren den Belangen der Dünnschichtchromatographie anzupassen [7.3.37].

7.3.4.2. Anwendung der Dünnschichtchromatographie

In stofflicher Hinsicht ist die Anwendbarkeit der Dünnschichtchromatographie infolge der Variabilität der Schichten nahezu unbegrenzt. Für polare Substanzen verwendet man adsorbierende Schichten, für hydrophile auch Verteilungschromatographie an Cellulose oder Kieselgel, für hydrophobe imprägnierte Schichten (umgekehrte Phasen) oder Adsorptionsvorgänge. Ebenso kann man auch Ionenaustausch oder Gelchromatographie an Dünnschichten betreiben. Bevorzugt wird die Dünnschichtchromatographie zur Zeit noch für qualitative Analysen. Sie ist auch sehr gut geeignet als schnelle und einfache Testmethode für die Auswahl der wesentlich aufwendigeren säulenchromatographischen Trennungen.
Hervorzuheben ist, daß die Dünnschichtchromatographie mit sehr geringen Substanzmengen arbeiten kann und die Trennungen schnell und mit wenig Aufwand durchzuführen sind. Es können Substanzmengen von einigen Milligramm bis 5 μg getrennt werden. Die obere Grenze hängt ab von der Kapazität des Sorbens, der Schichtdicke usw., bei der Verteilungschromatographie ist sie kleiner als bei der Adsorptionschromatographie. Die untere Grenze liegt wieder in der Erfassungsgrenze der Nachweisreaktion. Bei der Mikrochromatographie auf Objektträgern oder Seidenfäden kann man in Verbindung mit radiochemischen oder mikroskopischen Nachweisreaktionen noch 10^{-2} bis 10^{-3} μg Substanz nachweisen.

7.3.5. Gelchromatographie

Trägermaterial in der Gelchromatographie sind Gele unterschiedlicher Struktur und Matrix. Die flüssige mobile Phase ist bei dieser Methode identisch mit der stationären, der Quellflüssigkeit der Gele. Die Trennung beruht auf der unterschiedlichen Größe der Probebestandteile. Beim Transport über die stationäre Phase sind die Poren der Gele den Teilchen bestimmter Größe ganz, teilweise oder gar nicht zugänglich, so daß wie bei den anderen chromatographischen Verfahren eine Verzögerung resultiert. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren findet aber keine Anreicherung der Probe in der stationären Phase statt.
In letzter Zeit werden Versuche unternommen, dieses Trennprinzip durch zusätzliche, auch chemische Wechselwirkungen zwischen Probespezies und der Gelmatrix zu ergänzen und so die Methode noch vielseitiger zu machen [7.3.39, 7.3.40].
Zur theoretischen Behandlung des Trennprozesses wurden Modelle vorgeschlagen, die davon ausgehen, daß bei Vernachlässigung oder Ausschaltung spezifischer Wechselwirkungen das Elutionsverhalten einer Substanz proportional lg M (Molmasse) oder V_m (Molvolumen) ist, aber unabhängig von der Menge der aufgebrachten Substanz, der Elutionsgeschwindigkeit und der Temperatur. Am meisten diskutiert werden das Verteilungskonzept, die behinderte Diffusion, ein Modell zur Berücksichtigung von Entropieeffekten (Konformationsentropie) sowie das sterische Ausschlußkonzept. Das letztgenannte berücksichtigt die experimentellen Ergebnisse am besten [7.3.42].

7.3.5.1. Experimentelle Grundlagen

In apparativer Hinsicht gleichen die Geräte zur Gelchromatographie denen der Säulenchromatographie, so daß auf eine weitere Behandlung verzichtet wird. Bei entsprechender Stabilität der Gele ist Hochdruckchromatographie möglich.
Als Detektoren finden hauptsächlich Differentialrefraktometer und UV-VIS-Photometer Anwendung.

CHROMATOGRAPHISCHES SYSTEM. Als stationäre Phase muß man das Lösungsmittel im Gel unterschiedlicher Porengröße betrachten. Zur Erläuterung des Trennmodells wollen wir annehmen, daß die Probe aus zwei Bestandteilen unterschiedlicher Größe besteht (Bild 7.3.8). Die größeren Partikel können nicht in die Poren hineindiffundieren, sie bewegen sich also mit der mobilen Phase ohne Verzögerung über die

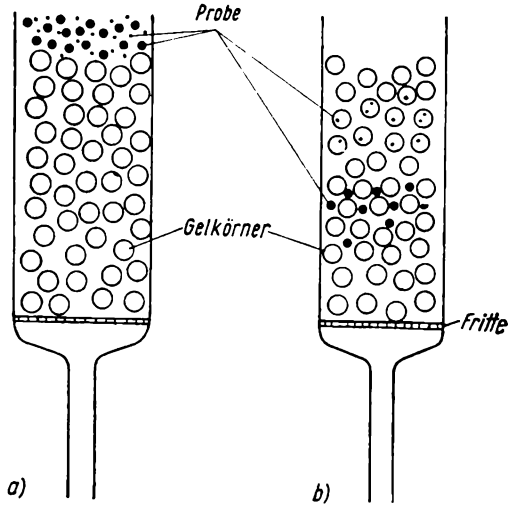


Bild 7.3.8. Schematische Darstellung des Trennprinzips der Gelchromatographie
a) vor der Trennung
b) während der Trennung

Trennstrecke. Für die Partikel des zweiten Bestandteils dagegen sollen alle Poren des Gels zugänglich sein. Die Verzögerung hängt dann vom Porenvolumen V_i ab, das ihnen zur Verfügung steht. Ein dritter Probenbestandteil mittlerer Größe könnte nur einen gewissen Teil der Poren nutzen, seine Verzögerung wäre demzufolge geringer.
Die Auswahl der Gele wird also nach der Größe der zu trennenden Partikel erfolgen. Da die mobile Phase gleichzeitig Lösungsmittel für die Probe sein muß, richtet sich die Auswahl auch nach der Quellbarkeit des Gels in dem betreffenden Lösungsmittel. So unterscheidet man z. B. hydrophile und lipophile Gele. Die Porengröße kann durch die Art des makromolekularen Gerüsts und dieses durch die Zugabe eines Vernetzers bei der Herstellung variiert werden. Auch die Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflußt die Quellung und damit die Größe der Poren.
Hinsichtlich der Teilchengröße und Gestalt, Gleichmäßigkeit der Säulenpackung

usw. werden ähnliche Forderungen wie bei den anderen chromatographischen Verfahren gestellt. Einen Überblick über die verschiedenartigen Gele, die entsprechenden Porengrößen bzw. Trennbereiche gibt Tabelle 7.3.11 [7.3.40, 7.3.43 bis 7.3.50]. Die angegebenen Ausschlußgrenzen sind bei einer Grundstruktur von der Art der Herstellung abhängig. In der Tabelle sind daher Bereiche aufgeführt, die mit dem Gel der betreffenden Grundstruktur erreicht werden können. Wegen der unterschiedlichen geometrischen Struktur der zu trennenden Substanzen sind diese Angaben der Ausschlußgrenzen noch von der Art der Moleküle (Proteine, Polysaccharide u. a.) abhängig und daher nur als Richtgrößen zu betrachten. Bei der angegebenen Flüssigphase ist jeweils nur der Hauptbestandteil aufgeführt, statt Wasser können z. B. auch wäßrige Lösungen verwendet werden.

Tabelle 7.3.11. Wichtige Geltypen

Geltyp	Ausschlußgrenzen (Molare Massen)	Flüssigphase
Dextrangele (Dextrane vernetzt mit Epichlorhydrin)	$7 \cdot 10^2 \ldots 2 \cdot 10^5$	Wasser
Polyacrylamid	$10^2 \ldots 10^5$	Wasser
Agargel	$5 \cdot 10^5 \ldots 2 \cdot 10^8$	Wasser
Polyethylenoxide	$2 \cdot 10^3 \ldots 10^6$	Wasser
(bzw. Ester)	$1 \cdot 10^3 \ldots 10^9$	Tetrahydrofuran
Dextrangele, alkyliert	$10^2 \ldots 3 \cdot 10^3$	Wasser, Ethanol Chloroform, THF
acetyliert	$3 \cdot 10^4$	Methylenchlorid
Polystyrole	$3 \cdot 10^2 \ldots 10^7$	Diethylbenzen, Tetrahydrofuran, Trichlorbenzen, Toluen
Silicagel	$10^5 \ldots 10^6$	Tetrahydrofuran

RETENTIONSWERTE. Das Gesamtvolumen V_t der Trennstrecke in einer Säule setzt sich zusammen aus dem Volumen zwischen den Gelpartikeln V_o (o: outer volume), dem Volumen an Flüssigphase innerhalb der Gelteilchen V_i und dem Volumen der Gelmatrix V_m:

$$V_t = V_o + V_i + V_m \tag{7.3.26}$$

V_t ist aus den geometrischen Ausmaßen der Trennstrecke leicht bestimmbar. V_o entspricht dem Elutionsvolumen eines Stoffes, dessen Molmasse oberhalb der Ausschlußgrenze des Gels liegt. Für die Gele, bei denen die Porosität durch Quellung entstanden ist, läßt sich V_i mit Hilfe der Gleichung (7.3.27) berechnen, für die anderen Gele (poröses Glas, Silicagele, Molsiebe) ist nur die Summe $V_i + V_m$ bestimmbar:

$$V_i = \frac{S_r d}{\varrho + \varrho S_r}(V_t - V_o) = \frac{a S_r}{\varrho} \tag{7.3.27}$$

a Trockengel in g

S_r Lösungsmittelaufnahmevermögen (g Lösungsmittel/g Trockengel)
d Naßdichte des Gels
ϱ Dichte des Lösungsmittels

Das Elutionsvolumen V_e einer beliebigen Substanz hängt bei einer gegebenen Säulenpackung vom Volumen der Trennstrecke ab. Für einen Stoff, der die Säule ungehindert passieren kann ($r > r_{Poren}$) ist es gleich V_o, für Teilchen, denen alle Poren zugänglich sind, gilt

$$V_e = V_o + V_i \tag{7.3.28}$$

Für Substanzen, die weder frei in den Poren diffundieren können, noch ganz von ihnen ausgeschlossen werden, steht dagegen nur ein Bruchteil von V_i zur Verfügung. Damit ergibt sich

$$V_e = V_o + K_d V_i \tag{7.3.29}$$

K_d ist für ein bestimmtes Gel eine Stoffkonstante, wird dagegen bestimmt durch die Molekülgröße der untersuchten Substanz. Zur Beschreibung von Versuchsergebnissen hat sich K_d auch wegen der Schwierigkeit, V_i zu ermitteln, nicht durchsetzen können.
Besser geeignet ist der sogenannte K_{av}-Wert. Zu seiner Berechnung wird statt V_i das Volumen der Gelphase ($V_g = V_i + V_m$) herangezogen. Mit Gleichung (7.3.26) ergibt sich

$$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o} \tag{7.3.30}$$

K_{av} ist unabhängig von den Ausmaßen der Trennsäule.
Das Auflösungsvermögen chromatographischer Trennungen wird durch die Differenz der K_{av}-Werte und die Ausmaße der Trennstrecke bestimmt, d. h., durch das für die Elution der zu trennenden Substanzen benötigte Volumen. Dies ist stets durch die Differenz von V_t und V_o begrenzt. Nur durch zusätzliche Bindungskräfte kann diese Grenze erweitert werden. Hinsichtlich der mathematischen Behandlung der Trennleistung von Säulen muß auf die einschlägige Literatur [7.3.40, 7.3.43, 7.3.46] verwiesen werden.

7.3.5.2. Anwendungen

Alle Anwendungsmöglichkeiten lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Gelfiltration, d. h. die Trennung sehr großer von sehr kleinen Teilchen [7.3.40],
- Gelchromatographie, Trennung eines Gemisches von Teilchen unterschiedlicher, aber nicht extremer Größe,
- Molmassebestimmung von Polymeren aus chromatographischen Daten [7.3.43].

Sieht man von der Molmassebestimmung ab, so hat der Einsatz von Gelen für die Lösung von Trennproblemen die größten Erfolge bei biochemischen Untersuchungen, z. B. in der Enzymforschung, bei der Strukturaufklärung von Proteinen und bei der Trennung lebender Viren [7.3.40, 7.3.49], sowie in der Chemie synthetischer Hochpolymere [7.3.46]. Die Gelchromatographie wird aber auch erfolgreich eingesetzt zur Lösung von Strukturfragen in der anorganischen Chemie, bei der Trennung von Isopolysäuren bzw. -basen des Phosphors, Molybdäns, Siliciums, Eisens, Rutheniums und Chromiums und der Untersuchung hydratisierter Ionen hinsichtlich Größe und Zusammensetzung [7.3.50].

7.3.6. Gaschromatographie

7.3.6.1. Apparatives

Bild 7.3.9 zeigt den Aufbau einer gaschromatographischen Apparatur. Sie besteht aus folgenden Hauptteilen: dem Trägergasreservoir mit Vorrichtungen zur Konstanthaltung und Messung der Trägergasgeschwindigkeit, dem Dosiersystem, der Trennsäule, dem Thermostaten, dem Detektor, dem Schreiber und gegebenenfalls Einrichtungen zur automatischen Auswertung der Chromatogramme.

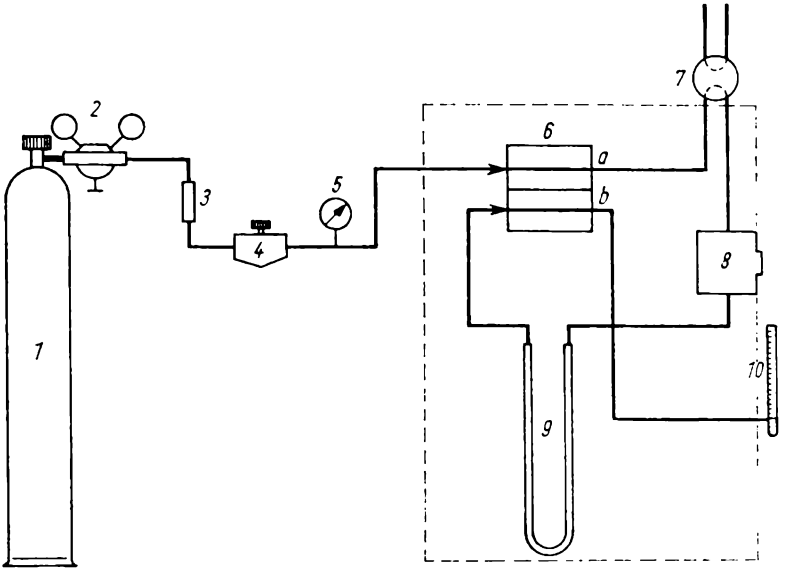


Bild 7.3.9. Schematische Darstellung einer gaschromatographischen Apparatur

1 Druckflasche für Trägergas, 2 Reduzierventil, 3 Trägergas-Reinigung, 4 Membran-Strömungsregler, 5 Manometer, 6 Wärmeleitfähigkeitszelle, a Referenzzweig, b Meßzweig, 7 Gasprobeneinlaß, 8 Flüssig-Dosiersystem, 9 Trennsäule, 10 Seifenblasenfilmmesser

TRÄGERGAS. Als Trägergas finden vorwiegend Wasserstoff, Helium, Stickstoff oder Argon Verwendung. Der vorgesehene Detektortyp hat ausschlaggebenden Einfluß auf die Auswahl des Trägergases. Der Reinheitsgrad soll möglichst groß ($\geqq$99,95%) sein. Unter Umständen ist die Einschaltung einer Reinigungsstufe zur Entfernung von Spuren H_2O, O_2 oder Kohlenwasserstoffen erforderlich.
Die Einstellung der Trägergasgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe von Membranreglern, die im Bereich von 1 bis 100 ml/min auch bei stärkeren Vordruck-Schwankungen eine Konstanz von $\pm 1\%$ gewährleisten. Die Geschwindigkeit mißt man in einfacher Weise mit dem Seifenfilmmeßgerät, indem man die Zeit für das Ausströmen eines vorgegebenen Volumens bestimmt.

DOSIERSYSTEM. Das Einschleusen der Probensubstanz in den Trägergasstrom erfolgt überwiegend mit Hilfe von Injektionsspritzen. Das anzuwendende Dosiervolumen hängt von der Belastbarkeit der Trennsäule ab, die durch eine Reihe von Faktoren bestimmt wird (u. a. durch den Querschnitt der Säule und die k-Werte der Probensubstanzen).
Das Dosiervolumen für gasförmige Stoffe beträgt zwischen 0,5 und 5 ml, im Fall von Spurenanalysen auch bis zu 20 ml. Im Falle flüssiger Proben werden Mikro-Injektionsspritzen mit einem Dosiervolumen von 1 bis 10 Mikrolitern verwendet. Die Injektion erfolgt durch eine am Kopf des Dosiersystems gehalterte, selbstschließende Membran aus Silicongummi hindurch entweder in den Verdampfer (»flash-injection«) oder unmittelbar auf die Säulenpackung (»on column injection«). Die praktisch augenblicklich verlaufende Verdampfung wird durch eine separate Beheizung gewährleistet.

TRENNSÄULE. Gepackte gaschromatographische Säulen bestehen zumeist aus rostfreiem Stahl, seltener aus Cu oder Al. Zur Untersuchung leicht zersetzlicher Verbindungen werden Glassäulen verwendet. Ihre Länge beträgt 1 bis 6 m, ihr Durchmesser 2 bis 4 mm.

THERMOSTAT. Da die Probensubstanzen die Trennsäule in gas- oder dampfförmigem Zustand durchwandern, kommt der Trennsäulentemperatur als Arbeitsvariable eine größere Bedeutung zu als bei den anderen chromatographischen Methoden. Die Einstellung der gewählten Arbeitstemperatur erfolgt in Luftthermostaten. Um die Ausbildung von Temperaturgradienten zu verhindern, wird die Luft im Innern des Thermostaten mit großer Geschwindigkeit umgewälzt. Die maximalen Arbeitstemperaturen liegen bei 350 bis 400 °C, die erforderliche Temperaturkonstanz bei $\pm 0{,}5$ °C.

DETEKTOREN. Hier wird eine Eigenschaft, in der sich Trägergas und Probenkomponente unterscheiden, in ein elektrisches Signal umgewandelt, das den Nachweis und die quantitative Bestimmung der getrennten Probensubstanz ermöglicht. Die Verfügbarkeit einer ganzen Anzahl leistungsfähiger, auf verschiedenen Meßprinzipien

beruhender Detektoren hat die breite Anwendung der Gaschromatographie stark gefördert.

An einen gaschromatographischen Detektor werden eine Reihe von Forderungen gestellt: hohe Nachweisempfindlichkeit, großer Linearitätsbereich zwischen Signal und Konzentration, Anzeige ohne zeitliche Verzögerung (Zeitkonstante < 1 s), stabile, gegen Änderungen der gaschromatographischen Parameter unempfindliche Arbeitsweise sowie einfacher Aufbau und sichere Handhabung. Das effektive Meßvolumen muß sehr gering sein, um die in der Säule erzielten Trenneffekte durch Rückvermischung nicht wieder aufzuheben. Ein Detektor, der allen Forderungen in gleicher Weise entspricht, ist noch nicht gefunden worden. Daraus folgt, daß die Wahl des Detektors unter Berücksichtigung der aus der Aufgabenstellung folgenden Anforderungen erfolgen muß.

Es gibt zwei Gruppen, konzentrations- und mengenstromabhängige Detektoren. Für die Signale R_1 bzw. R_2 dieser Detektoren gilt

$$R_1 = S_1 c \tag{7.3.31}$$

$$R_2 = S_2 m \tag{7.3.32}$$

mit c = Konzentration der Probe in mg/cm³, m = Mengenstrom der Probe in g/s, S_1 (in mV cm³/mg) und S_2 (in A s/g bzw. Coulomb/g) sind substanz- und detektorspezifische Proportionalitätsfaktoren, die als Maß für die Empfindlichkeit (sensitivity) gelten und als Detektor-Response bezeichnet werden.

Ein Detektor wird als »selektiv« bezeichnet, wenn für zwei verschiedene Stoffe i und j $S_{1i} \gg S_{1j}$ bzw. $S_{2i} \gg S_{2j}$ gilt.

Die Nachweisgrenze D kennzeichnet die kleinste, sicher erfaßbare Substanzmenge. Sie ist hier definiert durch die Menge (g/ml oder g/s), die Signale von der dreifachen Höhe des Rauschens (N) hervorruft:

$$D = 3\frac{N}{S} \tag{7.3.33}$$

Der unterschiedliche Response (= Empfindlichkeit) verschiedener Stoffe wird durch stoffspezifische Korrekturfaktoren f_i berücksichtigt. f_i wird durchweg als relative, auf einen Standardstoff bezogene Größe angegeben:

$$f_i = \frac{A_{St}}{W_{St}} \frac{W_i}{A_i} \tag{7.3.34}$$

A_{St}, A_i Peakflächenanteil (Flächen-%), W_{St}, W_i Massenanteil (Masse-%) des Standardstoffs bzw. der Komponente i im Gemisch.

Nachfolgend werden die wichtigsten Detektor-Typen kurz besprochen. Die Wärmeleitfähigkeitszelle sowie der Elektroneneinfang-Detektor sind konzentrationsabhängige Detektoren, der Flammenionisationsdetektor ist mengenstromabhängig. Tabelle 7.3.12 enthält einige Arbeitsparameter [7.3.51].

Tabelle 7.3.12. Arbeitsparameter einiger gaschromatographischer Detektoren

Detektor	Arbeitsbedingungen	Empfindlichkeit	Rauschen	Nachweisgrenze	Linearbereich
Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle	Heizstrom 250 mA; 20 ml/min He	$10^4 \frac{\text{mV ml}}{\text{mg}}$	0,01 mV	$2 \cdot 10^{-6}$ mg/ml	10^5
Flammionisationsdetektor	Polarisationsspannung 300 V 20 ml/min H_2 20 ml/min N_2 300 ml/min Luft	0,01 C/g	10^{-14} A	$2 \cdot 10^{-12}$ g/s	10^7
Elektroneneinfang-Detektor[1])	Strahlenquelle: ^3H Polarisationsspannung 50 V 35 ml/min N_2	$8 \cdot 10^2 \frac{\text{A ml}}{\text{g}}$	$8 \cdot 10^{-12}$ A	$2 \cdot 10^{-14}$ g/ml	$5 \cdot 10^2$
Alkali-Flammenionisationsdetektor[2])	37 ml/min H_2 20 ml/min N_2 220 ml/min Luft	20 C/g	$3 \cdot 10^{-14}$ A	$3 \cdot 10^{-15}$ g/s[3])	10^3

[1]) Selektivitätsfaktor 10^7 (gegenüber Kohlenwasserstoffen)
[2]) Selektivitätsfaktor $1{,}5 \cdot 10^4$ (gegenüber Kohlenwasserstoffen)
[3]) gegenüber P-Verbindungen

WÄRMELEITFÄHIGKEITSMESSZELLE (Bild 7.3.10). Sie besteht aus einem Metallblock mit vier zylindrischen Bohrungen, von denen zwei von reinem Trägergas, zwei von dem aus der Trennsäule kommenden Meßgas durchströmt werden. In den Bohrungen sind axial elektrisch beheizte Widerstandsdrähte angebracht, die einen großen Temperaturkoeffizienten des Widerstands aufweisen (z. B. Pt, Ni, Pt–Ir, W–Re). Bei konstanten äußeren Bedingungen ist die Wärmeleitung von den heißen Drähten zur kälteren Kammerwand und damit die Widerstandsänderung des Drahtes nur von der Art des durchströmenden Gases abhängig. Die Messung der Wärmleitfähigkeit erfolgt nach der Differentialmethode. Je zwei Elemente bilden einen Zweig einer WHEATSTONE-Brücke. Die beim Passieren einer Komponente auftretende Verstimmungsspannung der Brücke wird von dem als Nullinstrument geschalteten Registriergerät aufgezeichnet. Die Vorteile der Wärmeleitfähigkeitszelle liegen einmal in ihrer Einfachheit, zum anderen in ihrer Unspezifität, d. h., man erhält Meßsignale für jeden Stoff, der eine vom Trägergas verschiedene Wärmeleitfähigkeit besitzt. Nachteilig ist ihr relativ geringes Nachweisvermögen. Wasserstoff und Helium, die die größte Wärmeleitfähigkeit besitzen, sind als Trägergase besonders geeignet.

FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR (FID). Hohes Nachweisvermögen läßt sich erzielen, wenn man das Meßgas aus der Trennsäule unter Bedingungen ionisiert, die zur Bildung von Ladungsträgern aus der Probesubstanz führen, das Trägergas jedoch unverändert lassen. Man erreicht dies durch Verwendung verschiedener Ionisations-

quellen (H_2-Flamme, radioaktive Präparate, Gasentladung) in Verbindung mit geeigneten Trägergasen. Bild 7.3.10 zeigt das Schema eines FID. In einer Quarzdüse brennt eine H_2-Diffusionsflamme, die selbst nur einen geringen elektrischen Grundstrom aufweist. Gelangen mit dem Trägergas (N_2 oder Ar) organische Verbindungen

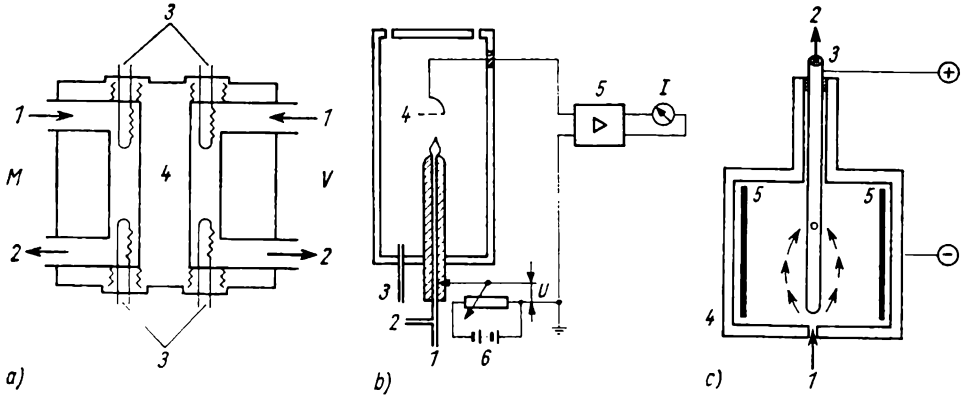


Bild 7.3.10. Gaschromatographische Detektoren
a) Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle
M Meßzweig, V Vergleichszweig, 1 Trägergaseingang, 2 Trägergasausgang, 3 Hitzdrähte, 4 Metallblock
b) Flammenionisationsdetektor (FID)
1 Trägergas (von der Säule), 2 Wasserstoff, 3 Luft, 4 Elektrode, 5 Verstärker, 6 Spannungsquelle
c) Elektroneneinfang-Detektor (ECD)
1 Trägergaseingang, 2 Trägergasausgang, 3 Anode, 4 Metallgehäuse, 5 radioaktives Präparat

mit einem hohen Gehalt an C—H-Bindungen in die Flamme, so erfolgt aufgrund von Chemiionisationsvorgängen

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^- \qquad (7.3.35)$$

ein starker Anstieg von Ladungsträgern. Ihre Sammlung und Ableitung erfolgt mit Hilfe zweier Elektroden, an denen ein Potential von 150 bis 300 V liegt. Gewöhnlich dient die Düse als eine der beiden Elektroden. Der gebildete Ionisationsstrom liegt in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-12} A. Er wird vor der Registrierung mit Hilfe hochohmiger Verstärker verstärkt.

Zur Erzielung eines hohen Nachweisvermögens müssen die verwendeten Gase, das Trägergas, der Wasserstoff sowie die Verbrennungsluft, sehr rein sein und auf ein optimales Verhältnis einreguliert werden. Im allgemeinen ist $F_{H_2}/F_{Trägergas} \approx 1$, $F_{Luft}/F_{H_2} \approx 10$. Nachteilig ist, daß der FID gegenüber Edelgasen, O_2, N_2, H_2, CO, CO_2, COS, Halogenen, Schwefel- und Stickoxiden sowie Verbindungen wie HCN, HCHO, HCOOH keinen Response zeigt.

Modifiziert man den Flammenionisationsdetektor derart, daß die Flamme aus einer Alkalisalz, vornehmlich CsBr oder Rb_2SO_4, enthaltenen »Salzspitze« brennt, so erhält der »Alkali-Flammionisationsdetektor« eine hohe Selektivität für phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen. Die Ursachen für diesen Effekt sind noch nicht eindeutig geklärt.

ELEKTRONENEINFANG- (ELECTRON CAPTURE-) DETEKTOR (ECD). Der Detektor stellt eine Ionisationskammer dar (Bild 7.3.10), in der mit Hilfe eines radioaktiven Präparates, zumeist ^3H oder ^{63}Ni, das Trägergas, hier N_2 oder ein Gemisch aus Ar und 10% CH_4, ionisiert wird, so daß sich ein konstanter Grundstrom der Größenordnung 10^{-8} A ausbildet. Die Wanderungsgeschwindigkeit der gebildeten Elektronen ist um den Faktor 10^3 größer als die der positiven Ionen, so daß Verluste an Ladungsträgern infolge Rekombination nur sehr gering sind. Gelangen elektronegative Verbindungen in den Detektor, so können diese unter Bildung negativer Ionen Elektronen anlagern. Durch Rekombination der langsamer wandernden negativen Ionen mit den im Trägergas vorhandenen positiven Ionen kommt es zu einer Verringerung des Grundstromes, die den eigentlichen Meßeffekt ausmacht. Der ECD gehört zur Gruppe der selektiven Detektoren. Halogenverbindungen, Stoffe mit konjugierten Carbonylgruppen, Nitrile, Nitrate, metallorganische Verbindungen lassen sich im Picogrammbereich nachweisen, wogegen andere Verbindungstypen keinen Response zeigen.

7.3.6.2. Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung eines Chromatogramms umfaßt zwei Schritte: die Ausmessung des Detektorsignals für die einzelnen Gemischbestandteile sowie die Berechnung der Konzentrationen aus den Signalgrößen.
Als Signalgrößen können sowohl Peakhöhe wie Peakfläche der Auswertung zugrunde gelegt werden. Beide Größen sind sehr empfindlich gegenüber Schwankungen der Arbeitsparameter (Temperatur, Trägergasgeschwindigkeit, Druck usw.), die daher sorgfältig konstant gehalten werden müssen. Die Auswertung über die Peakhöhe erfolgt im allgemeinen bei der Gasanalyse, der Prozeß-Gaschromatographie sowie bei Peaks von Spurenkomponenten. Die Auswertung über die Messung der Peakfläche (A) ist allgemeiner anwendbar. Sie läßt sich mathematisch als Zeitintegral des Detektor-Response auffassen

$$A = \int_{t_1}^{t_2} R \, dt \tag{7.3.36}$$

der nach Gleichung (7.3.31) und (7.3.32) in Beziehung zur Konzentration oder zum Mengenstrom steht.
Manuell läßt sich die Peakfläche durch Ausplanimetrieren mit einem Polar-

planimeter bestimmen oder durch Anwendung einer der beiden Näherungsgleichungen berechnen

$$A = hb_{1/2} \tag{7.3.37}$$

$$A = ht_{dr} \tag{7.3.38}$$

wobei h die Peakhöhe, $b_{1/2}$ die Peakbreite in halber Höhe und t_{dr} die Gesamtretentionszeit sind. Der Zeitaufwand dieser Verfahren ist relativ groß, die Reproduzierbarkeit liegt bei ± 2 bis 5% (rel.).
In zunehmenden Maße erfolgt die Messung der Peakflächen mit Hilfe elektronischer Integratoren oder durch on line-Kopplung mit geeigneten Kleinrechnern (Abschn. 8.). Die Reproduzierbarkeit liegt bei $\pm 0{,}5$ bis 1%.
Die Mehrzahl der Chromatogramme wird nach der »100%-Methode« ausgewertet:

$$X_i \text{ in Masse-\%} = \frac{f_i A_i}{\sum_{i=1}^{n} f_i A_i} 100 \tag{7.3.39}$$

wobei A die Flächenwerte, f die stoffspezifischen Korrekturfaktoren [Gl. (7.3.34)] darstellen. In Gemischen chemisch ähnlicher Stoffe sind die auftretenden Korrekturfaktoren oft nicht sehr von Eins verschieden.
In bestimmten Fällen ist es zweckmäßig, der Probe einen »inneren Standard« in bekannter Konzentration zuzusetzen. Fläche A_{St} und Masse-% W_{St} des Standards sind dann die Bezugsgrößen für die Auswertung der Mischungskomponenten:

$$X_i \text{ in Masse-\%} = \frac{A_i W_{St}}{A_{St}} 100 \tag{7.3.40}$$

Diese Arbeitsweise wendet man besonders zur Bestimmung sehr geringer Gehalte an [7.3.57], siehe auch S. 578/579.

7.3.6.3. Rententionsparameter

Das Trägergas strömt durch die Apparatur mit einer konstanten Volumengeschwindigkeit. Die Skala der Zeitachse kann daher in eine für praktische Betrachtungen geeignetere Volumenachse umgerechnet werden. Die Projektion des Peakmaximums auf die Zeit- bzw. Volumenachse bestimmt die Gesamtretentionszeit t_{dr} bzw. das Gesamtretentionsvolumen V_{dr} des betreffenden Stoffes. Stoffe, die nicht von der stationären Phase zurückgehalten werden, wie z. B. Luft im Falle der GLC, werden benutzt, um die Totzeit t_d bzw. das Totvolumen V_d der Apparatur zu charakterisieren. Die totzeitkorrigierten Größen t_r bzw. V_r, die die Aufenthaltsdauer der Probensubstanz in der stationären Phase charakterisieren, sind dann durch die Gleichungen

$$t_r = t_{dr} - t_d \quad \text{bzw.} \tag{7.3.41}$$

$$V_r = V_{dr} - V_d = F_T(t_{dr} - t_d) \tag{7.3.42}$$

bestimmt. F_T ist der bei der Temperatur der Trennsäule (T_T) vorliegende Gasmengenstrom. Bei Verwendung eines Seifenblasenströmungsmessers am Ausgang des Gerätes gilt für F_T

$$F_T = F_m T_T (1 - p_w/p_m)/T_m \tag{7.3.43}$$

wobei F_m der bei der Temperatur T_m gemessene Gasmengenstrom und p_w der dieser Temperatur entsprechende Wasserdampfdruck sind. Der nach Gleichung (7.3.41) erhaltene V_r-Wert stellt jedoch noch keine allgemeingültige gaschromatographische Kenngröße dar, da er noch die Einflüsse verschiedener experimenteller Parameter (Druckabfall und Temperatur der Trennsäule, Masse der angewandten stationären Phase) enthält. Eliminierung des Druckabfalls ergibt das Netto-Retentionsvolumen

$$V_N = jV_r \tag{7.3.44}$$

Wird weiter auch die Masse der angewandten stationären Phase eliminiert und auf 273 K normiert, so erhält man das spezifische Retentionsvolumen V_g in cm^3/g:

$$V_g = \frac{jV_r}{W}\frac{273}{T_T} = \frac{V_N}{W}\frac{273}{T_T} = \frac{K}{\varrho}\frac{273}{T} \tag{7.3.45}$$

Dabei bedeuten W und ϱ die Masse der angewandten stationären Phase bzw. ihre Dichte bei T in K und j den Korrekturfaktor für den Druckabfall

$$j = \frac{3}{2}\frac{(p_v/p_m)^2 - 1}{(p_v/p_m)^3 - 1} \tag{7.3.46}$$

p_v und p_m sind der am Eingang bzw. Ausgang der Säule herrschende Druck. V_g stellt eine absolute gaschromatographische Kenngröße dar. Da die Bestimmung nach Gleichung (7.3.44) einen gewissen Aufwand erfordert und die von verschiedenen Bearbeitern erhaltenen Werte oft nur mäßige Übereinstimmung zeigen, verwendet man zur Kennzeichnung besser relative Größen wie die relative Retention (Abschn. 7.3.3.):

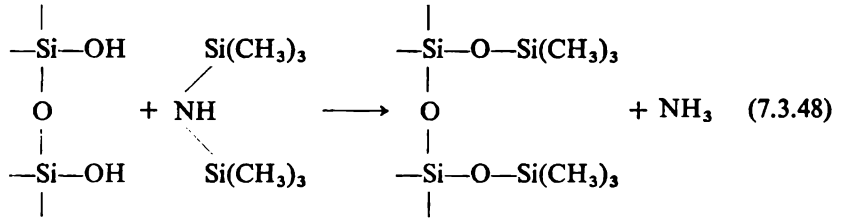
$$\alpha = \frac{t_{r_i}}{t_{r_{St}}} = \frac{V_{N_i}}{V_{N_{St}}} = \frac{V_{g_i}}{V_{g_{St}}} = \frac{K_i}{K_{St}} \tag{7.3.47}$$

oder den Retentionsindex I^{RX} [Gl. (7.3.23)]. Die Indizes i und St entsprechen der zu charakterisierenden Komponente bzw. dem gewählten Standardstoff.

7.3.6.4. Die stationäre Phase

ADSORBENTIEN FÜR DIE GAS-ADSORPTIONSCHROMATOGRAPHIE (GSC). Die verwendeten Adsorbentien werden nach KISELEV [7.3.52] in 3 Typen eingeteilt, die in Tabelle 7.3.13 näher charakterisiert sind. Die GSC wird in überwiegendem Maße zur Untersuchung gasförmiger Stoffe eingesetzt.

Als Folge energetisch inhomogener Oberflächen sowie nichtlinearer Adsorptionsisothermen resultieren unsymmetrische Peaks (»tailing«). Es ist dann eine geeignete Vorbehandlung des Trägermaterials durch Erhitzen, Sintern, Zusatz von Desaktivatoren oder Modifizierung durch chemische Reaktion erforderlich. Durch vollständige Silanierung, z. B. mit Hexamethyldisilazan, kann man die Protonen der —SiOH-Gruppe durch unpolare —$Si(CH_3)_3$-Gruppen



(7.3.48)

ersetzen und, sofern die Reaktion vollständig verläuft, den Typ des Adsorbens hierdurch verändern.

Tabelle 7.3.13. Adsorbentien für die Gas-Adsorptionschromatographie

Typ	Charakteristik	Beispiel
I	unspezifische Adsorbentien, die weder Ionen, funktionelle Gruppen noch π-Bindungen in der Oberfläche besitzen	A-Kohle (ohne Aktivator-Gehalt), graphitierter thermischer Ruß, Teflon
II	spezifische Adsorbentien mit positiven Oberflächenladungen (Protonen, Kationen)	hydroxyliertes Kieselgel, Aluminiumoxid, Zeolithe
III	spezifische Adsorbentien mit negativen Oberflächenladungen (CN-, >CO-, -O-, Phenylgruppen)	Polystyrole

TRÄGERMATERIAL. Zur Gewährleistung hoher Trennwirksamkeit muß das Trägermaterial für GLC-Säulen folgende Eigenschaften aufweisen: 1. mechanische Stabilität, insbesondere Vermeidung der Bildung von Abrieb, der zu Bereichen ungleicher Packungsdichte führt; 2. Teilchen mit regulärer, möglichst kugelförmiger Gestalt zur Verringerung des Druckabfalls; 3. nahezu identische Teilchendurchmesser (enge Siebfraktionen); 4. offene und gleichförmige Porenstruktur; 5. gute Benetzbarkeit durch die flüssige Phase; 6. inerte Oberfläche auch gegenüber polaren Substanzen. Nach ihrer Struktur kann man die z. Z. verwendeten Trägermaterialien in 3 Gruppen unterteilen: poröse Träger, Träger mit undurchdringlichem Kern sowie Träger mit kontrollierter Porosität. Poröse Trägermaterialien werden am häufigsten verwendet. Es handelt sich zumeist um Kieselgur (Diatomeenerde), die in verschiedener Weise aufbereitet wird. Handelsnamen sind Chromosorb, Celite, Chromaton u. a. Die spezifische Oberfläche liegt im Bereich von 0,5 bis 3 m^2/g, die optimale Porengröße etwa zwischen 0,5 und 1,5 μm. Häufig verwendete Siebfraktionen liegen in den Grenzen 0,20 bis 0,25 mm bzw. 0,25 bis 0,315 mm. Die Belegung mit Flüssigphase

Tabelle 7.3.14. Stationäre Phasen für gaschromatographische Untersuchungen

Flüssigphase	Träger-material	Korngröße	Vor-behandlung	Belegung % Flüssig-phase	Tem-peratur in °C	Anwendung
Squalan	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		10	25 ... 120	Kohlenwasserstoffe
Apiezon L	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		10	250	hochsiedende Stoffe
Apiezon L	Chromosorb W	80 ... 100 mesh[1])	AW DCMS[2])	4	250	Barbiturate
Silicongummi SE 30	Chromosorb W	80 ... 100 mesh	AW DCMS	5	300	Pesticide
Silicongummi SE 30	Glasperlen	0,1 ... 0,2 mm		0,05	300	hochsiedende Stoffe
Nitrilsiliconöl XE 60	Chromosorb G	80 ... 100 mesh	AW DCMC	2,5	230	Steroide
Diisodecylphthalat	Chromosorb P	80 ... 100 mesh		15	50 ... 170	Phenole, Schwefel- und Halogenverbindungen, Ester, Kohlenwasserstoffe
Trikresylphosphat	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		10	150	Halogenkohlenwasserstoffe
Polypropylenglycol	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		15	180	Alkohole, Ester, Ketone
Carbowax 20 M	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		3	200	Phenole, Ester
Carbowax 20 M + KOH	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		8 + 2	200	Amine, basische Stoffe
Oxydwachs A + H_3PO_4	Polystyrolgel (Porapak Q)	80 ... 100 mesh		5 + 5	180	Carbonsäuren
Polyethylenglycol 1500	Teflon	0,2 ... 0,8 mm		10	50 ... 140	Wasser, Ammoniak
Diethylenglycoladipat	Chromosorb W	80 ... 100 mesh		15	50 ... 180	etherische Öle
Diethylenglycolsuccinat	Chromosorb W	80 ... 100 mesh	HMDS[3])	20	30 ... 190	Fettsäuremethylester
Bernsteinsäurediethylester	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		15	25	gasförmige Kohlenwasserstoffe
Ethylenglycol- bis (propionitril)ether	Porolith	0,2 ... 0,25 mm		10	100	Nitrile, Aromaten, polare Stoffe

[1]) mesh (USA) = Zahl der Maschen je Linearzoll
Näherungsweise gilt 16/mesh = mm
[2]) Säure-gewaschen, mit Dimethyldiochlorsilan silaniert
[3]) mit Hexamethyldisilazan silaniert

kann bis 30 Masse-% betragen, liegt jedoch meist zwischen 3 und 10 Masse-%. Die Analyse polarer Stoffe kann eine spezielle Vorbehandlung wie oben beschrieben erfordern.
Als Träger mit undurchdringlichem Kern finden Mikroglasperlen Verwendung. Die Beladung mit maximal 0,5% Flüssigphase setzt die Belastbarkeit herab. Die in der LLC verwendeten Träger mit kontrollierter Porosität finden auch in der GLC Anwendung.

DIE FLÜSSIGE STATIONÄRE PHASE. Die in der GLC eingesetzten Flüssigphasen müssen verschiedenen Anforderungen genügen. Ihr Eigendampfdruck darf bei der Arbeitstemperatur nicht mehr als 13 Pa betragen, um ein Abtragen durch das Trägergas und eine Beeinträchtigung der Arbeitsweise des Detektors zu verhindern. Ihre Viskosität soll möglichst gering sein, um die zum Stoffaustausch führenden Diffusionsvorgänge nicht zu verlangsamen. Zur Trägersubstanz soll sie sich physikalisch so verhalten, daß auf ihr ein gleichmäßiger, fest haftender Film mit beständiger Struktur entsteht. Schließlich sollen ihre Trenneigenschaften optimal sein. In der Literatur sind weit über 200 Flüssigphasen aufgeführt, die zur Lösung der verschiedensten Trennaufgaben Verwendung finden. Ihre zweckmäßige Auswahl erfolgt weitgehend empirisch unter Heranziehung der im Abschnitt 7.3.1.3. diskutierten ΔI-Werte typischer Testsubstanzen. Zur Herstellung der Säulenpackung wird das Trägermaterial in einer Lösung suspendiert, die die Flüssigphase in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel enthält. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt die Flüssigphase als Film auf dem Trägerkorn. Die so erhaltene Packung wird in die Trennsäule »eingerüttelt«, damit eine stabile und gleichmäßige Packung entsteht. Tabelle 7.3.14 zeigt einige für bestimmte Trennprobleme häufig verwendete Säulenpackungen [7.3.56].

7.3.6.5. Qualitative Analyse

Die Identifizierung unbekannter Peaks kann zunächst mit Hilfe des Peakvergleichs von Testsubstanzen versucht werden. Auf Identität des Retentionsverhaltens prüft man an mindestens zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität.
In anderen Fällen kann die Identifizierung durch Auskondensieren der gaschromatographisch getrennten Peaks und anschließende Untersuchung mit Hilfe einer strukturerkennenden Methode erfolgen. Von großer Leistungsfähigkeit ist die Direktkopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie [7.3.53].
Gaschromatographische Retentionsmessungen allein liefern die gleiche Information wie die Messung anderer physikalischer Konstanten (F_D, n_D usw.). Weitergehende Hinweise kann man erhalten, wenn die funktionelle Gruppe der fraglichen Verbindung bekannt ist und experimentelle Daten über den Zusammenhang zwischen Struktur und Retentionsverhalten vorliegen. So besteht für Glieder homologer Reihen Linearität zwischen logarithmischer Retention R ($R = t_r$, V_N, V_g, K) und der C-

Zahl n:

$$\lg R = a + bn \tag{7.3.49}$$

a, b Konstante

Der zur gaschromatographischen Charakterisierung verwendete Retentionsindex kann als additive, aus Strukturinkrementen zusammengesetzte Funktion betrachtet werden, mit deren Hilfe ebenfalls Identifizierungshinweise gewonnen werden können [7.3.9].

7.3.6.6. Arbeitstechniken

TEMPERATURPROGRAMMIERUNG. Zwischen spezifischem Retentionsvolumen V_g und der Säulentemperatur T besteht der Zusammenhang

$$\lg V_g = \frac{\Delta H_L}{4{,}57T} + \text{const.} \tag{7.3.50}$$

ΔH_L ist die differentielle molare Verdampfungsenthalpie der betrachteten Substanz aus der Lösung. Mit steigender Temperatur verringert sich V_g und damit die Analysendauer. Die kontinuierliche Temperaturerhöhung während der Analyse wird erreicht, indem das die Thermostatentemperatur regulierende Potentiometer durch einen Synchronmotor gesteuert wird. Die üblichen Heizraten liegen im Bereich von

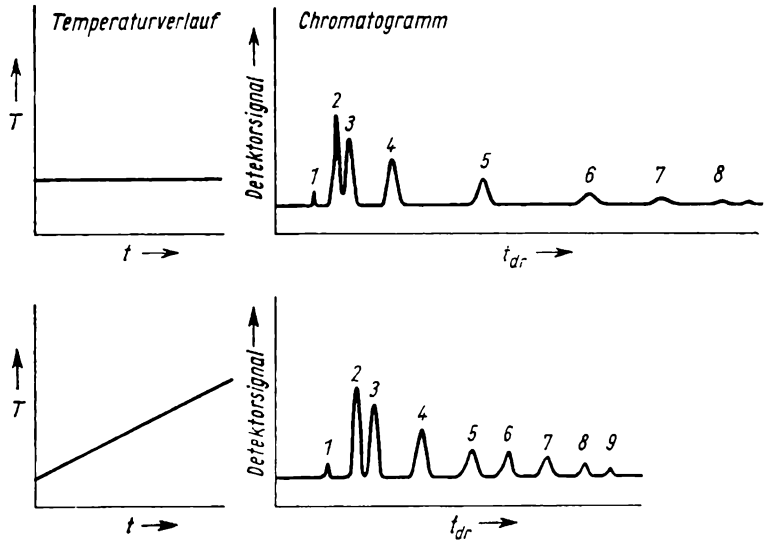


Bild 7.3.11. Schematischer Vergleich eines isothermen (oben) und temperaturprogrammierten Chromatogramms

0,5 bis 40 K/min. Die Temperaturprogrammierung wird vorteilhaft zur Analyse von Gemischen angewandt, deren Komponenten ein breites Siede- bzw. Elutionsintervall besitzen. Die Wahl der Arbeitsbedingungen (isotherme Starttemperatur, Startzeit des Temperaturprogramms, Heizrate) erfolgt so, daß die niedrigsiedenden Anteile mit optimaler Auflösung, die höhersiedenden in möglichst kurzer Zeit eluiert werden. Bild 7.3.11 verdeutlicht das Prinzip der Temperaturprogrammierung und die im Vergleich zur isothermen Arbeitsweise resultierenden Vorteile.

DRUCK- BZW. STRÖMUNGSPROGRAMMIERUNG. Mit Hilfe der graduellen Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit während der Analyse läßt sich ein ähnlicher Effekt wie bei der Temperaturprogrammierung erzielen. Die thermische Belastung der Flüssigphase ist wesentlich geringer. Durch Kombination beider Arbeitstechniken lassen sich in vielen Fällen optimale Ergebnisse erzielen. Besonders Kapillarsäulen sind für das Arbeiten mit Druck- bzw. Strömungsprogrammierung gut geeignet.

SÄULENKOMBINATIONEN. Die Gaschromatographie bietet die Möglichkeit, komplizierte Trennprobleme durch Kombination zweier (oder mehrerer) Trennsäulen zu lösen, wobei der Trägergasfluß durch die Säulen mit Hilfe spezieller Mehrfachweg-Ventile zweckentsprechend geschaltet werden kann. Mit Hilfe der sogenannten Rückspülung kann z. B. der hochsiedende Anteil einer Probe eliminiert werden, indem nach Durchgang des leichtflüchtigen Anteils in der Vorsäule die Flußrichtung des Trägergases umgekehrt wird.

REAKTIONS-GASCHROMATOGRAPHIE. Von Reaktions-Gaschromatographie spricht man dann, wenn der eigentlichen Trennsäule ein Reaktor bzw. eine Reaktionssäule vorgeschaltet ist, auf der die Probe in solche Reaktionsprodukte überführt wird, die die gaschromatographische Untersuchung erleichtern oder überhaupt erst ermöglichen. Bei der Pyrolyse-Gaschromatographie werden hochmolekulare Verbindungen in einem speziellen Pyrolysator pyrolysiert und die Pyrolyseprodukte untersucht. Auf diese Weise lassen sich z. B. Angaben über den Verzweigungsgrad linearer Hochpolymerer gewinnen [7.3.53].
Olefingemische werden in einem Hydrierreaktor zu den entsprechenden Paraffinen hydriert, wodurch die Gemischzusammensetzung vereinfacht und ein Überblick über die vorliegenden C-Skelettstrukturen erhalten wird.
Durch bestimmte »Subtraktions-Säulen« (z. B. Molekularsieb 5 A für n-Paraffine, Borsäure für prim. Alkohole) können bestimmte Bestandteile aus der Probe entfernt werden, wodurch die Trennung der Restbestandteile erleichtert oder die subtrahierten Bestandteile identifiziert werden können [7.3.53].
In anderen Fällen ist es zweckmäßig, die Probe oder einzelne Bestandteile vor der Analyse in geeignete Derivate zu überführen (»Proben-Chemie«). So werden hochsiedende Stoffe mit OH- oder NH-Gruppen mit Hilfe geeigneter Reagenzien in Silylether überführt, deren Siedepunkte wesentlich niedriger liegen. Durch Überführung in Halogenderivate kann der Response bestimmter Verbindungen gegenüber

dem ECD wesentlich vergrößert werden, wodurch die Analyse von Spurenkonzentrationen ermöglicht wird.

KAPILLARSÄULEN. Neben den gepackten Säulen, die mit etwa 80% die Mehrzahl der gaschromatographischen Säulen ausmachen, stellen die Kapillarsäulen einen zweiten wichtigen Säulentyp dar [7.3.54, 7.3.55]. Sie bestehen vorzugsweise aus Glas oder rostfreiem Stahl. Ihr Innendurchmesser liegt im Bereich von 0,2 bis 0,5 mm, die Länge kann bis zu 300 m betragen. Die Flüssigphase befindet sich als sehr dünner Film an der Innenwand der Kapillare. Das Aufgeben der zulässigen geringen Probemengen erfolgt durch Unterteilung des primär dosierten Volumens im Verhältnis 1 : 200 bis 1 : 500 in einem speziellen Teiler-(split-) System. Als Detektor kommt praktisch nur der FID in Frage. Die Verbindung der Kapillarsäule zum Dosiersystem und zum Detektor muß praktisch totvolumenfrei sein. Tabelle 7.3.15 zeigt den Vergleich der Parameter von gepackten Säulen und Kapillarsäulen. Das wesentliche Merkmal der letzteren ist nicht die kapillare Dimension, sondern die »Offenheit« der Röhren. Der mit beiden Säulentypen erreichbare minimale h-Wert [Gl. (7.3.10)] ist etwa gleichgroß. Infolge der größeren Permeabilität ist es sehr leicht möglich, lange Kapillarsäulen mit Bodenzahlen von 10^4 bis 10^5 zu betreiben, die zur Analyse von Vielstoffgemischen, insbesondere Kohlenwasserstoffen, sehr gut geeignet sind. Der zur Durchführung gaschromatographischer Analysen günstigste Wert des Kapazitätsverhältnisses k [Gl. (7.3.14)] liegt bei 1 bis 3. Das bei Kapillarsäulen größere Phasenverhältnis β führt dazu, daß dieser Bereich bei höheren K-Werten als bei gepackten Säulen, d. h. bereits bei niedrigerer Arbeitstemperatur erreicht wird. Gepackte Säulen und Kapillarsäulen sind die beiden Extreme der möglichen gaschromatographischen Säulentypen. Dazwischen gibt es einige Übergangstypen, z. B. gepackte Kapillarsäulen, die durch Zwischenwerte von k und β gekennzeichnet sind.

Tabelle 7.3.15. Vergleich einiger Parameter von gepackten Säulen und Kapillarsäulen [7.3.55]

	gepackte Säulen	Kapillarsäulen
Säulenlänge	bis 10 m	bis 300 m
Durchmesser	2 ... 6 mm	0,2 ... 0,5 mm
Masse Flüssigphase in der Säule	g	mg
Filmdicke	–	0,2 ... 2 µm
Probemenge, g	10^{-3}	10^{-6}
Permeabilität ($cm^2 \cdot 10^7$)	9,54[1])	195[2])
h, mm		$0{,}5d$ bis $3{,}0d$[3])
Phasenverhältnis β	5 ... 50	200 ... 2000
Kapazitätsverhältnis k	2 ... 200	0,2 ... 2,0

[1]) Korngröße 0,35 ... 42 mm
[2]) Kapillardurchmesser 0,25 mm
[3]) d = Durchmesser des Trägerkorns bzw. der Kapillare

7.4. Ionenaustausch

Bereits vor über 125 Jahren berichteten THOMPSON und WAY von der Fähigkeit des Ackerbodens, Ionen auszutauschen. Aber erst die Gewinnung synthetischer Ionenaustauscher durch GANS im Jahre 1905 und vor allem die durch ADAMS und HOLMES [7.4.1] 1935 gemachte Entdeckung, daß Kunststoffe ebenfalls in der Lage sind, Ionen auszutauschen, führte zu einer sprunghaften Entwicklung von Ionenaustauschern und zur theoretischen Durchdringung dieses Arbeitsgebietes.

7.4.1. Struktur und Wirkungsweise von Ionenaustauschern

Als Ionenaustauscher bezeichnet man hochmolekulare Polyelektrolyte verschiedenster Struktur und Zusammensetzung. Jeder Austauscher besteht aus einer Matrix, einer wasserunlöslichen quellbaren Grundsubstanz mit Raumnetzstruktur und den austauschaktiven Ankergruppen. An den Ankergruppen, die auch Festionen genannt werden, sitzen heteropolar gebundene austauschbare Gegenionen. Nach dem Charakter der Ankergruppen (sauer oder basisch) unterscheidet man Kationen- und Anionenaustauscher. Amphotere Austauscher besitzen saure und basische Eigenschaften. Bei der Bezeichnung eines Austauschers gibt man im allgemeinen an, welches Gegenion er enthält (z. B. H^+-Form, Cl^--Form).
Das Ionenaustauschgleichgewicht kann man mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben. Für die Austauschreaktion der Ionen A und B [7.4.1] gilt demnach

$$n\bar{A} + zB = nA + z\bar{B} \tag{7.4.1}$$

$$K = \frac{f_A^n c_A^n f_{\bar{B}}^z c_{\bar{B}}^z}{f_{\bar{A}}^n c_{\bar{A}}^n f_B^z c_B^z} \tag{7.4.2}$$

Überstrichene Größen bedeuten in der Austauscherphase befindliche Ionen. Da selbst bei verdünnten Elektrolyten in der Austauscherphase erhebliche Ionenstärken auftreten, die das Ermitteln des Aktivitätskoeffizienten nicht erlauben, besitzt Gleichung (7.4.2) nur eine geringe praktische Bedeutung.
Werden die Aktivitätskoeffizienten nicht beachtet, so erhält man eine scheinbare Gleichgewichtskonstante K_c, die außer von der Temperatur, den Eigenschaften des Austauschers, der Größe der Ionenpotentiale der auszutauschenden Ionen, noch von der Ionenkonzentration abhängig ist:

$$K_c = \frac{c_A^n c_{\bar{B}}^z}{c_{\bar{A}}^n c_B^z} \tag{7.4.3}$$

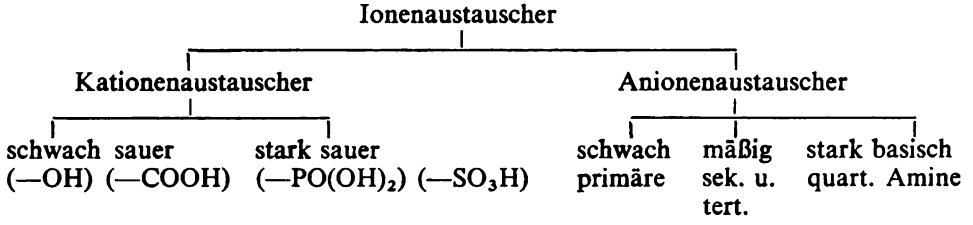
7.4.2. Austauschertypen

ANORGANISCHE AUSTAUSCHER. Die natürlich vorkommenden Kationenaustauscher sind Silicate (z. B. Zeolithe), in deren Gitter ein Teil der Si-Atome des SiO_2-

Gitters durch Al-Atome ersetzt ist. Jedes eingebaute Al-Atom bedingt eine zusätzliche negative Ladung des Gitter-Anions, die durch Kationen kompensiert wird. Glaukonite, Bentonite und Tonmineralien sind weitere Vertreter dieser Gruppe. Als Anionenaustauscher kann Apatit Verwendung finden. Mineralische Austauscher haben heute keine Bedeutung mehr. Da die anorganischen Ionenaustauscher in einigen wichtigen Eigenschaften, wie Strahlenresistenz, Wärmebeständigkeit, Selektivität bei speziellen, aber analytisch besonders interessanten Trennproblemen den Kunstharztauschern überlegen sind, wurde eine Vielzahl künstlich hergestellter Stoffe auf ihre Verwendbarkeit als Austauschmaterial untersucht.
Besonders die sogenannten »unlöslichen Salze«, wie Phosphate, Molybdate und Wolframate des Chromiums, Zirconiums, Zinns und anderer Elemente, werden für spezielle Trennungen, z. B. von Alkalimetallen, Erdalkalien sowie von radioaktiven Materialien eingesetzt [7.4.2].
Auch Heteropolysäuren [7.4.3] und Hexacyanoferrate [7.4.4] finden wegen ihrer hohen Selektivität gegenüber bestimmten Elementen (Rb, Cs) Verwendung.

ORGANISCHE AUSTAUSCHER. Viele Substanzen, wie Kohle, Teer, Baumwolle, Cellulose und Dextran, zeigen schwache Ionenaustauscheigenschaften [7.4.5]. Durch chemische Behandlung (z. B. oxydative Einwirkung starker Säuren) können diese Eigenschaften verstärkt werden. Dabei bilden sich neue austauschaktive Gruppen (—SO_3H, —OH). Die Anwendung organischer Austauscher ist wegen deren pH-Empfindlichkeit, geringen Kapazität und chemischen Widerstandsfähigkeit begrenzt. Cellulose und Dextran-Ionenaustauscher werden zur Trennung und Reinigung von Proteinen, Polysacchariden und Lipiden eingesetzt [7.4.6, 7.4.16].

AUSTAUSCHER AUF KUNSTHARZBASIS. Wichtig für die Wirkungsweise, den Typ und die Eigenschaften der Kunstharzionenaustauscher sind ihre Matrix, der zur Quervernetzung verwendete Brückenbildner und die Zahl und Art der Ankergruppen. Matrix sind zumeist Phenol-Aldehyd-, Amin-Aldehyd-, Polystyren- und Polyacrylsäureharze. Als Vernetzungsmittel werden Di- und Polyvinylverbindungen verwendet. Nach den Eigenschaften der Ankergruppen unterscheidet man zwischen schwachen und starken Kationen- bzw. Anionenaustauschern.



Prinzipiell kann die Synthese der Grundkörper der Ionenaustauscher (Matrix) durch Polymerisation oder Polykondensation erfolgen. Durch die günstigeren Eigenschaften

der Polymerisationsharze gegenüber den durch Polykondensation hergestellten (größere chemische und thermische Beständigkeit), werden heute überwiegend erstere eingesetzt.
Die Grundstoffe für die Polymerisationsharze sind Vinylgruppen tragende Substanzen, wie Styren, Acryl- und Methacrylsäure.
Den wesentlichen Vorzügen der Kunstharzaustauscher gegenüber anderen Austauschertypen, wie hohe Kapazität, große Austauschgeschwindigkeit, gute mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, große Variationsbreite der Eigenschaften, vollständige Wasserunlöslichkeit, steht ihr begrenzter Einsatz bei hohen Temperaturen entgegen.

SPEZIELLE IONENAUSTAUSCHER. Für spezielle analytische und technische Probleme werden im verstärkten Maße Ionenaustauscher entwickelt, die entweder bestimmte spezifische Eigenschaften besitzen oder in speziellen Anwendungsformen zum Einsatz kommen.
Die Fähigkeit zum selektiven Ionentransport wird bei der Anwendung von Ionenaustauschmembranen ausgenützt. Analytische Trennungen, die Bestimmung von Metallionen in Spuren [7.4.7] und die Indizierung des Endpunktes einer Säure-Basen-Titration [7.4.8] können mit ihrer Hilfe erfolgen. Austauschmembranen sind Kunstharzaustauscher in Folien- oder Plattenform. Als Ankergruppen finden dissoziationsfähige Sulfonsäuregruppen oder Reste quartärer Basen Verwendung. Die Selektivität beruht auf der Undurchlässigkeit derartiger Membranen für Ionen gleicher Ladung, bedingt durch die hohe Ladungsdichte auf der Membran.
Auch in Form von Flüssigkeiten können hochmolekulare organische basische und saure Stoffe zum Ionenaustausch eingesetzt werden. Der Vorteil der flüssigen Ionenaustauscher liegt in ihrer leichten Herstellbarkeit, ihrer hohen Kapazität und Austauschgeschwindigkeit und der guten Eignung für den Einsatz im Gegenstromprinzip. Durch eine geringe Löslichkeit im wäßrigen Medium ist ihr Einsatz mit gewissen Substanzverlusten verbunden. Sie werden in Form von Aminen oder als saure Ester der Phosphor- und Alkylsulfonsäure eingesetzt.
Die Technik der Anwendung ist ähnlich der der flüssig-flüssig-Extraktion. Große Bedeutung besitzen sie beim radiochemischen Arbeiten (Rückgewinnung und Reinigung von Uranium [7.4.10]).
Immer häufiger werden spezifische Austauscher, d. h. solche, deren Ankergruppen die Eigenschaften eines spezifischen Reagens besitzen, für spezielle analytische Aufgaben eingesetzt. Diese Austauscher sind in der Lage, eine Ionenart ausschließlich aufzunehmen und damit gegenüber anderen abzutrennen. Der bekannteste ist der SKOGSEID-Austauscher [7.4.11], ein Kalium-spezifisches Polystyrenharz, mit einer dem Dipikrylamin ähnlichen Baugruppe.
Zu den Austauschern mit spezifischen Eigenschaften sind auch die Chelat bildenden Ionenaustauscher zu zählen, deren Spezifität auf der Chelat- oder komplexbildenden Ankergruppe beruht. Sie können Metallionen entsprechend ihrer Neigung zur Komplexbildung trennen und in geringsten Spuren erfassen [7.4.12]. Ihre Selektivität

gegenüber verschiedenen Metallionen kann durch Variation der äußeren Bedingungen (pH-Wert, Temperatur) verändert werden. »Snake Cage«-Ionenaustauscher (Schlangenkäfigaustauscher) werden durch Einbau eines linearen Polyelektrolyten (Schlange) in einen raumvernetzten Polymeren (Käfig) erhalten (z. B. durch Polymerisation von Acrylsäure in einen stark basischen Anionenaustauscher auf Basis Styren/Divinylbenzen mit quarternären Ammoniumgruppen). Sie unterscheiden sich von den normalen Austauschern durch die relative Beweglichkeit der polymeren Gegenionen. Mit diesen Austauschern ist die Entfernung von Salzen (Kationen und Anionen) in einem Schritt möglich (z. B. NaCl – Phenol) [7.4.13].
An Austauschern mit oxydierender und reduzierender Wirkung können analog dem reversiblen Austausch von Ionen an Ionenaustauschern reversible Redoxreaktionen durchgeführt werden. Es handelt sich dabei um Austauscher, die mit der oxydierenden bzw. reduzierenden Form eines reversiblen korrespondierenden Redoxsystems beladen sind (Redoxaustauscher), oder bei denen die Redoxsysteme in die Matrix eingebaut sind (Redoxit) [7.4.14]. Die Redoxite besitzen keine Ankergruppen, sind also nach unserer Definition keine Ionenaustauscher mehr. Ihr Vorteil gegenüber den Redoxaustauschern besteht darin, daß sie, da ihr Redoxsystem kovalent und chemisch unlöslich in fester Phase gebunden ist, keine Verunreinigung der Lösung ergeben. Sie werden u. a. zur Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen und zur Eliminierung von H_2O_2 aus Ether eingesetzt.

7.4.3. Eigenschaften

Für das Arbeiten mit Ionenaustauschern, das Erarbeiten und Nacharbeiten von Analysenvorschriften sind Angaben über die verschiedenen Kenngrößen des verwendeten Austauschermaterials wichtig. Die hier besprochenen Eigenschaften beziehen sich stets auf Kunstharzaustauscher.

QUELLUNG. Ionenaustauscher verändern beim Übergang von einem Medium in ein anderes ihr Volumen. Diese Erscheinung bezeichnet man als Quellung. Die Volumenänderung wird von einer Reihe von Faktoren, wie Matrix, Vernetzungsgrad, Art und Konzentration der das Harz umgebenden Lösung, Ladungsdichte u. a. beeinflußt.
Ursache der Quellung ist der hohe osmotische Druck, der durch die große Ionenkonzentration im Harz gegenüber der geringeren im Lösungsmittel entsteht. Man unterscheidet zwischen der absoluten Quellung (Volumenänderung bezogen auf den trockenen Austauscher) und der »Atmungsdifferenz«. Die Atmungsdifferenz gibt den Wechsel des Volumens eines gequollenen Austauschers bei Beladung mit verschiedenen Ionen an.

KAPAZITÄT. Sie gibt an, wieviel Gegenionen eine bestimmte Menge eines Austauschers aufnehmen kann. Diese wichtige Kenngröße braucht man zur Dimensionierung einer Säule. Die Gesamtkapazität gibt die Gesamtmenge austauschfähiger

Gruppen an. Dagegen bezeichnet die nutzbare Kapazität den Teil der Gesamtkapazität, der in einer gegebenen Austauschersäule unter den jeweiligen Bedingungen genutzt werden kann.

Am gebräuchlichsten ist die Kapazitätsangabe in mval g^{-1}. Bei Kationenaustauschern bezieht sich diese Angabe auf die H^+-Form, bei Anionenaustauschern auf die Cl^--Form.

Diese Kapazitätsmaße gelten für den trockenen Austauscher, bei gequollenen Austauschern gibt man statt der Gewichts- die Volumenkapazität in g CaO l^{-1} oder g CaO m^{-3} an. Sie wird meist für technische Zwecke genutzt.

Neben der Austauschkapazität kann noch die Adsorptionskapazität wirken, wenn das Harz über die Kapazität der Festionen hinaus Elektrolyte aufnimmt. Die Adsorptionskapazität ist schwer zu ermitteln, sie ist aber meistens wesentlich geringer als die Austauschkapazität.

Bei der Durchführung von Kapazitätsbestimmungen wird eine bekannte Menge des Austauschers in einer definierten Form mit einer Salzlösung quantitativ umgesetzt und in der Lösung die Menge der ausgetauschten Ionen festgestellt. Gleichzeitig mit der Kapazitätsbestimmung kann die Säure- oder Basen-Stärke eines Austauschers ermittelt werden, wenn durch Säure-Basen-Titration die Titrationskurve aufgenommen wird. Zu diesem Zweck wird z. B. der Austauscher in der H^+-Form in Wasser vorgelegt und mit NaOH titriert. Der Säureexponent des Austauschers läßt sich, ähnlich wie bei schwachen Säuren, unter Berücksichtigung verschiedener Parameter aus dem pH-Wert beim halben Umsatz bestimmen [7.4.5, 7.4.18]:

$$\bar{H}^+ + Na^+ \rightleftharpoons \bar{Na}^+ + H^+ \qquad (7.4.4)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad (7.4.5)$$

Die Reaktion verläuft nach rechts [Gl. (7.4.4)], solange noch H^+-Ionen am Austauscher sitzen. Der pH-Wert bleibt konstant, da alle zugehörigen OH^--Ionen sofort von den ausgetauschten H^+-Ionen neutralisiert werden [Gl. (7.4.5)]. Sind die letzten H^+-Ionen gegen Na^+-Ionen ausgetauscht, ergibt eine geringfügige Zugabe von NaOH einen großen pH-Sprung. Die im Bild 7.4.1 dargestellte Titrationskurve (1) gleicht

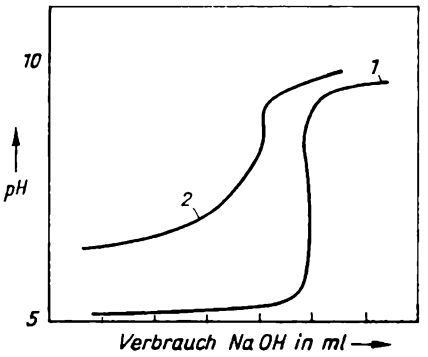


Bild 7.4.1. Titrationskurven
1 stark saurer Austauscher
2 schwach saurer Austauscher

den gewöhnlichen Neutralisationskurven. Nur der Anfangs-pH-Wert liegt höher, da bei einer Harztitration die H^+-Ionen am Harz gebunden sind. Bei schwachen Austauschern liegt der pH-Wert noch höher, da hier die aktiven Gruppen weniger dissoziiert sind und somit das Gleichgewicht der Gleichung (7.4.4) weiter links liegt. Bei Zugabe von NaOH steigt der pH-Wert sofort merklich an (Titrationskurve 2) und weist im Äquivalenzpunkt einen deutlichen Sprung auf. Aus der Titrationskurve kann man die Zahl der Säureäquivalente ablesen und somit die Kapazität berechnen.
Bei der Bestimmung der Kapazität ist zu beachten, daß die Kapazität schwach saurer und schwach basischer Austauscher stark pH-abhängig ist. Die Kapazität stark saurer und basischer Harze ist über einen großen pH-Bereich (pH 1,5 bis 12,5) pH-unabhängig.

SELEKTIVITÄT. Unter Selektivität versteht man die Eigenschaft eines Austauschers, unter sonst gleichen Bedingungen die verschiedenen Ionen in unterschiedlichem Maß auszutauschen. Die Selektivität beschreibt somit die Lage des Gleichgewichtes, d. h. den Zustand, in dem sich die beiden Ionen zwischen dem Austauscher und der ihn umgebenden Lösung verteilen. Als Maß formuliert man den leicht bestimmbaren Selektivitätskoeffizienten K_D:

$$K_D = \frac{\gamma_A \bar{\gamma}_{\bar{B}}}{\bar{\gamma}_{\bar{A}} \gamma_B} \tag{7.4.6}$$

Die sonst üblichen Konzentrationsangaben sind ersetzt durch besser zugängliche Äquivalentanteile $\gamma_{A(B)}$ und $\bar{\gamma}_{\bar{A}(\bar{B})}$. Diese sind definiert als

$$\bar{\gamma}_{\bar{A}} = \frac{C_{\bar{A}}}{C_{\bar{A}} + C_{\bar{B}}} \tag{7.4.7}$$

und

$$\gamma_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \tag{7.4.8}$$

$\bar{\gamma}_{\bar{A}}$ beschreibt also den Anteil der Ionen $\bar{A}$ an der Gesamtzahl der am Austauscher gebundenen Ionen. γ_A beschreibt die Verhältnisse in der Lösung.
Trägt man $\bar{\gamma}_{\bar{B}}$ gegen γ_B auf, so erhält man eine Form der Ionenaustauschisothermen (Bild 7.4.2).
Werden beide Ionen vom Austauscher gleich stark gebunden, so ist $K_D = 1$ und die Isotherme ist eine Gerade (Bild 7.4.2, Kurve 1).
Bei $K_D > 1$ erhält man Kurve 2, d. h., das Ion B wird durch den Austauscher stärker gebunden als das Ion A. Wird A stärker gebunden, ergibt sich Kurve 3. Kurve 4 zeigt, daß die Selektivität auch konzentrationsabhängig sein kann.
Da es zur Deutung der Selektivität zur Zeit noch keine einheitlichen Theorien gibt, wendet man zu ihrer Abschätzung Faustregeln an [7.4.15]:

- Bei niedriger Konzentration und Raumtemperatur steigt in wäßrigen Lösungen die Selektivität für ein Ion mit dessen Ladung ($Na^+ < Ca^{2+} < La^{3+} < Th^{4+}$). Die

bevorzugte Aufnahme mehrwertiger Ionen ist konzentrationsabhängig. Sie nimmt mit steigender Konzentration ab.
- Bei Ionen gleicher Wertigkeit steigt die Affinität zum Austauscher mit zunehmendem Radius des nicht hydratisierten Ions.
  Es gilt Li < Na < K < Rb < Cs.
- Größere Ionen, vor allem organische, werden bevorzugt aufgenommen (Regel nach TRAUBE).
- Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt die Selektivität zu. Sie erreicht bei 15% Vernetzung ein Maximum.

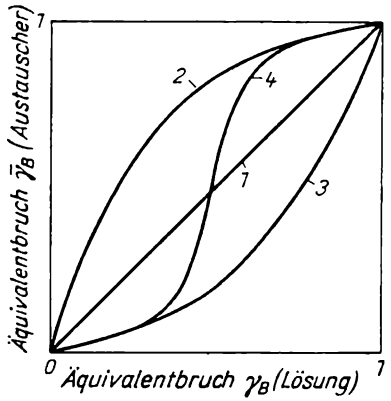


Bild 7.4.2. Austauschisothermen

VERNETZUNGSGRAD. Austauscher haben Raumnetzstruktur. Der Grad der Vernetzung beeinflußt entscheidend die Eigenschaften eines Ionenaustauschers (Löslichkeit, Quellung, Kapazität, Selektivität, Adsorptionsfähigkeit). Angegeben wird der Vernetzungsgrad in »Prozenten quervernetzt«. Ein Vernetzungsgrad von 5% bedeutet, daß der Austauscher 5% Vernetzer enthält. Mit steigendem Vernetzungsgrad verkleinern sich die Poren des Austauschers; daraus ergibt sich die Anwendung des Austauschers als Ionensieb.
Neben der Selektivität, der Kapazität, der Quellung und dem Vernetzungsgrad werden die Eigenschaften eines Austauschers noch von seiner Feuchtigkeit (beim Arbeiten im nichtwäßrigen Medium), Dichte, der physikalischen und chemischen Stabilität, der Strahlungsstabilität (beim Arbeiten mit radioaktiven Isotopen), der Korngröße u. a. bestimmt [7.4.11].
Ionenaustausch ist nicht nur auf das Arbeiten im wäßrigen Medium beschränkt, auch in gemischtwäßrigen bzw. nichtwäßrigen Lösungsmitteln können analytische Trennungen, Spurenanreicherungen und andere Reaktionen durchgeführt werden.

7.4.4. Arbeitstechnik

In der analytischen Chemie werden Ionenaustauscher hauptsächlich in Säulen (dynamische Methode) und als Membranen eingesetzt. Technisch von Bedeutung ist noch

der Satzbetrieb (»batch method«) und die kontinuierliche Methode. Beim Satzbetrieb wird das Austauscherharz einfach in die Lösung der auszutauschenden Ionen eingerührt, geschüttelt und abfiltriert. Die am Austauscher gebundenen Ionen werden abgelöst und der Ionenaustauscher regeneriert.
Bei den kontinuierlichen Verfahren werden Flüssigkeit und Austauscher im Gegenstrom zueinander bewegt.
Ähnlich wie bei der Säulenchromatographie wird bei der dynamischen Methode der Austauscher blasenfrei in eine Säule gefüllt und die auszutauschende Lösung durchgegeben. Wird ein handelsübliches Präparat erstmalig verwendet, muß es vorbehandelt werden durch Aussieben zur Erzielung einer geeigneten Korngrößenfraktion, Quellen des Austauschers in Wasser und Umladen des Harzes (abwechselndes Beladen und Regenerieren eines Kationentauschers mit Na^+ und H^+).
Dadurch wird der Austauscher gereinigt, und es wird gleichzeitig garantiert, daß man seine volle Kapazität nutzen kann. Nach der Vorbehandlung wird der Austauscher in der Säule in die gewünschte Form gebracht

$$KT\bar{X} + H^+ \underset{\text{Analyse}}{\overset{\text{beladen}}{\rightleftharpoons}} KT\bar{H} + X \qquad (7.4.9)$$

Bei Anwendung eines Säureüberschusses verläuft diese Reaktion nach rechts. Die Probe kann dann mit Wasser oder einem Elutionsmittel durch den Austauscher gespült werden und das Eluat wird entsprechend der analytischen Aufgabenstellung in verschiedenen Fraktionen gesammelt.
Vor einer neuen Benutzung muß die Säule regeneriert werden, d. h., die auf der Säule sitzenden verschiedenen Ionensorten werden durch H^+ ersetzt [Gl. (7.4.9)].
Da der Ionenaustauschvorgang stöchiometrisch abläuft, kann man die Gesamtkapazität einer Säule berechnen, wenn man die Menge des eingefüllten Austauschers kennt. Die berechnete Menge ist, wie folgende Betrachtungen zeigen, nicht vollständig nutzbar. Eine Säule sei mit dem Austauscher in der H^+-Form beladen. An ihr sollen K^+-Ionen gegen H^+-Ionen ausgetauscht werden. An der Stelle der Probenaufgabe verdrängen die Kaliumionen die H^+-Ionen am Austauscher. Es bildet sich eine Zone, die vollständig mit K^+-Ionen beladen ist. Wird weiter K^+ zugegeben (Frontaltechnik), verlagert sich die Zone, in der der Austausch stattfindet, nach unten. Die Säule kann in drei Schichten eingeteilt werden (Bild 7.4.3). Schicht 1 enthält nur Austauscher in der K^+-Form, Schicht 2 beide Ionen und in der Schicht 3 befindet sich der Austauscher in der H^+-Form. Die Konzentrationsverteilung stellt eine S-Kurve dar (vergleiche mit der Bandenform der Elutionschromatographie). Bei weiterer Zugabe von KCl-Lösung verlagert sich die Schicht 2 so weit, daß die ersten K^+-Ionen durchbrechen. Das Aufnahmevermögen des Ionenaustauschers in der Säule für K^+-Ionen bis zum Durchbruch am Ende der Säule nennt man Durchbruchskapazität. Sie ist stets kleiner als die Gesamtkapazität, da die ersten K^+-Ionen schon durchbrechen, wenn noch H^+-Ionen in der Säule gebunden sind. Um eine maximale Ausnutzung der Säule zu erreichen, ist man bestrebt, die Durchbruchskapazität der Gesamtkapazität anzugleichen.

Ähnliche Betrachtungen gelten auch für den Fall, daß nicht mit der Frontaltechnik, sondern mit einem Lösungsmittel mit verdrängenden Eigenschaften gearbeitet wird. Statt Durchbruchskapazität gebraucht man auch den Ausdruck nutzbare Kapazität.

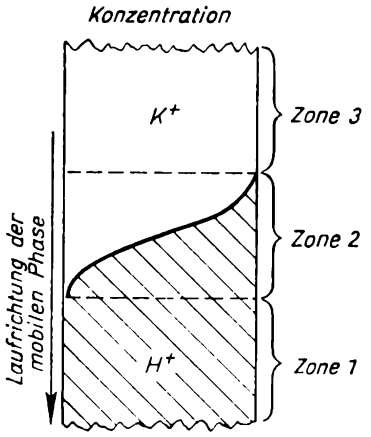


Bild 7.4.3. Konzentrationsverteilung in einer Säule beim Austausch von H^+- gegen K^+-Ionen

Das Verhältnis der Durchbruchskapazität zur Gesamtkapazität ist abhängig von der Länge und vom Durchmesser der Säule und der Breite der Übergangsschicht. Je schmaler die Übergangsschicht ist, desto »schärfer« ist die Front. Die Schärfe der Front kann mit der Steilheit chromatographischer Banden verglichen werden und ist wie diese abhängig von der Gleichgewichtslage des Austauschvorganges (Selektivität) und der Austauschgeschwindigkeit. Auch hier kann die Austauschgeschwindigkeit durch kleine Korngrößen, starke Vernetzung und hohe Temperaturen gesteigert werden.
Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist abhängig von der Kapazität des Austauschers, der Strömungsgeschwindigkeit und dem pH-Wert des Lösungsmittels.

7.4.5. Anwendung von Ionenaustauschern

Außer in der Technik und der präparativen Chemie haben die Ionenaustauscher ein großes Anwendungsgebiet in der analytischen Chemie. Es gibt kaum Trennprobleme, die nicht mit Hilfe von Ionenaustauschern gelöst werden können. Die Trennung der Lanthaniden, Alkalimetalle und der Aminosäuren sind Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Ionenaustauscher.
Aber auch zur Vorbereitung von Analysenlösungen (Verwendung von entionisiertem Wasser und carbonatfreier Lauge), zur Herstellung von Normallösungen und zur Anreicherung von Ionen aus extrem verdünnten Lösungen werden Ionenaustauscher eingesetzt.
Mit Ionenaustauschern kann man bei der entsprechenden Dimensionierung der

Trennsäule im Mikro- bis Makrobereich arbeiten. Zur Trennung kleiner Stoffmengen sind besonders Ionenaustauschpapiere oder Dünnschichten geeignet. Als registrierende Bestimmungsmethoden werden konduktometrische, potentiometrische, refraktometrische und radiochemische Methoden eingesetzt. Auch das fraktionsweise Untersuchen des Eluats mit klassischen Methoden ist noch weit verbreitet.

Der stoffliche Anwendungsbereich der Ionenaustauscher ist auf Elektrolyte beschränkt. Auch nichtionogene Stoffe können getrennt werden, wenn sie in einer vorgelagerten Reaktion in Ionenverbindungen überführt werden. Als Beispiel sei die Trennung von Fructose, Glucose und anderen Zuckern als Boratkomplexe erwähnt.

Nach der Art der analytischen Anwendung von Ionenaustauschern kann man mehrere Methoden unterscheiden, den Ionenumtausch, die Trennung von Ionen entgegengesetzten Ladungssinnes, die Ionenaustauschchromatographie u. a. Auch die Verwendung von Austauschern als Trägersubstanzen spielt in der analytischen Chemie eine Rolle. Dabei werden Reagenzien, Indikatoren und Katalysatoren an den Austauscher gebunden [7.4.17].

Der Ionenumtausch wird angewendet, um schwer bestimmbare Ionen gegen analytisch leicht erfaßbare quantitativ auszutauschen. So läßt sich z. B. der Na^+-Gehalt einer beliebigen Natriumsalzlösung durch Behandeln mit einem Kationenaustauscher in der H^+-Form acidimetrisch bestimmen. Die Trennung von Ionen entgegengesetzten Ladungssinnes ist eine einfache Kationen-Anionen-Trennung. Selbstverständlich werden Kationen und Anionen nicht getrennt, sondern sie werden gegen H^+ bzw. OH^- ausgetauscht, so daß das Elektroneutralitätsprinzip nicht verletzt wird. Wichtig ist dieses Verfahren für die Trennung von Kationen, wenn es gelingt, einen Teil von ihnen durch chemische Reaktionen (Komplexbildung, Oxydation, pH-Änderung) in Anionen zu überführen (Chloro-, Hydroxokomplexe). Diese überführten Ionen können dann von den anderen, die unter diesen Bedingungen nicht reagiert haben, abgetrennt werden. So ist es z. B. leicht möglich, Aluminium und Titanium, die durch gewöhnliche chemische Reaktionen nur schwer getrennt werden können, nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure an einem stark sauren Kationenaustauscher voneinander zu trennen. Aluminium bleibt am Austauscher haften, Titanium bildet einen Chlorokomplex und wird von der Säule nicht festgehalten.

Der Begriff Ionenaustauschchromatographie wird oft für alle Umsetzungen in Säulen, an denen Ionenaustauscher beteiligt sind, verwendet. Die Definition der Chromatographie trifft aber nicht für alle Ionenaustauschmethoden zu, da diese nicht auf Trennungen beschränkt sind (z. B. Ionenumtausch). Man sollte von Ionenaustauschchromatographie nur dann sprechen, wenn verschiedene Ionen die Säule (allgemein die Trennstrecke) mit unterschiedlichen Verweilzeiten passieren. Entwickelt werden die Chromatogramme durch eine mobile Phase, die in der Lage ist, die sorbierten Ionen wenigstens teilweise vom Austauscher zu verdrängen (Frontal-, Verdrängungs-, Elutionschromatographie).

Die Trennfaktoren und Verteilungskoeffizienten lassen sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Eluenten, des pH-Wertes und der Temperatur auch im Bereich

von mehreren Größenordnungen beeinflussen. Weiterhin kann man die günstigsten Parameter der Trennung (Zusammensetzung der Lösung, pH, Kolonnenlänge u. a.) berechnen, also das Verfahren planen [7.4.9].

7.5. Trennungen auf der Grundlage irreversibler Nichtgleichgewichtsprozesse

7.5.1. Allgemeine Grundlagen

Unterschiede im kinetischen Verhalten dienen dazu, gelöste Stoffe von Störkomponenten zu isolieren und sie zu fraktionieren. Wie in Gasen verursacht in Lösungen die ungerichtete Molekularbewegung u. a. Reibungswiderstände, die einer Bewegung der gelösten Teilchen unter dem Einfluß einer Kraft entgegenwirken und zu einer teilweisen Entmischung der Lösung führen. Deutliche Trenneffekte treten oft erst bei hochmolekularen und kolloiden Lösungen auf. Sie führen mitunter nur zu einer relativen Anreicherung einzelner Komponenten, die aber zu ihrer Charakterisierung und Bestimmung ausreichend sein kann.

KINETISCHE THEORIE. Die Moleküle von Gasen und Flüssigkeiten sind ständig in einer lebhaften ungeordneten Bewegung. Ausdruck dieser Molekularbewegung sind der Druck der Gase, der osmotische Druck von Lösungen, das Diffusionsvermögen und andere Eigenschaften, die von der kinetischen Theorie der idealen Gase beschrieben werden [7.5.1]. Für reale Gase, Flüssigkeiten und Lösungen sind die Aussagen dieser Theorie bedingt anwendbar.
Nach der Gastheorie ist die kinetische Energie E_k der ungeordneten Translationsbewegung für ein Mol eines idealen Gases mit der Molmasse M der Temperatur T proportional:

$$E_k = \frac{1}{2} M\overline{u^2} = \frac{3}{2} RT \tag{7.5.1}$$

$\overline{u^2}$ ist dabei das mittlere Geschwindigkeitsquadrat. Bei gleicher Temperatur sind die kinetischen Translationsenergien zweier verschiedener Gase einander gleich (Gleichverteilungsprinzip):

$$\frac{1}{2} M_1\overline{u_1^2} = \frac{1}{2} M_2\overline{u_2^2} = \frac{3}{2} RT \tag{7.5.2}$$

oder

$$\overline{u_1^2}/\overline{u_2^2} = M_2/M_1 \tag{7.5.3}$$

Die mittleren Geschwindigkeiten sind also den Wurzeln aus den Molekulargewichten umgekehrt proportional. Die Bahn der Moleküle wird durch dauernde Zusammenstöße untereinander und mit den Gefäßwänden in kurze geradlinige Strecken zerlegt. Die Länge dieser Strecke, die mittlere freie Weglänge l, hängt nach

$$l = \bar{u}/Z \tag{7.5.4}$$

mit der mittleren Geschwindigkeit und der Anzahl Z der Stöße pro Zeiteinheit zusammen. Sie bestimmt die Viskosität und die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase.

VISKOSITÄT. Die innere Reibung oder Viskosität von Gasen beruht darauf, daß zwischen strömenden und ruhenden Gasschichten ein Molekülaustausch stattfindet, der die Strömungsgeschwindigkeiten auszugleichen sucht. Ihr Wert nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Viskosität von Flüssigkeiten unterliegt anderen Gesetzmäßigkeiten. Hier setzen zwischenmolekulare Kräfte der Verschiebung verschiedener Schichten gegeneinander einen Widerstand entgegen, der wegen der zunehmenden Beweglichkeit der Moleküle mit steigender Temperatur abnimmt.
Auch die Bewegung von Teilchen durch eine ruhende Flüssigkeit wird von einer Reibungskraft K behindert, die der Geschwindigkeit v der Teilchen proportional ist:

$$K = fv \tag{7.5.5}$$

Der Reibungskoeffizient f hat z. B. für kugelförmige Teilchen mit dem Radius r den Wert $6\pi\eta r$ (STOKESsches Gesetz).

WANDERUNGSGESCHWINDIGKEIT. Gelöste Teilchen erfahren unter dem Einfluß einer äußeren Kraft eine gerichtete Beschleunigung. Mit zunehmender Geschwindigkeit wird die Reibungskraft dieser äußeren Kraft gleich, so daß die Teilchen mit der konstanten Geschwindigkeit

$$v = \frac{K}{6\pi\eta r} \tag{7.5.6}$$

weiterwandern. Diese Geschwindigkeit ist für verschiedenartige Teilchen unterschiedlich und hängt einerseits von ihrer Größe ab. Andererseits wird sie von der Art der einwirkenden äußeren Kraft bestimmt. Als solche können ein Temperaturgefälle (Thermodiffusion [7.5.2]), das Konzentrationsgefälle an einer durchlässigen Membran (Dialyse), Gravitations- oder Zentrifugalfelder (Sedimentation) oder ein elektrisches Feld (Elektrophorese) dienen.

7.5.2. Dialyse [7.5.3]

Die Wanderung gelöster Teilchen durch eine Membran bezeichnet man als Dialyse. Die poröse Membran wirkt weniger als ein Sieb für verschieden große Partikel, sondern nutzt die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen durch die Membran hindurch aus. Treibende Kraft ist das Konzentrationsgefälle in der Membran, das unter geeigneten Bedingungen (ständige Erneuerung der Gegenlösung, gute Durchmischung auf beiden Seiten der Membran) durch die Konzentration des zu dialysierenden Stoffes und durch die Eigenschaften der Membran selbst bestimmt wird. Die Geschwindigkeit, mit der die Anzahl n der Teilchen in der Lösung

abnimmt, ist der Flächengröße q der Membran und der Konzentration c direkt proportional:

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda q c \tag{7.5.7}$$

Der Dialysekoeffizient λ bezeichnet die Geschwindigkeit der relativen Konzentrationsabnahme pro »spezifische Membranfläche« (Membranfläche q/Lösungsvolumen v). Er ist außer von den Membraneigenschaften von der Temperatur und von dem dialysierten Stoff abhängig, mit dessen Molekulargewicht er durch

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{M_2}{M_1} \tag{7.5.8}$$

verknüpft ist. Die große Differenz der Teilchengewichte molekular- und kolloiddisperser Systeme erklärt, daß die Membran eine nahezu vollständige Trennung solcher Gemische bewirken kann.

Nach Gleichung (7.5.8) kann das Molekulargewicht eines Stoffes durch den Vergleich der Dialysegeschwindigkeit mit der eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht bestimmt werden. Bei dieser Methode wird nicht wie bei kryoskopischen oder osmotischen Verfahren die Zahl der Teilchen bestimmt, auf die sich ein vorgegebenes Gewicht verteilt, sondern das wahre Gewicht einer gelösten Partikel. Damit können Komplexbildung, Solvation und im zeitlichen Ablauf auch Solvolyse und Alterungserscheinungen verfolgt werden, die sich in einer Änderung des Teilchengewichtes äußern. Allerdings sollten nur Stoffe ähnlicher Teilchenform miteinander verglichen werden. Gleichung (7.5.8) gilt streng nur für kugelsymmetrische Teilchen; gestreckte oder flache Moleküle haben wegen Diffusionsbehinderung und Siebeffekt der Membran abweichende Dialysekoeffizienten.

Die zusätzliche Mitwirkung eines elektrischen Potentialgefälles (Elektrodialyse) beschleunigt die Dialyse besonders in der Schlußphase, wenn der Konzentrationsabfall geringer geworden ist, und liefert einen besseren Trenneffekt. Die zu dialysierende Lösung befindet sich in der mittleren von drei Dialysezellen und wird sorgfältig gerührt. Sie ist durch zwei Membranen von den äußeren Elektrodenzellen getrennt, deren Flüssigkeit laufend erneuert wird. Wird auf die Durchmischung der Innenlösung verzichtet, so wandern auch die Kolloidteilchen auf Grund ihrer eigenen oder durch Ionenadsorption erworbenen Ladung im elektrischen Feld und sammeln sich an der jeweiligen Membran, wo sie auf Grund der Konzentrations- und Dichtezunahme zu Boden sinken und abgenommen werden können (Elektrodekantation).

Mit Hilfe von Membranen entsprechender Porengröße ist es möglich, Kolloide unterschiedlicher Größe zu trennen (Ultrafiltration) und ihre Lösungen einzuengen [7.5.4].

7.5.3. Sedimentation

Setzt man eine kolloidale Lösung oder eine Aufschlämmung einem Gravitationsfeld aus, so wird die Sedimentation der Teilchen durch den Reibungswiderstand im

Lösungsmittel verzögert. Für gröbere Partikel genügt oft die Schwerkraft zur meßbaren Sedimentation, die weit lebhaftere Bewegung kolloidaler Teilchen bedarf dagegen einer wesentlich stärkeren Beschleunigung etwa durch eine Zentrifuge. Die Zentrifugalbeschleunigung b_z wird nach der Gleichung

$$b_z = (2\pi u)^2 x \tag{7.5.9}$$

durch die Umdrehungszahl u in min^{-1} und den Radius x in cm bestimmt und ist um den Faktor $b_z/g = 1{,}117 \cdot 10^{-5}\, u^2 x$ größer als die Erdbeschleunigung. Bei der Ultrazentrifuge [7.5.5] liegt dieser Faktor in der Größenordnung von 10^5. Die Zentrifugalkraft bestimmt nach Gleichung (7.5.6) die Sedimentationsgeschwindigkeit v und ist der – um den Auftrieb korrigierten – Masse m' der Teilchen proportional:

$$K = m' b_z \tag{7.5.10}$$

Die Sedimentationskonstante $s = v/b_z$ (bzw. ihr auf unendliche Verdünnung extrapolierter Wert s_0) ist eine charakteristische Größe, die nur vom Lösungssystem (Temperatur, Dichte, Diffusionskoeffizient), nicht aber von der apparativen Anordnung beeinflußt wird. Sie wird vorwiegend zur Molekulargewichtsbestimmung sowie zur Identifizierung und Reinheitsprüfung von Kolloiden und Polymeren herangezogen [7.5.6, 7.5.7]. Das Molekulargewicht M berechnet sich zu

$$M = \frac{RTs_0}{D_0(1 - V\varrho)} \tag{7.5.11}$$

D_0 Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung
V partielles spezifisches Volumen des Gelösten
ϱ Dichte des Lösungsmittels

Die Größen V, ϱ, D und s werden experimentell bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt und dann auf unendliche Verdünnung extrapoliert.
Man kann auch das Sedimentationsgleichgewicht bei geringerer Beschleunigung benutzen:

$$M = \frac{2RT \ln c_2/c_1}{\omega^2(1 - V\varrho)(x_2^2 - x_1^2)} \tag{7.5.12}$$

ω Winkelgeschwindigkeit
c Konzentration im Abstand x vom Rotationspunkt

Die nach beiden Varianten erhaltenen Molekulargewichte sind nur bedingt mit nach anderen Methoden bestimmten vergleichbar, da sie kugelsymmetrische Teilchen voraussetzen. Die Ultrazentrifuge kann auch benutzt werden, um Molekulargewichtsverteilungen zu ermitteln, also Fraktionierungen vorzunehmen [7.5.8].

7.5.4. Elektrophorese

Elektrophorese ist die allgemeine Bezeichnung für den Transport geladener Teilchen in einer Elektrolytlösung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Die Geschwin-

digkeit v der bewegten Teilchen ist nach Gleichung (7.5.6) ihrer Ladung Q und der Feldstärke H proportional:

$$v = QH/6\pi\eta r \tag{7.5.13}$$

Die bei der Feldstärke 1 beobachtete Geschwindigkeit der Teilchen heißt ihre Beweglichkeit $u = v/H$ und dient der Charakterisierung des untersuchten Stoffes.
Infolge elektrostatischer Kräfte ist jedes Teilchen in der Lösung von einer Wolke aus Ionen entgegengesetzter Ladung sowie einer Hydrathülle umgeben (Ionenwolke). Bis zu einer bestimmten Dicke d der Wolke wird diese bei der Wanderung im Feld mitgeschleppt und vergrößert so den Radius des Teilchens auf $a_i = r + d$. Die effektive Ladung Q' des Teilchens wird durch die innerhalb befindlichen Gegenionen geringer als Q. Durch diese als elektrophoretischer Effekt bezeichnete Erscheinung wird

$$v = Q'H/6\pi\eta a_i \tag{7.5.14}$$

Das wandernde Teilchen bewegt sich während des Transports im elektrischen Feld durch seine Ionenwolke hindurch, die deshalb ständig hinter dem Teilchen zerstört und vor ihm wieder neu aufgebaut wird. Das führt zu einer weiteren als Relaxationseffekt bezeichneten Bremsung der Bewegung, die in komplizierter Weise von der Dicke der Wolke und anderen Faktoren abhängt und nur unter gewissen Umständen vernachlässigt werden darf.
Die größte Bedeutung haben elektrophoretische Trennungen für polyvalente Amphotere wie Proteine und Peptide, da deren Eigenladungen durch den pH-Wert der Lösung beeinflußbar sind. Mit dem pH-Wert kann deshalb ihre Beweglichkeit in weiten Grenzen verschoben und sogar die Richtung der elektrophoretischen Wanderung über den isoelektrischen Punkt hinweg umgekehrt werden. Dieser Punkt, an dem die positiven und negativen Ladungen einander ausgleichen, die Beweglichkeit Null wird und die Löslichkeit ein Minimum zeigt, ist für den betreffenden Stoff (z. B. das Protein) charakteristisch. So ist durch geeignete Pufferwahl die Elektrophorese dem jeweiligen Trennproblem anzupassen.
Die von TISELIUS [7.5.9] eingeführte Methode verfolgt in einer U-förmigen Küvette die teilweise Entmischung der Komponenten während der Wanderung. Dabei treten an den wandernden Fronten Konzentrationsgradienten auf, die als Gradienten der optischen Dichte sichtbar gemacht werden können. Diese freie Elektrophorese ist in zunehmendem Maße durch die Trägerelektrophorese auf Cellulose, Agargel, Stärke, Acrylamid, Glaspulver u. a. verdrängt worden. Dabei wird statt der Wanderung der Substanzfronten eine Trennung der Fraktionen in diskrete Zonen erzielt (Zonenelektrophorese). Die Arbeitstechnik ist gegenüber der freien Elektrophorese vereinfacht, allerdings können durch Sorption am Träger die Fraktionen breiter und verwischt werden. Außerdem kann Lösungsmittel infolge der Stromwärme verdampfen und die Trennung stören, insbesondere bei der für kleinere Ionen nötigen Hochspannungselektrophorese.
Das wichtigste Anwendungsgebiet der Elektrophorese ist die Biochemie, vor allem

die klinisch-chemische Analyse von Proteingemischen des Blutplasmas und anderer Körperflüssigkeiten. Bei der üblichen Arbeitsweise besteht die Elektrophoresekammer aus drei Teilen, den zwei Elektrodenkammern und einer Trennkammer. Die Kammer ist dicht geschlossen und wird gegebenenfalls gekühlt, um Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden. Das Lösungsmittelniveau in beiden Elektrodenräumen muß gleich sein, damit die Trennung nicht durch einen Flüssigkeitsstrom im planen

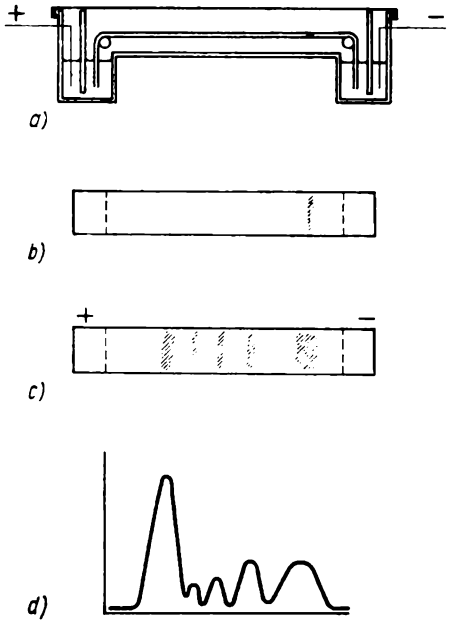


Bild 7.5.1. Trägerelektrophorese
a) Schema der Versuchsanordnung
b) Zone der Serumproteine auf dem Träger vor und
c) ihre Verteilung nach der Trennung
d) Densitogramm

Träger beeinträchtigt wird. Als Träger dienen vor allem Spezialpapiere (Laufzeit 8 bis 20 h) oder Celluloseacetatfolien (Laufzeit 20 bis 60 min). Die getrennten Fraktionen sind auf dem Träger durch Farbreaktionen nachzuweisen und zu bestimmen (Bild 7.5.1). Da die Fraktionierung ausschließlich auf der unterschiedlichen elektrophoretischen Beweglichkeit, d. h. auf der Ladung und Größe der Proteinmoleküle beruht, liefert sie meist nur eine allgemeine Aussage. Man kann jedoch einzelne Eiweißkörper nach der Trennung immunologisch charakterisieren (Immunelektrophorese, [7.5.10]) oder ihre enzymatischen Aktivitäten bestimmen [7.5.11].
Bei der kontinuierlichen Elektrophorese [7.5.12] wird das Substanzgemisch in eine flächenförmige Trennkammer kontinuierlich eingebracht, die in einer Richtung vom Puffer durchströmt wird. Ein elektrisches Feld quer zu diesem Strom bewirkt, daß die einzelnen Fraktionen sich in der Trennkammer auffächern und sie mit dem Pufferstrom an verschiedenen Stellen verlassen, wo sie einzeln aufgefangen werden können.
Eine Variante der elektrophoretischen Technik, die Elektrofokussierung [7.5.13, 7.5.14] hat sich in der Biochemie als leistungsfähige Trennmethode erwiesen. Dabei

liegt die Gleichspannung an einem Elektrolytsystem, dessen pH-Wert stetig von der Anode zur Katode steigt. Bei genügender Stabilität dieses pH-Gradienten werden Ampholyte von beiden Elektroden abgestoßen und sammeln sich an den Orten, deren pH ihrem jeweiligen isoelektrischen Punkt entsprechen (Bild 7.5.2). Neben der Möglichkeit, sehr ähnliche hochmolekulare Ampholyte zu trennen, können sie mit dieser Methode in einem einzigen Experiment durch ihre isoelektrischen Punkte charakterisiert werden. Ein Nachteil liegt in der geringen Löslichkeit und möglichen Präzipitation einiger Proteine, wenn sie ihren isoelektrischen Punkt erreichen.

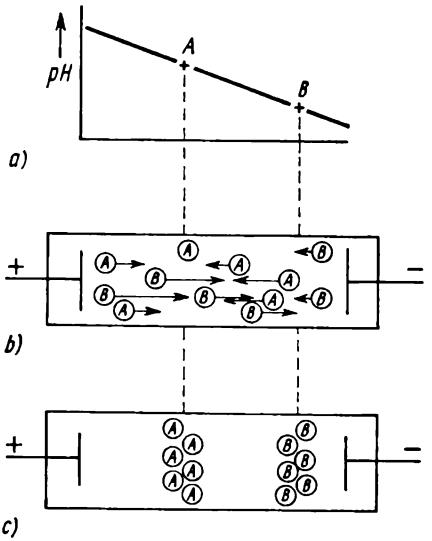


Bild 7.5.2. Elektrofokussierung
a) pH-Gradient
b) Verteilung zweier Komponenten vor und
c) nach der Trennung

Schließlich sei die Isotachophorese [7.5.15, 7.5.16] erwähnt, bei der verschiedene Ionen sich in der Reihenfolge ihrer Beweglichkeit ordnen. Die zu trennende Probe (C, D, Bild 7.5.3) befindet sich zwischen Hilfselektrolyten höherer („leading ion", A)

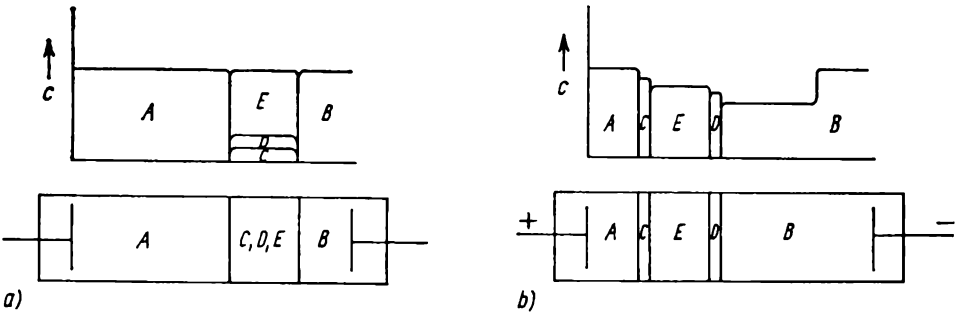


Bild 7.5.3. Isotachophorese
a) Konzentrationen und Verteilung der Komponenten vor und
b) nach der Trennung

und geringerer („terminator", B) Beweglichkeit. Alle Ionen wandern mit gleicher Geschwindigkeit in unmittelbarem Kontakt zueinander. Elektrische Feldstärkensprünge an den Zonengrenzen verhindern eine Diffusion und bewirken scharfe Trennungen. Eventuell zugesetzte „spacer" (E) mittlerer Beweglichkeit schieben sich zwischen ähnliche Ionen der Probe und erhöhen das scheinbare Auflösungsvermögen. Da sich an den Fraktionsgrenzen überdies ein definiertes Konzentrationsverhältnis einstellt, ist diese Methode auch zur Konzentrierung stark verdünnter Probelösungen geeignet.

LITERATURVERZEICHNIS

[7.1.1] WICKE, E.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69** (1965) 761
[7.1.2] KUHN, W.: Chemie-Ing.-Techn. **25** 12 (1953)
[7.2.1] STÖCKEL, E.: in Ausgewählte Methoden der organischen Chemie. (Hrsg. G. GEISELER), Bd. I, Berlin: Akademie-Verlag, 1963
[7.2.2] KRELL, E., H. P. FREY, G. GAWALEK u. G. WERNER: Einführung in die Trennverfahren. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1975
[7.2.3] HECKER, E.: Z. analyt. Chem. **181** (1961) 284
[7.2.4] FREISER, H.: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1957
[7.2.5] KOLTHOFF, I. M., E. B. SANDELL, E. J. MEEHAN u. S. BRUCKENSTEIN: Quantitative Chemical Analysis, London: The Macmillan Co., 4th ed., 1969, Chapter 14
[7.2.6] MARKL, P.: Extraktion und Extraktions-Chromatographie in der anorganischen Analytik. Frankfurt a. M.: Akadem. Verl. Ges. 1972 (Methoden der Analyse in der Chemie, Bd. 13)
[7.3.1] CONDER, I. R., u. C. L. YOUNG: Physicochemical Calculations by Gaschromatography. Chichester: Wiley 1979
[7.3.2] KARGER, B. L.: Analytic. Chem. **39** (1967) 24A
[7.3.3] GOUW, T. H. (ed.): Guide to modern methods of instrumental analysis. New York: Wiley, 1972
[7.3.4] SCHAY, G.: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1960
[7.3.5] KEULEMANS, A. I. M.: Gas-Chromatographie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1959
[7.3.6] KELLER, R. A.: J. Chromatogr. Sci. **11** (1973) 49
[7.3.7] COPIUS PEEREBOOM, J. W.: in »Comprehensive Analytical Chemistry« (Hrsg. C. L. WILSON und D. W. WILSON), Vol. II C, New York: Elsevier, 1971
[7.3.8] SNYDER, L. R.: Principles of Adsorption Chromatography. New York: M. Dekker, 1968
[7.3.9] GEISS, F.: Die Parameter der Dünnschichtchromatographie. Braunschweig: Vieweg, 1972
[7.3.10] KOVATS, E.: in »Advances in Chromatography« Vol. 1 (Hrsg. J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER) New York: M. Dekker, 1965
[7.3.11] ROHRSCHNEIDER, L.: J. Chromatogr. **22** (1966) 6
[7.3.12] Mc REYNOLDS, W. O.: Gaschromatographic Retention Data Evanston (Ill.): Preston Technical Abstracts Co., 1966
[7.3.13] MAJORS, R. E., H. G. BARTH u. a.: Analytic. Chem. **54** (1982) 323 R
[7.3.14] EPPERT, G.: Einführung in die schnelle Flüssigchromatographie (Hochdruckflüssigchromatographie) Berlin: Akademie-Verlag 1979
[7.3.15] KIRKLAND, J. J.: J. Chormatogr. **7** (1969) 7, 309, 361
[7.3.16] KIRKLAND, J. J.: ibid. **9** (1971) 206
[7.3.17] SNYDER, L. R., u. D. L. SAUNDERS: ibid. **7** (1969) 195
[7.3.18] SCOTT, R. P. W., u. J. G. LAWRENCE: ibid. **8** (1970) 195
[7.3.19] JANDERA, P., u. J. CHURACEK: J. Chromatogr. **91** (1974) 207, 223; **93** (1974) 17

[7.3.20] SNYDER, L. R.: High Perform. Liquid Chromatogr. **1** (1980) 207
[7.3.21] POLESUK, J., u. D. G. HOWERY: J. Chromatograph. Sci **11** (1973) 226
[7.3.22] KREJCI, M., u. N. POSPISILOVA: J. Chromatogr. **73** (1972) 105
[7.3.23] JOYNES, P. L., u. R. J. MAGGS: ibid. **8** (1070) 427
[7.3.24] VEENING, G.: J. Chem. Educat. **47** (1970) A 547
[7.3.25] VESPALEC, R., u. K. HANA: J. Chromatogr. **65** (1972) 53
[7.3.26] DAVENPORT, T. B.: ibid. **42** (1969) 219
[7.3.27] KIRKLAND, J. J.: Analytic. Chem. **43** (1971) 37 A
[7.3.28] SHERMA, J.: ibid. **39** (1967) 1497
[7.3.29] PRZESZLAKOWSKI: Chem. Reviews **15** (1971) 29
[7.3.30] KRAUSS, G.-J., u. G. KRAUSS: Experimente zur Chromatographie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981
[7.3.31] CRAMER, F.: Papierchromatographie. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1963
[7.3.32] HAIS, J. M., u. K. MACEK: Handbuch der Papierchromatographie. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, 1963
[7.3.33] TATA, J. R., u. A. W. HEMMINGS: J. Chromatogr. **3** (1960) 225
[7.3.34] SHERMA, J., u. B. FRIED: Analytic. Chem. **54** (1982) 45 R
[7.3.35] SMITH, J., u. A. D. BAITSHOLTS: J. Chromatogr. **82** (1973) 159
[7.3.36] SAUNDERS, L., u. L. R. SNYDER: J. Chromatogr. Sci. **8** (1970) 706
[7.3.37] JANAK, J.: J. Chromatogr. **78** (1973) 117
[7.3.38] STAHL, E.: (Hrsg.) Dünnschichtchromatographie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springerverlag, 1967
[7.3.39] RANDERATH, K.: Dünnschichtchromatographie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1962
[7.3.40] DETERMANN, H.: Gelchromatographie. Berlin, Heidelberg, New York: Springerverlag, 1967
[7.3.41] CHITUMBO, K., u. W. BROWN: J. Chromatogr. **80** (1973) 187
[7.3.42] VAN KREVELD, E., u. N. VAN DER HOED: J. Chromatogr. **84** (1973) 111
[7.3.43] DETERMANN, H.: Gelchromatography in Advances of Chromatography, Vol. **8**, Hrsg. J. C. GIDDINGS, R. A. KELLER New York: Marcel Dekker, 1969
[7.3.44] DETERMANN, H.: Angew. Chem. **76** (1964) 635
[7.3.45] DETERMANN, H.: Chimia **23** (1969) 94
[7.3.46] HEITZ, W.: Angew. Chem. **82** (1970) 675
[7.3.47] CAZES, J.: J. Chem. Educat. **47** (1970) A 461
[7.3.48] DE VRIES, A. J., M. LE PAGE u. a.: Analytic. Chem. **39** (1967) 935
[7.3.49] KRAMAR, R.: Allg. prakt. Chem. **23** (1972) 147
[7.3.50] YOZA, N.: J. Chromatogr. **86** (1973) 325
[7.3.51] HARTMANN, C. H.: Analytic Chem. **43** (1971) 113 A
[7.3.52] KISELEV, A. V.: in »Advances in Chromatography«. Vol. 4 (Hrsg. J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER) New York: M. Dekker, 1967
[7.3.53] ETTRE, L. S.: (Hrsg.) »Ancillary Techniques of Gas Chromatography«. Union Beach, New Jersey: International Flavors & Fragrances, 1969
[7.3.54] KAISER, R.: Chromatographie in der Gasphase. Bibliograph. Institut Mannheim
[7.3.55] ETTRE, L. S.: Open Tubular Columns in Gas Chromatography. New York: Plenum Press, 1965
[7.3.56] LEIBNITZ, E., u. H. G. STRUPPE: (Hrsg.) Handbuch der Gas-Chromatographie. 2. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1970
[7.3.57] METZNER, K.: Gaschromatographische Spurenanalyse. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1977
[7.4.1] ADAMS, B. A., u. E. L. HOLMES: J. Soc. chem. Ind. [London] **54** (1935) 1 T
[7.4.2] ARAKI, S., S. SUZUKI u. M. YAMADA: Talanta **19** (1972) 577
[7.4.3] VINTER, K. J., S. E. BOICHINOVA u. E. N. DENISOVA: J. angew. Chem. **46** (1973) 1471
[7.4.4] QURESKI, M., G. VARSHENEY u. F. KHAN: J. Chromatogr. **65** (1972) 547

[7.4.5] INCZÉDY, J.: Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern. Budapest: Verlag der ungarischen Akademie der Wissenschaften, 1964
[7.4.6] THOMPSON, C. M., u. N. F. KEMPER: Process Biochem. **2** (1967) 7
[7.4.7] EISNER, U.: Talanta **16** (1966) 27
[7.4.8] GEYER, R., u. P. NIKLAS: Z. analyt. Chem. **177** (1960) 166
[7.4.9] INCZÉDY, J.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **16** 256 (1974)
[7.4.10] GREEN, H.: Talanta **20** (1973) 139
[7.4.11] DORFNER, K.: Ionenaustauscher. Berlin: Verlag Walter De Gruyter & Co, 1970
[7.4.12] HERING, R.: Chelatbildende Ionenaustauscher. Berlin: Akademieverlag, 1967
[7.4.13] WOLF, F.: J. Chromatogr. **34** (1968) 59
[7.4.14] DORFNER, K.: Chemiker-Ztg. **85** (1961) 80, 113
[7.4.15] BUSER, W.: Helv. Chim. Acta **74** (1951) 1635
[7.4.16] KURODA, R., T. KONDO u. K. OGUMA: Talanta **20** (1973) 533
[7.4.17] ERDEY, L., J. INCZÉDY u. a.: Talanta **4** (1960) 25
[7.4.18] HELFERICH, F.: Ionenaustauscher. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie, 1959
[7.5.1] BRDICKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. 11. Aufl. Berlin: Akademie-Verlag, 1972
[7.5.2] THIERFELDER, W.: Thermodiffusion, in: Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie. (Hrsg. G. GEISELER) Bd. I Berlin: Akademie-Verlag, 1963
[7.5.3] CRAIG, L. C., u. T. P. KING: Dialysis. in: Methods of Biochemical Analysis. (Hrsg. D. GLICK) Bd. 10 New York, London: Interscience, 1962
[7.5.4] KUHN, A.: Kolloidchemisches Taschenbuch 5. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., 1960
[7.5.5] WILLIAM, J. W.: Ultracentrifugal Analysis, in: Theory and Experiment. New York, 1963
[7.5.6] ELIAS, H. G.: Makromoleküle. Basel, Heidelberg: Hüthig und Wepf, 1972
[7.5.7] MEYERHOF, G.: Bestimmung des Molekulargewichtes durch Diffusions- und Sedimentationsmessungen (Ultrazentrifuge), in HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie 4. Aufl. Bd. 3/1 Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955
[7.5.8] VOLLMERT, B.: Grundriß der makromolekularen Chemie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag: 1962
[7.5.9] TISELIUS, A.: Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 524
[7.5.10] KÜHN, R. A.: Immunelektrophorese-Fibel. 2. Aufl. Jena: VEB Gustav Fischer-Verlag, 1974
[7.5.11] WIEME, R. J.: Enzymaktivitäten nach Elektrophorese, in: Methoden der enzymatischen Analyse. Hrsg. H. U. BERGMEYER 2. Aufl. Bd. 1 Berlin: Akademie-Verlag, 1970
[7.5.12] GRASSMANN, W. u. K. HANNIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292** (1953) 32
[7.5.13] HAGLUND, H.: Isoelectric Focusing in pH Gradients, in: Methods of Biochemical Analysis (Hrsg. D. GLICK) Bd. 19 New York, London, Sydney: Interscience, 1970
[7.5.14] ARBUTHNOTT, J. P., u. J. A. BEELEY: Isoelectric Focusing. Sevenoaks: Butterworth, 1975
[7.5.15] SVENDSEN, P. J., u. C. ROSE: Sci. Tools [Stockholm] **17** (1970) 13
[7.5.16] BROGREN, C. H., u. P. J. SVENDSEN: Protides Biol. Fluids **22** (1974)

8. Mathematische Methoden der Analytik

8.1. Rechenhilfsmittel

Bei der Auswertung von Messungen sind Rechenoperationen der verschiedensten Art zu bewältigen. Neben den üblichen herkömmlichen Rechenhilfsmitteln greift man häufig auf die Möglichkeiten der elektronischen Rechentechnik zurück. Die dabei mögliche unmittelbare Kopplung von Analysengerät und Elektronenrechner erschließt der Analytik völlig neue Einsatzgebiete (z. B. FOURIER-Spektroskopie).

TASCHENRECHNER. Rechenstab und Logarithmentafel als klassische Rechenhilfsmittel für die quantitative Analyse wurden durch leistungsfähige Taschenrechner ersetzt. Neben dem Einsatz für Routineaufgaben (Grundrechenarten) bieten wissenschaftliche bzw. programmierbare Taschenrechner die Möglichkeit einer umfangreichen statistischen Auswertung der im Laboratorium anfallenden Daten (Stichprobentests, Varianzanalyse, Regressionsrechnung, Korrelation, Histogramm, Berechnung theoretischer Verteilungen), die bei einzelnen Taschenrechnern als Mikroprogramme fest eingebaut sind [8.1.1., 8.1.2.]. Einige programmierbare Taschenrechner gestatten den Anschluß verschiedener Peripheriegeräte (Drucker, Kassettenrekorder als Daten- und Programmspeicher oder die Kopplung mit Meß- oder Analysengeräten). Die Anwendung von Taschenrechnern verleitet durch die hohe Stellenkapazität zur Angabe von Ergebnissen mit unzweckmäßig vielen Ziffern. Daher ist die Beachtung der Präzision der Eingangsdaten (z. B. Titratorverbrauch auf 0,1 ml genau) besonders wichtig. Die Ergebnisse sollten durch einfache Überschlagsrechnungen (Vermeidung von Tastaturfehlern) überprüft werden. Durch die Festlegung sinnvoller Tastenfolgen sowie Nutzung der vorhandenen Speicher läßt sich die Bedienung des Taschenrechners vereinfachen (Vermeidung der Eingabe wiederholt benötigter Konstanten).

EINSATZ VON ELEKTRONENRECHNERN. Physikalische Analysenverfahren »produzieren« in kurzer Zeit eine große Anzahl von Resultaten. Diese sind mittels manueller Rechentechnik nicht mehr in vertretbarer Zeit auszuwerten. Eine deutliche Senkung der Auswertezeit ist möglich durch Einsatz der elektronischen Rechentechnik, das Analysenergebnis liegt praktisch unmittelbar am Ende der Messung vor. Gleichzeitig entfallen einige Fehlerquellen der manuellen Meßwerterfassung und -verarbeitung.

Für das Zusammenwirken von Analysengerät (Gaschromatograph, Spektrometer ...) (Bild 8.1.1) mit einem Rechner gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten [8.1.3].

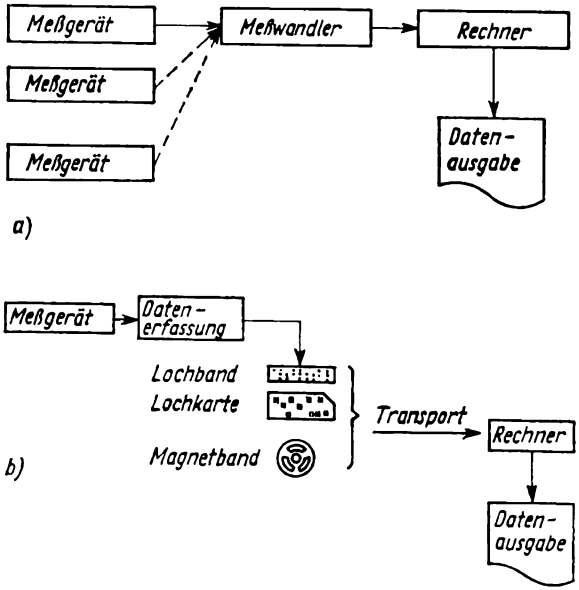


Bild 8.1.1. Prinzipielle Möglichkeiten der Kopplung Analysengerät – Rechner
a) on-line-Betrieb
b) off-line-Betrieb

Bei der indirekten Meßwertverarbeitung (off-line-Betrieb) werden die Meßwerte am Analysengerät digitalisiert und auf einem geeigneten Datenträger (Lochband, Magnetband, Lochkarte) zwischengespeichert. Die rechnerische Verarbeitung erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt auf einem räumlich getrennten, meist großen Digitalrechner. Eine zweite Möglichkeit stellt die direkte Meßwertverarbeitung (on-line-Betrieb) dar. Hierbei sind Analysengerät und Rechner unmittelbar miteinander gekoppelt, die anfallenden Meßwerte werden sofort digitalisiert und vom Rechner verarbeitet. Man benutzt häufig Kleinrechner mit einem sehr eng begrenzten Programm.

Die off-line-Verarbeitung besitzt den großen Vorteil, daß man durch Mitbenutzung eines Großrechners auch komplizierte Probleme bearbeiten kann. Nachteilig ist, daß das Rechenergebnis erst längere Zeit nach der Messung vorliegt. Außerdem ist die Zwischenspeicherung nur bei Geräten mit niedrigem Datenfluß (<20 Meßwerte/s) möglich. Diese Nachteile entfallen im on-line-Betrieb. Darüber hinaus wird es im on-line-Betrieb möglich, während des Meßvorganges bestimmte Geräte- und Meßparameter zu optimieren und die Einhaltung dieser Werte laufend zu überwachen (vgl. z. B. auch die FOURIER-Spektroskopie, Abschn. 4.4.1.). Der on-line-Betrieb ist deshalb für die Automatisierung eines Analysenverfahrens besonders geeignet.

Für den on-line-Betrieb gibt es verschiedene Betriebsarten. Im einfachsten Fall ist einem Analysengerät ein Rechner fest zugeordnet (»dedicated computer«). Man wendet dieses System an, wenn große Datenmengen in kurzer Zeit anfallen oder wenn umfangreiche Steueraufgaben für das Analysengerät erforderlich sind (z. B. FOURIER-Spektrometer).
Weiterhin ist es möglich, mehrere Analysengeräte mit relativ geringem Datenanfall (z. B. Gaschromatographen) einem einzigen Rechner zuzuordnen. Dabei werden die einzelnen Analysengeräte vom Rechner zeitlich nacheinander abgefragt (Zeitmultiplexverfahren). Schließlich können mit einem einzigen Rechner auch mehrere verschiedenartige Analysengeräte gekoppelt werden. Bei unterschiedlich schnellem Datenfluß sind für die einzelnen Geräte unterschiedliche Abfragezeiten erforderlich. Diese werden durch die time-sharing-Organisation des Zentralrechners festgelegt.

8.2. Signalbehandlung

Die vom Analysengerät registrierten Analogsignale lassen sich meist auf wenige typische Funktionen zurückführen. Es sind dies

- die Rechteckfunktion $y = f(t)$ bei Registrieren einfacher Intensitäts-Zeitabhängigkeiten (z. B. Flammenphotometrie),
- Verteilungsfunktionen $y = f(z)$ (LORENTZ- bzw. GAUSS-Funktionen z. B. eine IR-Bande oder ein gaschromatographischer Peak),
- Integralkurven einer Verteilungsfunktion (Stufenkurven, z. B. Polarogramm).

Dem Nutzsignal N ist das Rauschen R als Störgröße überlagert, das Intensitätsverhältnis I_N/I_R wird als Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) bezeichnet. Dicht benachbarte Signale lassen sich oft schwer auflösen. Ziel der rechnerischen Signalbehandlung ist es, störende Einflüsse auf das Nutzsignal zurückzudrängen und dadurch eine bessere oder leichtere Möglichkeit der Auswertung zu schaffen.

8.2.1. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Zur Präzisierung der Analysenwerte oder auch als Vorstufe für die weitere mathematische Datenbehandlung ist oft eine Unterdrückung des Meßwertrauschens erforderlich. Bei der Registrierung von Rechtecksignalen bringt die nachfolgende Integration mit einem einfachen Analogintegrator oft eine erhebliche Verminderung des Rauschens [8.2.1], (Bild 8.2.1). Rechentechnisch besonders einfach ist die gleitende Glättung durchzuführen, häufig setzt man auch die Meßwertakkumulation ein.

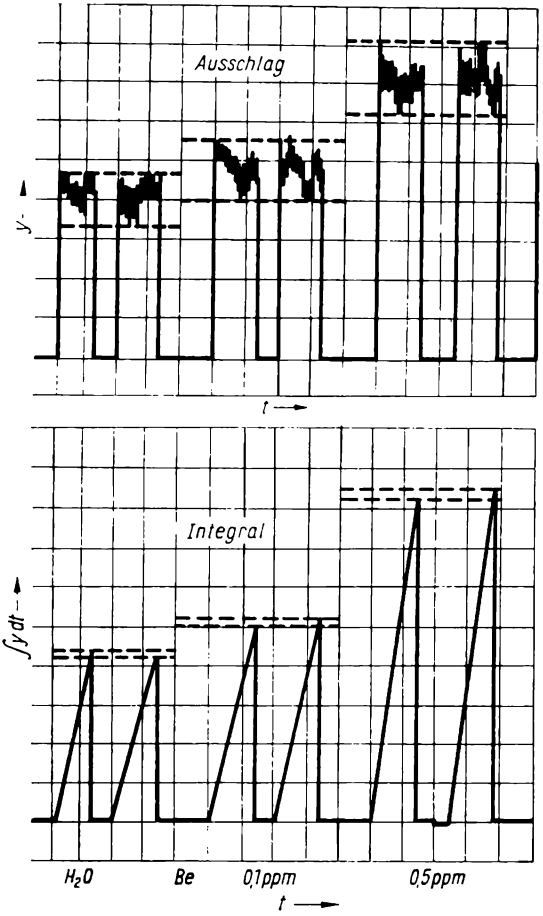


Bild 8.2.1. Verbesserung des Zufallsfehlers durch Meßwertintegration (beide Registrierungen erfolgten gleichzeitig)

GLEITENDE GLÄTTUNG [8.2.2]. Die Verringerung des Meßwertrauschens erreicht man durch eine fortlaufende Mittelwertbildung, d. h., man addiert zu jedem Meßpunkt y_t eine gleiche Zahl der rechts n_r und links n_l gelegenen Werte (z. B. $n_r = n_l = 3$). Nach Division durch die Zahl aller Meßpunkte erhält man einen durchschnittlichen Ordinatenwert $\bar{y}$ beim mittelsten Wert (Zentralwert) der Meßreihe. Es ist also

$$\bar{y} = \frac{1}{n_r + n_l + 1} \sum_{t=n_l}^{n_r} y_t \tag{8.2.1}$$

Nach Berechnung von $\bar{y}_1$ verschiebt man das Abszissenstück um einen Meßpunkt und wiederholt die Rechnung für diesen, für den folgenden usf. Es dürfen nur so-

viele Meßpunkte n_r bzw. n_l benutzt werden, daß sich die Kurve im Intervall linear approximieren läßt.
Die gleitende Glättung kann während der Datensammlung oder auch unabhängig davon später erfolgen. Durch das gleiche Gewicht der jeweils rechts und links benachbarten Messungen wird eine gute Anpassung der geglätteten Kurve an die ursprüngliche erreicht. Allerdings gehen bei der gleitenden Glättung (wie auch bei anderen glättenden Methoden) Einzelheiten im Verlauf der Kurve leicht verloren.

AKKUMULATION. Die Meßwertakkumulation ist ein besonders in der NMR- (aber auch in der optischen) Spektroskopie häufig angewandtes Verfahren. Dabei wird das Spektrum (bzw. ein Ausschnitt) n-mal registriert. Für jeden Punkt wird aus

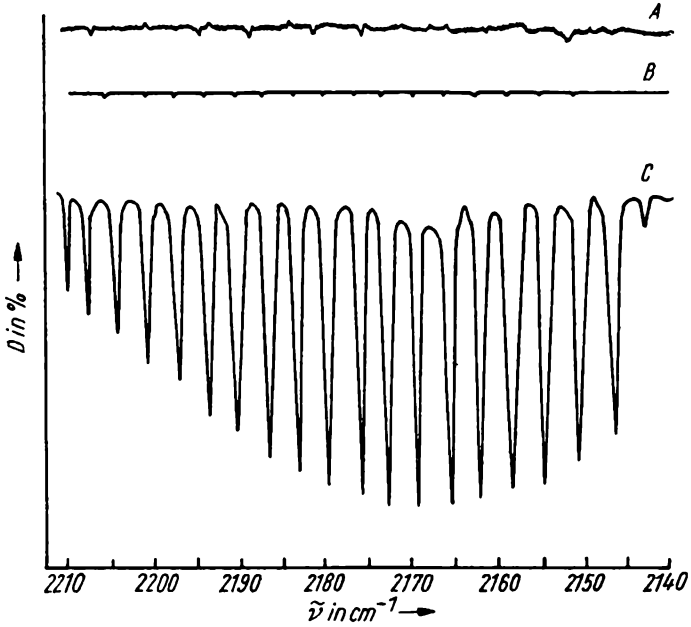


Bild 8.2.2. Akkumulation eines stark verrauschten IR-Spektrums (CO-Spuren)
A: Originalspektrum; B: $n = 32$; C: $n = 1000$

den n aufsummierten einzelnen Meßwerten der Mittelwert gebildet. Entsprechend Gleichung (1.2.4) verringert sich das Rauschen um den Faktor $1/\sqrt{n}$, dementsprechend verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Zum Beispiel kann man mit $n = 1000$ akkumulierten Messungen auch aus sehr stark verrauschten Registrierungen noch Informationen erhalten (Bild 8.2.2). Die Akkumulation führt man im on-line-Betrieb durch, dabei wird die Intensität y in äquidistanten Δz-Schritten gemessen, digitalisiert und vom Rechner verarbeitet. Problematisch ist die exakt reproduzierbare

Zuordnung der z-Werte, besonders bei sehr hohen Akkumulationsraten ($n = 10^2$ bis 10^4) mit den entsprechend langen Registrierzeiten (Größenordnung: 1 Tag pro Spektrum).

8.2.2. Verbesserung des Auflösungsvermögens

In Spektren oder in Gaschromatogrammen mit breiten oder überlappenden Signalen ist die Lagebestimmung des Signalmaximums oder überhaupt das Erkennen eines Signals oft schwierig. Durch geeignete rechnerische Verarbeitung kann häufig die Auflösung verbessert werden. Die am meisten eingesetzte Methode ist die ein- oder mehrfache Differentiation des Signals [8.2.3]. Möglich ist auch noch die Faltung eines Signals mit geeigneten Funktionen [8.2.4].

DERIVATIVMETHODEN. Zur Lagebestimmung eines Signalmaximums bildet man im einfachsten Fall von der Signalfunktion die erste Ableitung und ermittelt ihren Nulldurchgang. Dabei approximiert man die Signalfunktion $y = f(z)$ abschnittsweise nach der Methode der kleinsten Quadrate durch ein Polynom. Am Zentralwert $\tilde{z}$ dieses Abschnittes (ausgezählter mittlerer Wert) berechnet man die Ableitung. Danach verschiebt man die Abszisse um einen Meßpunkt und wiederholt die Rechenoperation.
Durch Berechnung der zweiten Ableitung kann man die Ausgangsfunktion in wesentlich geschärfter Form graphisch darstellen (Bild 8.2.3). Folgen die Signale der Aus-

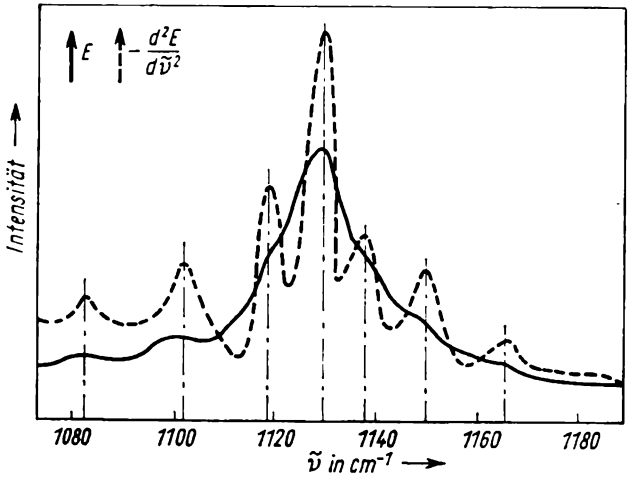


Bild 8.2.3. Ausschnitt aus einem IR-Spektrum:
—— direkt registrierte SO_2-Valenzschwingung
—— zweite Ableitung des Spektrums

gangsfunktion der LORENTZ-Form (Abschn. 1.3.), so verringert sich in der zweiten Ableitung die Signalhalbwertsbreite um den Faktor 0,33, allerdings entstehen an den Signalflanken gleichzeitig Nebenmaxima, die zu Fehldeutungen Anlaß geben können (Bild 8.2.4b). Bei der Ableitung eines Signals erhöht sich gesetzmäßig das Meßwertrauschen [8.2.1], man muß deshalb dem rechnerischen Differenzieren die Glättung des Signals (s. S. 489) voranstellen.

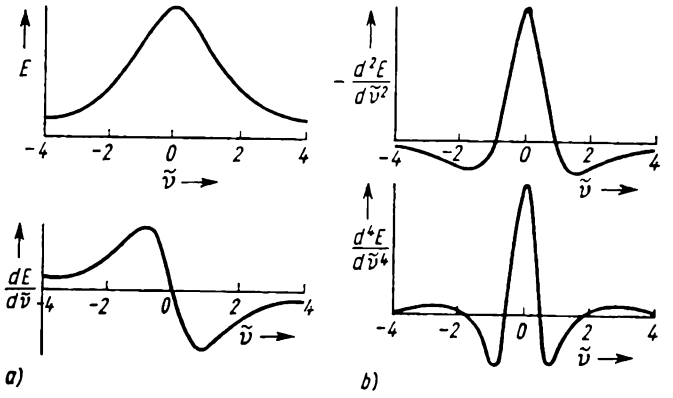


Bild 8.2.4. Höhere Ableitungen der LORENTZ-Funktion

Bei Betrachten höherer Ableitungen gelten für das Signalmaximum folgende Bedingungen:

$$f'(x) = 0; \quad f''(x) < 0; \quad f'''(x) = 0; \quad f^{IV}(x) > 0 \tag{8.2.2}$$

Durch gleichzeitige Diskussion dieser Kriterien [8.2.5] kann man die Signallage besonders präzise ermitteln.
Bei bekannter bzw. konstanter Signalform sind aus den Ableitungen auch Intensitätsangaben möglich (Bild 8.2.4b). Derivierte Spektren können deshalb auch zur quantitativen Analyse genutzt werden.

8.2.3. Meßwertkorrektur

Die auszuwertenden Signale sind häufig durch Nachbarsignale überlagert oder auch durch störenden Untergrund. Die Abtrennung des Untergrundes und die eventuelle Trennung sich überlagernder Signale müssen als Korrektur einer quantitativen Signalauswertung vorausgehen.

GRUNDLINIENKORREKTUR. Die Trennung von Signal und Untergrund erfolgt meist mit dem Grundlinienverfahren.

Die Grundlinie kann vom Rechner auf verschiedene Weise gelegt werden. Im einfachsten Fall werden zwei fest vorgegebene Punkte verbunden. Man kann auch die beiden kleinsten Werte der Funktion in einem vorgegebenen Abschnitt aufsuchen und durch sie eine Gerade legen (Zweipunktgleichung der Geraden bzw. eine Tangente). Das Legen der Grundlinie erfolgt immer erst, nachdem alle Meßpunkte im Rechner gespeichert sind.
Das Verfahren der Grundlinienkorrektur muß dabei an den analytischen Meßvorgang angepaßt werden. Im Bild 8.2.5 sind trapeziodale, tangentiale und horizontale Grundlinien als mögliche Varianten dargestellt.

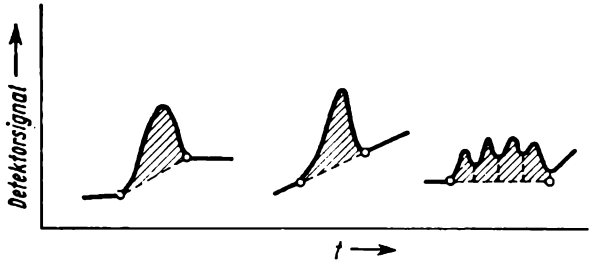


Bild 8.2.5. Grundlinienkorrektur in einem Gaschromatogramm

Bei einer Gruppe unaufgelöster Peaks mit driftender Grundlinie wird vom Rechner die Grundlinie an die jeweils tiefsten Einschnitte zwischen den einzelnen Peaks gelegt (»Gummibandmethode«, Bild 8.2.6).

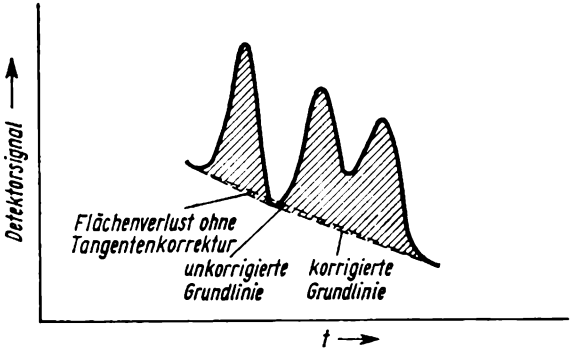


Bild 8.2.6. »Gummibandmethode« für das Anpassen der Grundlinie

SIGNALTRENNUNG. Bei Kenntnis der Bandenfunktion ist es möglich, mehrere sich überlagernde Banden zu trennen.
Besonders einfach (und ohne größeren Rechneraufwand durchzuführen) ist die von KAKIUTI und Mitarbeitern [8.2.6] beschriebene Methode. Für die Trennung einer Doppelbande (Bild 8.2.7) in ihre beiden Teilbanden (A und B) müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- die Bandenmaxima der Teilbanden A und B stimmen mit den Maxima im Bandenkomplex C überein,

- der Schnittpunkt der getrennten Banden (E_M) und der Sattelpunkt der Doppelbande (E_M^*) liegen bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{0M}$ mit $E_M = 0{,}5E_M^*$,
- die Doppelbande (C) ergibt sich an jeder Stelle durch Summation der Teilbanden, das bedeutet für die Maxima $E_A^* = E_A + E_B'$ und $E_B^* = E_B + E_A'$.

Es ergeben sich folgende Maximalextinktionen und Halbwertsbreiten (Bild 8.2.7):

$$E_A = E_A^* - 0{,}5E_M^*[\beta/(\alpha + \beta)]^{3/2}$$

$$E_B = E_B^* - 0{,}5E_M^*[\alpha/(\alpha + \beta)]^{3/2}$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2A} = 2\alpha[E_M^*/(2E_A - E_M^*)]^{1/2}$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2B} = 2\beta[E_M^*/(2E_B - E_M^*)]^{1/2}$$

Zur Trennung einer größeren Zahl sich überlagernder Signale (IR-Banden, gaschromatographische Peaks o. ä.) nähert man die einzelnen Signale durch eine LORENTZ- oder GAUSS-Funktion an (bzw. durch eine Mischfunktion aus beiden). Dem

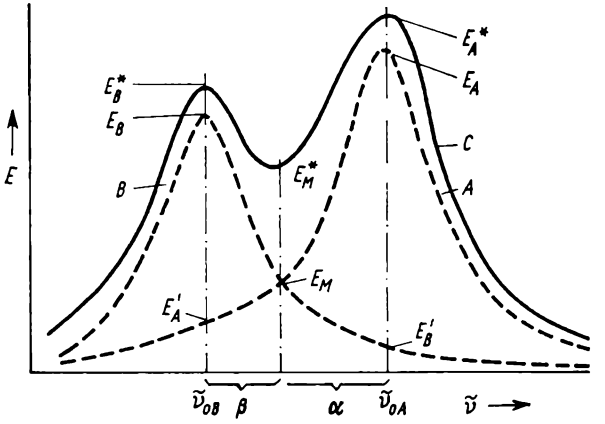


Bild 8.2.7. Trennung einer Doppelbande nach KAKIUTI [8.2.6]

Originalspektrum entnimmt man die Schätzwerte für Signalzahl, Signallage, Intensität und Halbwertsbreite. Nach vorgeschalteter Glättung [Gl. (8.2.1)] erfolgt Iteration, bis die Summe der Fehlerquadrate zwischen dem Originalspektrum und dem aus der Summe der Einzelsignale zusammengesetzten Komplexe eine vorgegebene Schranke unterschreitet.

Voraussetzung für diese Signaltrennung ist, daß die Signalfunktionen bekannt sind und daß die Grundlinie so gelegt wird, daß keine Signalfläche verloren geht. Für einen Großrechner können auf diese Weise bis zu 80 Parameter variiert werden, d. h., man kann etwa 20 bis 25 sich überlagernde Signale trennen. Bei passender Wahl der Parameter sind für die Trennung nur wenige Iterationen nötig, bei zu lockerer Auswahl konvergiert der Prozeß nicht. Bei Signalen sehr geringer Intensität muß mit

einem Fehler von $\geqq 100\%$ gerechnet werden. Im Bild 8.2.8 sind (für das Beispiel der symmetrischen SO_2-Valenzschwingung des 1.3-Bis-butylsulfonylpropans) der IR-Bandenkomplex und die rechnerisch getrennten Einzelbanden gezeigt.

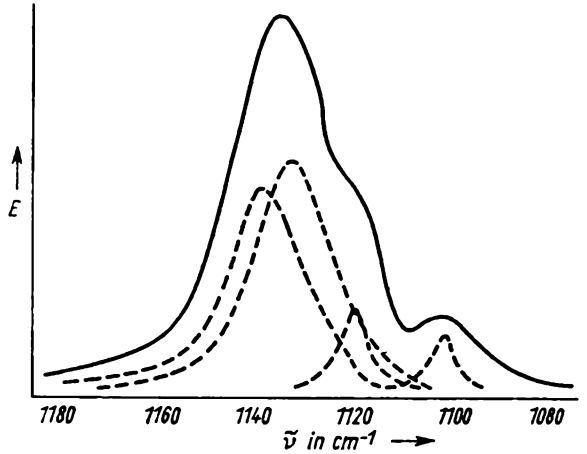


Bild 8.2.8. Getrennter Bandenkomplex (symmetrische SO_2-Valenzschwingung des 1.3-Bis-butylsulfonylpropans)

8.2.4. Meßwertverdichtung

Die nunmehr gewonnenen und fertig aufbereiteten Signale sollen durch möglichst wenige Maßzahlen charakterisiert werden. Neben der Lage des Signalmaximums oder der Signalhöhe im Maximum sind dies insbesondere die Fläche unter dem Signal und eventuell die Signalfunktion [8.2.].

FLÄCHENBERECHNUNG. Im einfachsten Fall werden für die Flächenberechnung im on-line- oder im off-line-Betrieb die in äquidistanten Δz-Abständen gemessenen Intensitäten y_i addiert. (Amplitudensummationsverfahren). Dabei mittelt sich gleichzeitig das Rauschen aus. Erfahrungsgemäß liefert die Amplitudensummation befriedigende Ergebnisse, wenn pro Signalhalbwertsbreite mindestens 20 Meßpunkte vorgesehen werden.
Bei einer begrenzten Zahl von Meßdaten ist die Flächenberechnung auch mit Hilfe von Interpolationsformeln möglich (SIMPSON-Regel oder Trapezformel). Dabei müssen die Meßpunkte fehlerfrei sein und es muß die Lage der Grundlinie exakt angebbar sein. Die Rechnung wird mehrfach wiederholt jeweils unter Halbierung der Abszissenabschnitte Δz. Man beendet die Iteration, wenn die Differenz zweier auf diese Weise berechneter Flächen eine vorgegebene Schranke unterschreitet. Zur Flächenberechnung mittels elektronischer Digitalrechner ist eine von ROMBERG [8.2.8] angegebene Methode besonders geeignet.

8.3. Die Behandlung von Meßergebnissen

Aufgabe des Analytikers ist es, erhaltene Analysenwerte zu beurteilen und die Leistungsfähigkeit von Analysenverfahren sachgemäß einzuschätzen. Hierbei geht es im wesentlichen um die quantitative Erfassung des aufgetretenen Zufallsfehlers und um den Nachweis systematischer Fehler. Bei der Auswertung von Analysenergebnissen liegt stets nur eine berenzte Zahl von Messungen vor (»Stichprobe«). Man erhält daraus die Schätzwerte $\bar{x}$ für den Mittelwert und s für die Standardabweichung (anstelle von μ und σ, Abschnitt 1.). Diese beiden Größen besitzen zentrale Bedeutung bei der Behandlung gemessener Werte.

8.3.1. Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen [8.3.1]

SCHÄTZUNG DER STANDARDABWEICHUNG. Zur Charakterisierung des Zufallfehlers eines Analysenverfahrens verwendet man den Schätzwert s der Standardabweichung. Übliche Verfahrensweise in der analytischen Chemie ist es, daß man eine Reihe von Proben verschiedenen Gehaltes untersucht und dabei eine beschränkte Zahl von Parallelbestimmungen durchführt. Bei Vorliegen von m Proben und jeweils n_A Parallelbestimmungen erhält man die Standardabweichung aus

$$s^2 = \frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2 + \ldots + \sum (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m} \qquad (8.3.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^m \sum_1^{n_A} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}}$$

x_{ji} i-ter Wert der j-ten Probe
$\bar{x}_j$ Mittelwert der j-ten Probe
n Zahl aller Messungen ($n = m\,n_A$)

Die Standardabweichung wird stets nur dem Betrage nach angegeben, ihr Quadrat nennt man die Varianz. Die im Nenner von Gleichung (8.3.1) stehende Größe $n - m$ entspricht der Zahl der Kontrollbestimmungen, man bezeichnet sie als die Zahl der Freiheitsgrade f. Die einzelnen Quadratsummen von Gleichung (8.3.1) berechnet man für jede der j Serien nach

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n_A \qquad (8.3.2)$$

Zur numerischen Berechnung transformiert man die Zahlenwerte derart, daß $\sum x_i \approx 0$ wird. Dadurch vermindert man den Rechenaufwand erheblich. Zur Angabe der Standardabweichung muß nach der Rechnung diese Transformation natürlich wieder rückgängig gemacht werden.

Beispiel 1. In fünf verschiedenen Proben wurde flammenphotometrisch der Gehalt an Natrium bestimmt. Für die Berechnung der Standardabweichung ergibt sich folgendes Schema:

Analysenwerte in mg Na/l			Transformation	transformierte Werte		
13,0	13,5	13,5	$X_{1l} = 10x_{1l} - 130$	0	5	5
10,5	11,0	10,0	$X_{2l} = 10x_{2l} - 100$	5	10	0
6,0	7,0	5,0	$X_{3l} = 10x_{3l} - 60$	0	10	−10
18,0	17,0	17,0	$X_{4l} = 10x_{4l} - 170$	10	0	0
15,5	15,3	16,0	$X_{5l} = 10x_{5l} - 150$	5	3	10

$$\sum (X_{1l} - \bar{X}_1)^2 = 0^2 + 5^2 + 5^2 - 10^2/3 = 17$$
$$\sum (X_{2l} - \bar{X}_2)^2 = 5^2 + 10^2 + 0^2 - 15^2/3 = 50$$
$$\sum (X_{3l} - \bar{X}_3)^2 = 0^2 + 10^2 + 10^2 - 0^2/3 = 200$$
$$\sum (X_{4l} - \bar{X}_4)^2 = 10^2 + 0^2 + 0^2 - 10^2/3 = 67$$
$$\sum (X_{5l} - \bar{X}_5)^2 = 5^2 + 3^2 + 10^2 - 18^2/3 = 26$$
$$\sum\sum (X_{jl} - \bar{X}_j)^2 = 360$$

Mit $n = 15$ (Gesamtzahl aller Bestimmungen) und $m = 5$ (Anzahl der Proben) wird

$$s = \sqrt{\frac{360}{15 - 5}} = 6$$

Nach Aufheben der Transformation ergibt sich die gesuchte Standardabweichung zu $s = 0{,}6$ mg Na/l mit $f = 10$ Freiheitsgraden.

Wird an den einzelnen Proben jeweils nur eine Doppelbestimmung durchgeführt, so vereinfacht sich Gleichung (8.2.1) zu

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_j' - x_j'')^2}{2m}} \tag{8.3.3}$$

$f = m$ Freiheitsgrade
x_j', x_j'' zusammengehörige Doppelbestimmungen

Beispiel 2. Bei der spektralanalytischen Manganbestimmung im Stahl wurden an 6 Proben Doppelbestimmungen durchgeführt. Für die Berechnung der Standardabweichung erhält man folgendes Schema:

Probe	x'	x''	$x' - x''$	$(x' - x'')^2$
1	1,46	1,45	0,01	0,0001
2	1,35	1,36	0,01	0,0001
3	0,89	0,85	0,04	0,0016
4	1,21	1,26	0,05	0,0025
5	1,13	1,13	0,00	0,0000
6	0,86	0,91	0,05	0,0025
	$\sum (x_j' - x_j'')^2$		=	0,0068

Damit ergibt sich die Standardabweichung zu

$$s = \sqrt{\frac{0{,}0068}{12}} = 0{,}024\,\%\ \text{Mn} \quad (f = 6\ \text{FG})$$

Jede ermittelte Standardabweichung ist als eine statistische Zufallsgröße anzusehen, d. h., bei Wiederholung des Versuches wird man etwas unterschiedliche Zahlenwerte für s erhalten. Für eine genügend sichere Aussage sollen deshalb der Standardabweichung 25 bis 30 Freiheitsgrade zugrunde liegen. Muß man aus zwingenden Gründen diese Zahl unterschreiten, so ist auf jeden Fall die Zahl der zugehörigen Freiheitsgrade anzugeben. Die Mehrfachbestimmungen an den einzelnen Proben sollen unabhängig voneinander durchgeführt werden, d. h., die Parallelbestimmungen sollen nicht unmittelbar nebeneinander angesetzt werden, sondern besser in zeitlichem Abstand. Die Standardabweichung ist oftmals abhängig von der Meßwertgröße oder auch von der Probenzusammensetzung. Eine für einen speziellen Fall gefundene Standardabweichung läßt sich damit nicht vorbehaltlos verallgemeinern. Das gilt insbesondere, wenn das Analysenverfahren von der Erprobung in den täglichen Routinebetrieb übergeht oder auch, wenn an der Bestimmung verschiedene Laboratorien beteiligt sind.
Man gibt die Standardabweichung üblicherweise als Absolutfehler s an, z. B. in mg, % abs. o. ä. Zeigt der Variationskoeffizient $V = s/\bar{x}$ die geringere Abhängigkeit von der Meßwertgröße, so wird man diese Art der Angabe bevorzugen. Analysenverfahren besitzen ganz allgemein dort ihr optimales Einsatzgebiet, wo Absolut- und Relativstandardabweichung beide möglichst klein sind (Abschn. 1.3.2.).

SCHÄTZUNG DES VERTRAUENSINTERVALLS. Analysenergebnisse werden meist in Form des arithmetischen Mittels angegeben. Für die Mittelbildung dürfen nur vergleichbare Messungen miteinander kombiniert werden, die Mittelbildung ist nicht statthaft, wenn die Meßwerte steigende oder fallende Tendenz (einen »Gang«) zeigen. Als Zufallsfehler zum Mittelwert benutzt man das Vertrauensintervall $\Delta\bar{x}$. Bei Benutzen des Schätzwertes der Standardabweichung s mit f Freiheitsgraden erhält man das Vertrauensintervall [Gl. (1.2.7)] aus

$$\Delta\bar{x} = \frac{t(P,f)\,s}{\sqrt{n_A}} \tag{8.3.4}$$

n_A Zahl der Parallelbestimmungen bei einer Probe

Die von der gewählten Sicherheit P und der Zahl der Freiheitsgrade f abhängigen Integrationsgrenzen sind von STUDENT theoretisch berechnet und tabelliert worden (Tab. 8.3.1).
Die Wahl von P ist zunächst eine Angelegenheit gegenseitiger Übereinkunft, üblich sind $P = 0{,}95$ oder für höhere Ansprüche $P = 0{,}99$. Mit dieser Festlegung sind dann objektiv gültige Aussagen möglich. Man darf für $P = 0{,}95$ annehmen, daß in 95% aller Fälle der Fehler kleiner ist als $\Delta\bar{x}$, muß aber gleichzeitig mit dem Risiko rechnen, daß in 5% aller Fälle die vorliegende Angabe unzutreffend ist. Analoges gilt für $P = 0{,}99$. Die oft noch anzutreffende Angabe des »mittleren Fehlers des Mittelwertes« (ebenfalls ein Vertrauensintervall mit $t = 1$) besitzt eine sehr geringe Aussagesicherheit, nämlich nur $P \leqq 0{,}68$.

Tabelle 8.3.1. Integralgrenzen der t-Verteilung für $P = 0{,}95$ und $P = 0{,}99$

f	$t(P,f)$ für $P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$	f	$t(P,f)$ für $P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
1	12,71	63,66	11	2,20	3,11
2	4,30	9,92	12	2,18	3,06
3	3,18	5,84	13	2,16	3,01
4	2,78	4,60	14	2,14	2,98
5	2,57	4,03	15	2,13	2,95
6	2,45	3,71	16	2,12	2,92
7	2,36	3,50	17	2,11	2,90
8	2,31	3,36	18	2,10	2,88
9	2,26	3,25	19	2,09	2,86
10	2,23	3,17	20	2,09	2,85

Das Vertrauensintervall wird in Verbindung mit dem zugehörigen Mittelwert als Absolut- oder als Relativfehler angegeben, also z. B. $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ bei Wahrscheinlichkeit P.

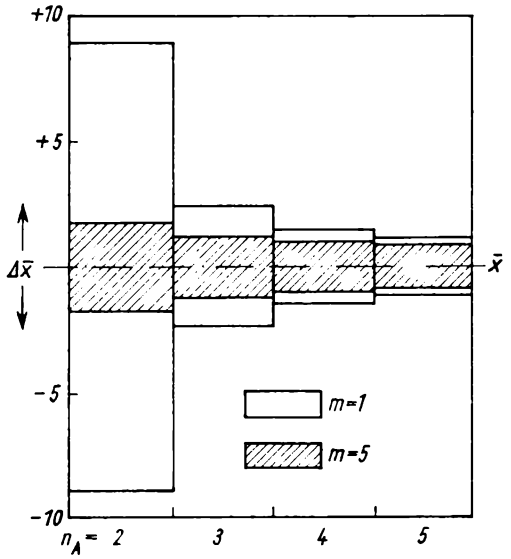


Bild 8.3.1. Vertrauensintervall für $\bar{x}$ in Abhängigkeit von der Zahl der Parallelbestimmungen bei $m = 1$ bzw. $m = 5$ Proben

Das nach Gleichung (8.3.4) berechnete Vertrauensintervall ist abhängig von der Zahl der Parallelbestimmungen n_A. Bei der Analyse nur einer Probe wird $f = n - 1$ Freiheitsgrade. Es sind dann (Bild 8.3.1) $n_A = 3$ bis 4 Parallelbestimmungen notwendig, um den Mittelwert hinreichend zu sichern. Können beim Berechnen von s aus $m \geqq 5$ Proben die Freiheitsgrade zusammengefaßt werden, so erniedrigt sich bei gleicher Schärfe die notwendige Zahl der Parallelbestimmungen auf $n_A = 2$.

Beispiel 4. Zum Mittelwert der ersten Probe des Beispiels 1 soll das Vertrauensintervall angegeben werden. Man benutzt die aus allen 5 Proben berechnete Standardabweichung s und erhöht dadurch die Zahl der Freiheitsgrade. Es ergibt sich:

$$\Delta\bar{x} = \frac{t(P = 0{,}95; f = 10)\, s}{\sqrt{n_A}} = \frac{2{,}23 \cdot 0{,}6}{\sqrt{3}} = 0{,}77$$

Damit erhält man als Gehalt dieser Probe (13,3 ± 0,8) mg Na/l für $P = 0{,}95$.

Durch die Angabe des Vertrauensintervalls ist die gültige Stellenzahl für den Mittelwert festgelegt. Für das dabei notwendige Auf- oder Abrunden gelten folgende Regeln:

1. Die Dezimalstelle, an der nach dem Runden die letzte Ziffer steht, wird als Rundestelle bezeichnet.
2. Um eine Zahl zu runden, addiert man zu ihr den halben Stellenwert der Rundestelle und läßt in der Summe die hinter der Rundestelle stehenden Ziffern weg.

Beispiele:

Zu rundende Zahl	8,579413	8,579613
Rundestelle	|	|
halber Rundestellenwert	0,0005	0,0005
Summe	8,579913	8,580113
gerundete Zahl	8,579	8,580

Die weggelassenen Ziffern sollen nicht durch Nullen ersetzt werden. Deshalb darf das Komma nicht weiter rechts als unmittelbar rechts neben der Rundestelle stehen. Dazu ist nötigenfalls vor dem Runden das Komma um hinreichend viele Dezimalstellen nach links zu verschieben unter gleichzeitiger Multiplikation mit der Zehnerpotenz, deren Exponent gleich ist der Anzahl der Verschiebestellen.

8.3.2. Statistische Prüfverfahren

Entscheidungen werden oft auf der Grundlage von Analysenwerten getroffen. Bei derartigen Entscheidungen ist es notwendig, subjektive Beeinflussungen auszuschließen und die Analysenwerte objektiv und allgemeingültig zu interpretieren. Dies ist möglich mit Hilfe statistischer Prüfverfahren.

Für weitaus die meisten Entscheidungen liegt eine endliche Zahl von Werten, die Stichprobe, vor. Aus ihnen muß auf das Verhalten der zugehörigen Grundgesamtheit geschlossen werden. Dieser Rückschluß von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit ist nur mit der Wahrscheinlichkeit P und dem Risiko $1 - P$ einer Fehlaussage möglich. Die Wahl von P ist eine Angelegenheit gegenseitiger Übereinkunft. Sie wird sich u. a. danach richten, welche Folgen eine eventuelle Fehlentscheidung nach sich ziehen kann. Falsche Gehaltsangaben z. B. bei einem Arzneimittel können sich sehr viel schwerwiegender auswirken als der fehlerhaft deklarierte Reinheitsgrad einer Laboratoriumschemikalie. Die Aussage muß deshalb im ersten Falle mit höherer Sicherheit erfolgen als im zweiten. Für den allgemeinen Gebrauch hält man sich oft an folgende Regeln:

- Läßt sich der geprüfte Unterschied (z. B. Differenz zwischen zwei Mittelwerten) mit $P > 0{,}99$ nachweisen, so gilt er als gesichert.
- Läßt sich der geprüfte Unterschied mit $P < 0{,}95$ feststellen, so sieht man ihn als nicht beweiskräftig an.
- Eine Entscheidung ist nicht eindeutig zu fällen für Aussagen zwischen $P = 0{,}95$ und $P = 0{,}99$. Durch Hinzunahme weiterer Meßwerte kann man die Situation oft in der einen oder anderen Richtung klären. Sind weitere Analysenwerte nicht verfügbar, so muß man die vorliegenden Werte in der ungünstigeren Weise interpretieren.

Die Aussage statistischer Prüfverfahren ist für den Analytiker oft unbequem. Vielfach wird das Prüfverfahren einen nicht beweiskräftigen ($P < 0{,}95$) oder einen fraglichen ($0{,}95 < P < 0{,}99$) Unterschied ergeben, obwohl man aufgrund subjektiver Erfahrungen einen echten Unterschied annehmen möchte. In solchen Fällen muß man sich vor Augen halten, daß alle diese Prüfverfahren aus dem verfügbaren Zahlenmaterial das überhaupt erreichbare Ausmaß an Information herausholen und daß stets die exakte Aussage der gefühlsmäßigen Abschätzung überlegen sein wird.

VERGLEICH ZWEIER STANDARDABWEICHUNGEN. Zum Vergleich zweier Standardabweichungen s_1 und s_2 mit f_1 und f_2 Freiheitsgraden bildet man das Verhältnis ihrer Varianzen (F-Test):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (F \text{ stets} > 1) \tag{8.3.5}$$

Den Wert dieses Bruches stellt man einer theoretisch abgeleiteten und tabellierten Prüfgröße gegenüber (Tab. 8.3.2). Diese hängt ab

- von der vereinbarten Größe $\bar{P}$,
- von der mit s_1 verknüpften Zahl von Freiheitsgraden f_1,
- von der mit s_2 verknüpften Zahl von Freiheitsgraden f_2.

Der Unterschied zwischen beiden Standardabweichungen wird als gesichert angesehen, wenn $F > F(\bar{P}, f_1, f_2)$.

Beispiel 5. Zu spektralanalytischen Zwecken wurde die Anregungskonstanz zweier verschiedener Typen von Funkenerzeugern verglichen [8.3.2]. Aus je 16 Meßwerten ergaben sich mit jeweils $f = 15$ Freiheitsgraden folgende Standardabweichungen für die gemessenen Schwärzungsdifferenzen:

Probe	Funkenerzeuger 1	2	$F = s_1^2/s_2^2$
Stahl	$s_1 = 0{,}24$	$s_2 = 0{,}08$	$F = 9{,}00$
Leichtmetall	$s_1' = 0{,}48$	$s_2' = 0{,}35$	$F' = 1{,}88$

Durch Interpolation erhält man aus Tabelle 8.3.2 $F(\bar{P} = 0{,}99; f_1 = f_2 = 15) = 3{,}52$ und $F(\bar{P} = 0{,}95; f_1 = f_2 = 15) = 2{,}41$. Damit ist die Überlegenheit des zweiten Funkenerzeugers für die Stahlanalyse gesichert ($9{,}00 > 3{,}52$). Bei der Leichtmetallanalyse reicht der gefundene Reproduzierbarkeitsunterschied ($1{,}88 < 2{,}41$) nicht aus, um einen verringerten Zufallsfehler unter Beweis zu stellen.

Tabelle 8.3.2. Integralgrenzen der F-Verteilung in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad f_1 und f_2 (entnommen [2.22])

a) für $P = 0{,}95$

f_2	$f_1 = 2$	3	4	5	6	8	12	20	50	∞	f_2
1	200	216	225	230	234	239	244	248	252	254	1
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,44	19,47	19,50	2
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,66	8,58	8,53	3
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,80	5,70	5,63	4
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,56	4,44	4,36	5
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,87	3,75	3,67	6
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,44	3,32	3,23	7
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,15	3,03	2,93	8
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,93	2,80	2,71	9
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,77	2,64	2,54	10
11	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,65	2,50	2,40	11
12	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,54	2,40	2,30	12
13	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,46	2,32	2,21	13
14	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,39	2,24	2,13	14
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,33	2,18	2,07	15
16	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,28	2,13	2,01	16
17	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,23	2,08	1,96	17
18	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,19	2,04	1,92	18
19	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,15	2,00	1,88	19
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,12	1,96	1,84	20
21	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,09	1,93	1,81	21
22	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,07	1,91	1,78	22
23	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,05	1,88	1,76	23
24	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	2,02	1,86	1,73	24
25	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	2,00	1,84	1,71	25
26	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,99	1,82	1,69	26
27	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,97	1,80	1,67	27
28	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,96	1,78	1,65	28
29	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,94	1,77	1,64	29
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,93	1,76	1,62	30
40	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,84	1,66	1,51	40
60	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,75	1,60	1,39	60
120	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,02	1,83	1,65	1,45	1,25	120
∞	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,57	1,35	1,00	∞
f_2	$f_1 = 2$	3	4	5	6	8	12	20	50	∞	f_2

Tabelle 8.3.2. (Fortsetzung)
b) für $P = 0{,}99$

f_2	$f_1 = 2$	3	4	5	6	8	12	20	50	∞	f_2
1	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6106	6208	6302	6366	1
2	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,42	99,45	99,48	99,50	2
3	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,05	26,65	26,35	26,12	3
4	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,37	14,02	13,69	13,46	4
5	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	9,89	9,55	9,24	9,02	5
6	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,72	7,39	7,09	6,88	6
7	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,46	6,15	5,85	5,65	7
8	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,67	5,36	5,06	4,86	8
9	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,11	4,80	4,51	4,31	9
10	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,71	4,41	4,12	3,91	10
11	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,74	4,40	4,10	3,80	3,60	11
12	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,50	4,16	3,86	3,56	3,36	12
13	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,30	3,96	3,67	3,37	3,16	13
14	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46	4,14	3,80	3,51	3,21	3,00	14
15	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,00	3,67	3,36	3,07	2,87	15
16	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	3,89	3,55	3,25	2,96	2,75	16
17	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,79	3,45	3,16	2,86	2,65	17
18	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,71	3,37	3,07	2,78	2,57	18
19	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,63	3,30	3,00	2,70	2,49	19
20	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,56	3,23	2,94	2,63	2,42	20
21	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,51	3,17	2,88	2,58	2,36	21
22	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,45	3,12	2,83	2,53	2,31	22
23	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,41	3,07	2,78	2,48	2,26	23
24	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,36	3,03	2,74	2,44	2,21	24
25	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,32	2,99	2,70	2,40	2,17	25
26	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,29	2,96	2,66	2,36	2,13	26
27	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,26	2,93	2,63	2,33	2,10	27
28	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,23	2,90	2,60	2,30	2,06	28
29	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,20	2,87	2,57	2,27	2,03	29
30	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,17	2,84	2,55	2,24	2,01	30
40	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	2,99	2,66	2,37	2,05	1,80	40
60	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,82	2,50	2,20	1,87	1,60	60
120	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,66	2,34	2,03	1,68	1,38	120
∞	4,60	3,78	3,32	3,02	2,80	2,51	2,18	1,87	1,52	1,00	∞
f_2	$f_1 = 2$	3	4	5	6	8	12	20	50	∞	f_2

Die F-Prüfung zeigt besonders deutlich die geringe Aussagekraft von Standardabweichungen mit nur wenigen Freiheitsgraden. Bei zwei Standardabweichungen mit $f_1 = f_2 = 3$ Freiheitsgraden darf man einen Unterschied erst dann in Erwägung ziehen ($0{,}95 < \bar{P} < 0{,}99$), wenn die eine Standardabweichung dreimal so groß ist wie die andere. Selbst für $f_1 = f_2 = 12$ Freiheitsgrade wird für die gleiche Aussage noch ein Verhältnis von $s_1/s_2 \approx \sqrt{3/1}$ gefordert. Zufallsfehler von Analysenverfahren lassen sich also mit der erforderlichen Schärfe nur aus Serien genügenden Umfanges beurteilen. Die Nachweisbarkeit eines Unterschiedes wird insbesondere beeinflußt durch die Größe f_2. Man muß deshalb für die kleinere der beiden Standardabweichungen eine möglichst hohe Zahl von Freiheitsgraden vorsehen.

VERGLEICH ZWEIER MITTELWERTE. Gegeben sind zwei Mittelwerte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$, die aus zwei Meßserien mit n_1 bzw. n_2 Messungen entstanden sind. Innerhalb beider Meßserien ist der Zufallsfehler als gleichgroß anzusehen. Es soll geprüft werden, ob die Differenz zwischen beiden Mittelwerten lediglich im Rahmen der zufällig möglichen Streuung liegt, oder ob sich ein systematischer Fehler bemerkbar gemacht hat. Man bildet hierfür den Ausdruck (t-Prüfung)

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n}} \tag{8.3.6}$$

wobei

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 \text{ Freiheitsgrade}$$

Den nach Gleichung (8.3.6) erhaltenen Wert t stellt man der Größe $t(P,f)$ (Tab. 8.3.1) gegenüber. Der Unterschied zwischen beiden Mittelwerten ist gesichert, wenn $t > t(P,f)$.

Beispiel 6. Bei der mikroanalytischen CH-Bestimmung fanden zwei Analytiker etwas verschiedene Werte. Es soll geprüft werden, ob diese Differenz auf systematische Fehler zurückzuführen ist.

gefundene Werte in % H		transformierte Werte X_{ji}	
Analytiker 1	Analytiker 2	Analytiker 1	Analytiker 2
15,69	15,76	−1	+6
15,67	15,81	−3	+11
15,71	15,74	+1	+4
15,74	15,75	+4	+5
	15,79		+9

$\sum X_{1i} = +1 \quad \bar{X}_1 = +0{,}25$
$\sum X_{2i} = +35 \quad \bar{X}_2 = +7{,}00$
$\sum (X_{1i} - \bar{X}_1)^2 = 1^2 + 3^2 + 1^2 + 4^2 - 1^2/4 = 26{,}75$
$\sum (X_{2i} - \bar{X}_2)^2 = 6^2 + 11^2 + 4^2 + 5^2 + 9^2 - 35^2/5 = 34{,}00$

Zum Vergleich des Zufallsfehlers beider Serien bildet man

$$F = S_1^2/S_2^2 = 8{,}92/8{,}50 = 1{,}05$$

Aus der Tabelle 8.3.2 findet man $F(P = 0{,}95; f_1 = 3; f_2 = 4) = 6{,}59$.
Damit ist zwischen den Versuchsfehlern beider Serien kein Unterschied nachweisbar. Man faßt die Quadratsummen zusammen

$$S = \sqrt{\frac{26{,}75 + 34{,}00}{4 + 5 - 2}} = 2{,}95$$

Die Gegenüberstellung der beiden Mittelwerte entsprechend Gleichung (8.3.6) ergibt

$$t = \frac{|0{,}25 - 7{,}00|}{2{,}95}\sqrt{\frac{4 \cdot 5}{4 + 5}} = 3{,}41$$

Mit $f = 7$ Freiheitsgraden werden (Tab. 8.3.1) $t(P = 0{,}95; f) = 2{,}37$ und $t(P = 0{,}99; f) = 3{,}50$. Der berechnete Wert überschreitet zwar $t(P = 0{,}95; f)$, nicht aber $t(P = 0{,}99; f)$. Damit ist eine eindeutige Beantwortung der gestellten Frage im Sinne der gegebenen Regeln nicht möglich. Man muß sich für die ungünstigere Interpretation der Mittelwerte entscheiden und sieht sie als unterschiedlich an.

Es kann vorkommen, daß eine Abweichung eines experimentell gefunden Mittelwertes $\bar{x}$ von einem theoretisch bekannten Gehalt oder von einer theoretisch abgeleiteten Zahl μ (z. B. Null oder Eins) zu untersuchen ist. Hierzu bildet man:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s}\sqrt{n_A} \tag{8.3.7}$$

Die berechnete Größe vergleicht man in der üblichen Weise mit $t(P, f)$.

Beispiel 7. Der theoretische Gehalt an Wasserstoff der im Beispiel 6 untersuchten Verbindung war mit $\mu = 15{,}73\%$ H berechnet. Man findet:

$$S_1 = \sqrt{26{,}75/3} = 2{,}99 \qquad S_2 = \sqrt{34{,}00/4} = 2{,}92$$

$$t_1 = \frac{|0{,}25 - 3{,}00|}{2{,}99}\sqrt{4} = 1{,}84 \qquad t_2 = \frac{7{,}00 - 3{,}00}{2{,}92}\sqrt{5} = 3{,}06$$

$$t(P = 0{,}95; f = 3) = 3{,}18 \qquad t(P = 0{,}95; f = 4) = 2{,}78$$

Für $P = 0{,}95$ ergibt sich, daß $t_1 < t(P, f)$ und $t_2 > t(P, f)$. Die Abweichung vom theoretischen Wert beim Analytiker 1 dürfte deshalb zufälligen Charakter tragen, während man beim Analytiker 2 einen systematischen Fehler in Betracht ziehen muß.

Da im Beispiel 7 der theoretische Wert μ bekannt war, konnte auf diese Weise die fehlerhafte Analysenserie leicht nachgewiesen werden. Ist der theoretische Wert unbekannt, so muß man die Entscheidung anhand einer dritten, unabhängig gewonnenen Serie fällen.

VERGLEICH ZWEIER ANALYSENSERIEN. Es liegen zwei Analysenserien aus n Wertepaaren $(x_i; y_i)$ vor, es soll geprüft werden, ob zwischen den beiden Serien ein mehr als zufälliger Unterschied besteht. Dazu ermittelt man für jedes Wertepaar $(x_i; y_i)$

die Differenz $d_i = y_i - x_i$. Es muß d unabhängig von x bzw. y sein. Das prüft man

Probe	Verfahren I	Verfahren II	Differenz d_i
1	x_1	y_1	$d_1 = y_1 - x_1$
2	x_2	y_2	$d_2 = y_2 - x_2$
.	.	.	.
m	x_m	y_m	$d_m = y_m - x_m$

Mittelwert $\bar{d} = \Sigma d_i/m$

durch graphisches Auftragen $d = f(x)$.

Die Abweichung des Mittelwertes $\bar{d} = \sum d_i/m$ von dem zu erwartenden Idealwert $d_0 = 0$ wird entsprechend Gleichung (8.3.7) geprüft:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d}\sqrt{m} \qquad s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{m - 1}}$$

$f = m - 1$ Freiheitsgrade

Man vergleicht in der üblichen Weise mit $t(P,f)$ (Tab. 8.3.1). Ein Unterschied ist nachgewiesen, wenn $t > t(P,f)$.

Beispiel 8. Zur Prüfung einer neuen maßanalytischen Sulfatbestimmung in Wässern [8.3.3] wurden 6 gravimetrisch eingestellte Wasserproben maßanalytisch analysiert. Folgende Werte (mg SO_4^{--}/l) wurden gefunden:

gravimetrisch (x_i)	maßanalytisch (y_i)	Differenz (d_i)
226,3	223,3	−3,0
273,5	274,0	+0,5
338,5	333,5	−5,0
386,6	382,1	−4,5
416,0	416,4	+0,4
502,0	499,2	−2,8

$\sum d_i = -14{,}4 \quad \bar{d} = -2{,}40$

Die d_i zeigen keine Abhängigkeit von x bzw. y (Bild 8.3.2). Man berechnet deshalb

$$s_d = \sqrt{\frac{3{,}0^2 + 0{,}5^2 + \ldots - 14{,}4^2/6}{5}} = 2{,}36$$

$$t = \frac{|2{,}40|}{2{,}36}\sqrt{6} = 2{,}49 < t(P = 0{,}95; f = 5) = 2{,}57$$

Es ist keine konstante systematische Abweichung nachweisbar.

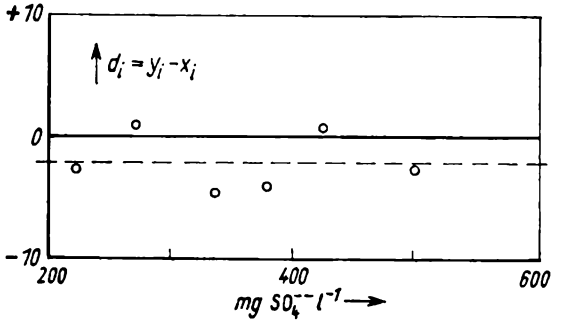


Bild 8.3.2. Vorprüfung zum Vergleich zweier Meßserien

AUSREISSERNACHWEIS. Bei mehrfacher Wiederholung einer Messung weicht zuweilen ein Meßwert nach der einen oder anderen Seite besonders stark ab, ohne daß hierfür eine Erklärung gefunden werden könnte. Man hat dann zu entscheiden, ob es sich um einen nur zufällig stärker streuenden Meßwert oder um einen »Ausreißer« handelt, den man bei der weiteren Verarbeitung des Zahlenmaterials streichen oder durch einen wiederholten Meßwert ersetzen darf. Zu diesem Zweck ordnet man die n_A Werte x_i einer Meßserie der Größe nach und bildet

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{|x_1 - x_{n_A}|} \tag{8.3.8}$$

x_1 ausreißerverdächtiger Wert

Die berechnete Größe Q stellt man dem Tabellenwert $Q(\bar{P}, n_A)$ (Tab. 8.3.3) gegenüber. Der Ausreißer gilt als erwiesen, wenn $Q > Q(\bar{P}, n_A)$.

Tabelle 8.3.3. Grenzwerte zur Ausreißerprüfung (nach DEAN und DIXON [8.3.4])

n_A	$Q(\bar{P}, n_A)$ für $\bar{P} = 0{,}90$	$\bar{P} = 0{,}95$	$\bar{P} = 0{,}99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Beispiel 9. Bei der flammenphotometrischen Natriumbestimmung ergaben sich folgende Werte (bereits der Größe nach geordnet):

10,02; 10,12; 10,16; 10,18; 10,20% Na

Der Wert $x_1 = 10{,}02\%$ Na ist ausreißerverdächtig. Gemäß Gleichung (8.3.8) bildet man

$$Q = \frac{10{,}12 - 10{,}02}{10{,}20 - 10{,}02} = 0{,}56$$

Wegen $Q = 0{,}56 < Q(P = 0{,}95; n_A = 5) = 0{,}64$ (Tab. 8.2.3) ist x_1 nicht beweiskräftig als Ausreißer anzusehen.

8.3.3. Zusammenhänge zwischen Meßdaten

Durch Messung hat man m Wertepaare $(x_i; y_i)$ gefunden. Es interessiert, ob zwischen den x_i und den y_i ein Zusammenhang nachweisbar ist oder als weiterer Schritt die Angabe der Funktion $y = f(x)$. Der Nachweis eines Zusammenhanges ist mittels Korrelationsrechnung möglich, die gesuchte Funktion ergibt sich aus der Regressionsrechnung.

NACHWEIS VON ZUSAMMENHÄNGEN. Ein besonders einfacher Nachweis ist auf graphischem Wege [8.3.5] möglich.

- Man trägt die m Wertepaare in das Koordinatensystem ein (Bild 8.3.3a).
- Man bestimmt die Zentralwerte $\tilde{x}$ bzw. $\tilde{y}$.
  Bei ungeradem m ist dies der ausgezählte mittelste Wert, bei geradem m ist der Zentralwert das arithmetische Mittel der beiden mittelsten Werte.
- Durch $\tilde{x}$ legt man eine Parallele zur Ordinatenachse; analog legt man eine zur Abszissenachse parallele Linie durch $\tilde{y}$.
- Die Quadranten werden mit Vorzeichen versehen.
- Ein durchsichtiger Zeichenwinkel wird von $\tilde{x}$ ausgehend parallel nach rechts verschoben (Bild 8.3.3b), bis oberhalb oder unterhalb von $\tilde{y}$ nur noch ein Punkt (●) liegt. Die auf der anderen Seite von $\tilde{y}$ liegenden n_p Punkte werden ausgezählt ($n_p = 2$).
- Dies wiederholt man
  von $\tilde{x}$ ausgehend nach links (Bild 8.3.3c; $n_p = 2$),
  von $\tilde{y}$ ausgehend (Bild 8.3.3d) nach unten ($n_p = 1$) und
  von $\tilde{y}$ ausgehend nach oben ($n_p = 3$).
- Man addiert die gefundenen Punktzahlen unter Berücksichtigung des Quadrantenvorzeichens

$$N_p = \sum_1^4 n_p \tag{8.3.9}$$

und vergleicht mit $N_p(P)$ (Tabelle 8.3.4).

Tabelle 8.3.4. Grenzwerte zur graphischen Korrelationsprüfung [8.3.5]

P	$N_p(P)$
0,90	9
0,95	11
0,98	13
0,99	14

Einen Zusammenhang zwischen x und y darf man bei $N_p = 2 + 2 + 1 + 3 = 8$ mit $P < 0{,}90$ annehmen.

Zur zahlenmäßigen Charakterisierung des Zusammenhanges dient der Korrelationskoeffizient r bzw. das Bestimmtheitsmaß $B = r^2$. Straffe gleichsinnige Korrelation

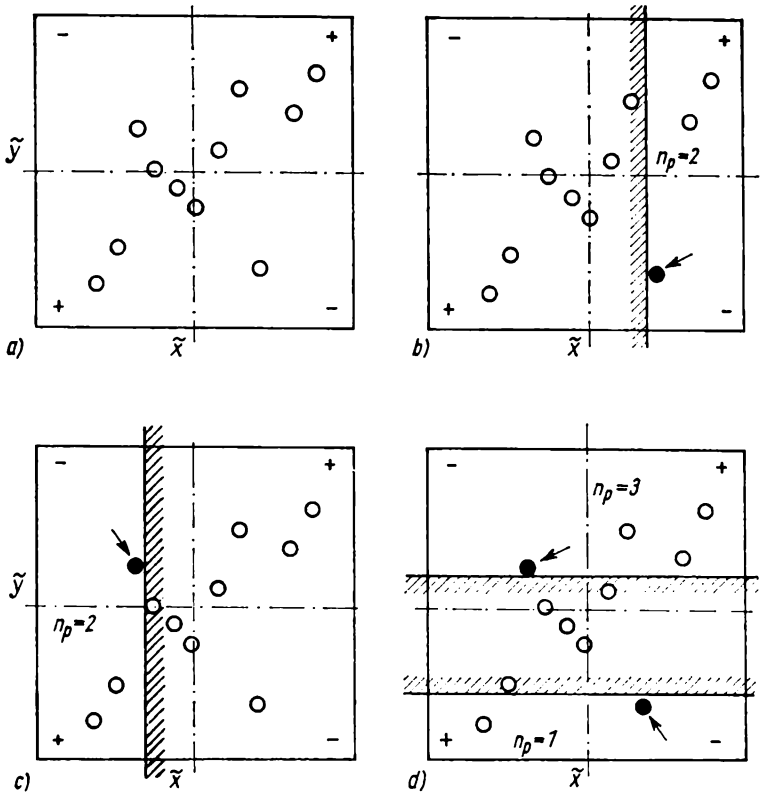


Bild 8.3.3. Graphische Ermittlung einer Korrelation [8.3.5]
a) bis d) vgl. Teilschritte S. 508

Tabelle 8.3.5. Grenzwerte $r(P, f)$ zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten

f	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$	f	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$	f	$P = 0{,}95$	$P = 0{,}99$
1	1,00	1,00	11	0,55	0,68	25	0,38	0,49
2	0,95	0,99	12	0,53	0,66	30	0,35	0,45
3	0,88	0,96	13	0,51	0,64	35	0,33	0,42
4	0,81	0,92	14	0,50	0,62	40	0,30	0,39
5	0,75	0,87	15	0,48	0,61	45	0,29	0,37
6	0,71	0,83	16	0,47	0,59	50	0,27	0,35
7	0,67	0,80	17	0,46	0,58	60	0,25	0,33
8	0,63	0,77	18	0,44	0,56	70	0,23	0,30
9	0,60	0,74	19	0,43	0,55	80	0,22	0,28
10	0,58	0,71	20	0,42	0,54	100	0,20	0,25

wird durch $r = +1$, straffe gegensinnige durch $r = -1$ angezeigt. Für die einfache lineare Korrelation erhält man r aus

$$r = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]\,[m \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \tag{8.3.10}$$

Ein Zusammenhang zwischen x und y ist nur gesichert, wenn $r > r(P,f)$ bei $f = m - 2$ Freiheitsgraden (Tab. 8.3.5). Zur Berechnung von r transformiert man die Meßwerte in der früher (Beispiel 1) beschriebenen Weise.

AUFSTELLEN DER FUNKTION. Es wird angenommen, daß ein linearer Zusammenhang $y = a + bx$ vorliegt, die Konstanten a und b sind zu ermitteln.

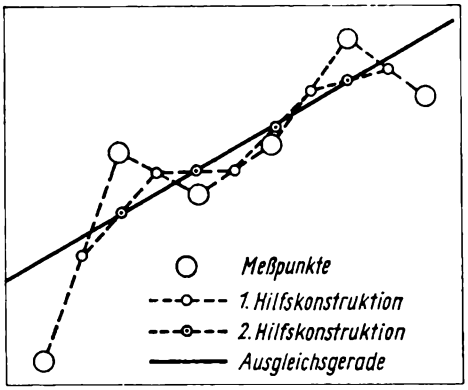


Bild 8.3.4. Graphische Ermittlung der Ausgleichsgeraden bei stark streuenden Werten

Zur graphischen Bestimmung trägt man die Meßwerte in das Koordinatennetz ein. Mit einem durchsichtigen Lineal legt man in diesem Punktschwarm eine Gerade. Dabei sollen die einzelnen Punkte gleichmäßig ober- und unterhalb der Geraden verteilt sein. a ergibt sich aus y für $x = 0$, b stellt den Tangens des Anstiegswinkels dar. Bei stark streuenden Werten verbindet man die einzelnen Punkte geradlinig. Durch die Mitten der erhaltenen Strecken werden wiederum Verbindungslinien gezogen. Dieses Verfahren setzt man fort, bis man eine Punktschar erhalten hat, durch die sich die Ausgleichsgerade bequem legen läßt (Bild 8.3.4).
Zum rechnerischen Ermitteln der Konstanten a und b dient die Regressionsrechnung. Bei Minimieren der Fehlerquadratsumme wird bei m Wertepaaren $(x_i; y_i)$

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \tag{8.3.11}$$

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{m} \tag{8.3.12}$$

Die Streuung zwischen den gemessenen y_i und den nachträglich aus $y = a + bx$ berechneten Y_i ergibt sich zu

$$s_y^2 = \frac{\sum_1^m (y_i - Y_i)^2}{m - 2} \tag{8.3.13}$$

$f = m - 2$ Freiheitsgrade

und

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i \tag{8.3.14}$$

Bei Auswerten von Gleichung (8.3.14) muß auf eine genügend hohe Zahl von Dezimalstellen geachtet werden.

Die Varianzen von a und b folgen aus der quadratischen Fehlerfortpflanzung zu

$$s_b^2 = \frac{m s_y^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \tag{8.3.15}$$

$$s_a^2 = \frac{s_y^2 \sum x_i^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \tag{8.3.16}$$

Daraus ergibt sich das Vertrauensintervall für a und b zu

$$\Delta b = t(P,f)\, s_b \qquad \Delta a = t(P,f)\, s_a \tag{8.3.17}$$

Bei einem Zusammenhang $y = bx$ vereinfacht sich die Rechnung, es wird

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \tag{8.3.18}$$

$$s_y^2 = \sum (y_i - Y_i)^2 = s_y^2 (m - 1) = \sum y_i^2 - b \sum x_i y_i \tag{8.3.19}$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2}{\sum x_i^2} \tag{8.3.20}$$

Beispiel 10. Zur Eichung der uv-photometrischen Benzenbestimmung in Ethylalkohol wurden die Extinktionen von sieben Proben bekannten Gehalten gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

Konzentration x_i (g Benzen/l)	Extinktion y_i
0,2	0,20
0,5	0,37
1,0	0,64
1,5	0,93
2,0	1,22
2,5	1,50
3,0	1,80

Zum Aufstellen der Eichfunktion gleicht man rechnerisch aus. Man bestimmt zunächst

$$\sum x_i = 10{,}7 \qquad \sum x_i^2 = 22{,}79 \qquad (\sum x_i)^2 = 114{,}49$$

$$\sum y_i = 6{,}66 \qquad \sum y_i^2 = 8{,}4298 \qquad \sum x_i y_i = 13{,}850$$

Damit ergibt sich nach Gleichung (8.3.11) und (8.3.12)

$$b = \frac{7 \cdot 13{,}850 - 10{,}7 \cdot 6{,}66}{7 \cdot 22{,}79 - 114{,}49} = 0{,}570337$$

$$a = \frac{6{,}66 - 0{,}570337 \cdot 10{,}7}{7} = 0{,}079628$$

Die Quadratsumme für die Varianz zwischen gemessenen und berechneten Werten findet man nach Gleichung (8.3.14) zu

$$\sum (y_i - Y_i)^2 = 8{,}429800 - 0{,}079628 \cdot 6{,}66 - 0{,}570337 \cdot 13{,}850$$

$$= 0{,}000311$$

$$s_y^2 = \frac{0{,}000311}{5} = 0{,}0000622$$

Die Varianzen für die Konstanten b und a erhält man aus Gleichung (8.3.15) und (8.3.16) zu

$$s_b^2 = \frac{7 \cdot 0{,}0000622}{7 \cdot 22{,}79 - 114{,}49} = 0{,}000009\,85$$

$s_b = 0{,}00314$ (mit $f = 5$ Freiheitsgraden)

$$s_a^2 = \frac{0{,}0000622 \cdot 22{,}79}{7 \cdot 22{,}79 - 114{,}49} = 0{,}000031\,47$$

$s_a = 0{,}00561$ (mit $f = 5$ Freiheitsgraden)

Bei $P = 0{,}95$ wird $t(P,f) = 2{,}57$, damit erhält man $t(P,f)\, s_b = 0{,}0807$ und $t(P,f)\, s_a = 0{,}014$. Die gesuchten Konstanten der Eichfunktion sind also bei $P = 0{,}95$

$$b = 0{,}570 \pm 0{,}008$$

$$a = 0{,}079 \pm 0{,}014$$

8.3.4. Gezielte Verbesserungen von Analysenverfahren

FEHLERAUFLÖSUNG. Der gesamte Zufallsfehler eines Analysenverfahrens setzt sich additiv aus den Varianzen s_i^2 der Teilfehler zusammen. Will man die Präzision eines Analysenverfahrens verbessern, so muß man bei dem Schritt mit dem höchsten Teilfehler beginnen. Die Teilfehler eines Analysenverfahrens zu ermitteln ist möglich mit Hilfe der Fehlerauflösung.

Für den (einfachsten) Fall des Zusammenwirkens zweier Fehlerursachen (z. B. Trennoperationen und Bestimmungsoperationen) entnimmt man der durch Lösen homogenisierten Probe wenigstens 6 Teilproben durch Aliquotieren. Jede dieser Teilproben unterwirft man dem ersten Verfahrensschritt, etwa der Trennung. Danach teilt man jede der Teilproben durch Aliquotieren in zwei genau gleiche Hälften und

unterwirft jede dem zweiten Verfahrensschritt, der Bestimmung (Bild 8.3.5). Den Bestimmungsfehler kann man aus den Doppelbestimmungen an jeder Teilprobe berechnen. Nach Gleichung (8.3.3) ist

$$s_B^2 = \frac{\sum (x_i' - x_i'')^2}{2m}$$

$f_B = m$ Freiheitsgrade

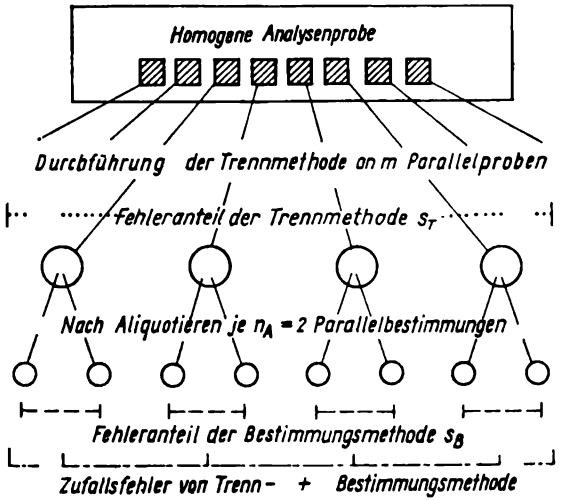


Bild 8.3.5
Schema zur Fehlerauflösung

Die Streuung der Mittelwerte $\bar{x}_j$ wird durch die Zufallsfehler beider Verfahrensschritte beeinflußt. Man kann deshalb den Fehleranteil der Trennoperation indirekt durch Differenzbildung ermitteln. Es ist

$$s_{B+T}^2 = s_B^2 + n_A s_T^2 = \frac{n_A \sum (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{m - 1} \tag{8.3.21}$$

$f_{B+T} = m - 1$ Freiheitsgrade
$\bar{\bar{x}}$ Gesamtmittelwert
n_A Anzahl der Parallelbestimmungen

Die Quadratsumme berechnet man nach

$$n_A \sum (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 = \frac{\left(\sum_1^n x_{j1}\right)^2}{n_A} - \frac{\left(\sum_1^m \sum_1^{n_A} x_{j1}\right)^2}{m\, n_A} \tag{8.3.22}$$

Die Trennoperation trägt dann gesichert zum Gesamtfehler bei (d. h. $s_T \neq 0$), wenn nach Gleichung (8.3.5)

$$F = \frac{s_{B+T}^2}{s_B^2} > F(\bar{P}; f_{B+T}; f_B)$$

Entsprechend Gleichung (8.3.21) ergibt sich dann der Fehlerbeitrag der Trennoperation zu

$$s_T^2 = \frac{s_{B+T}^2 - s_B^2}{n_A} \tag{8.3.23}$$

Beispiel 11. Zur Gehaltsbestimmung von NaCl-Lösungen erfolgt zunächst Ionenaustausch $Na^+ \rightarrow H^+$ am Kationenaustauscher, anschließend wurde die freie Säure titriert. Die Fehleranteile von Kationenaustausch und Titration sollen bestimmt werden. Entsprechend dem Versuchsschema (Bild 8.3.5) wurden 8 Lösungen über Austauschsäulen gegeben. Das Eluat wurde in zwei Hälften geteilt, in denen die Gehaltsbestimmung vorgenommen wurde. Folgende Werte in (ml 0,1 N NaOH) wurden titriert:

Säule	A	B	C	D	E	F	G	H
1. Titr.	19,80	19,88	19,81	19,81	19,75	19,88	19,88	19,90
2. Titr.	19,85	19,85	19,78	19,80	19,78	19,90	19,85	19,88

Gesamtmittelwert $\bar{\bar{x}} = 19{,}84$
Transformation nach $X_i = 100x_i - 1984$

1. Titr.	+6	+4	−3	−3	−9	+4	+4	+6
2. Titr.	+1	+1	−6	−4	−6	+6	+1	+4
Summen	+7	+5	−9	−7	−15	+10	+5	+10

Gesamtsumme +6

Berechnung der Varianzen [Gl. (8.3.22)]

$$n_A \sum (X_j - \bar{\bar{X}})^2 = \frac{7^2 + 5^2 + 9^2 + \ldots}{2} - \frac{6^2}{16} = 325$$

$$S_{B+T}^2 = 325/7 = 46{,}4 \quad \text{mit} \quad f_{B+T} = 7\ \text{FG}$$

$$\sum (X_i' - X_i'')^2 = 5^2 + 3^2 + 3^2 + 1^2 + \ldots = 70 \quad [\text{Gl.}(8.3.3)]$$

$$S_B^2 = 70/16 = 4{,}4 \quad \text{mit} \quad f_B = 8\ \text{FG}$$

Vergleich der Varianzen

$$F = \frac{46{,}4}{4{,}4} = 10{,}5 > F(P = 0{,}99; f_1 = 7; f_2 = 8) = 6{,}18$$

Die Trennoperation bringt einen zusätzlichen Fehler in das Verfahren.

Fehlerauflösung [Gl. (8.3.23)]

$$S_T^2 = \frac{46{,}4 - 4{,}4}{2} = 21{,}0$$

$$S_T = 4{,}57$$

$$S_B = 2{,}10$$

bzw. rücktransformiert

$$s_T = 0{,}046\ \text{ml 0,1 N NaOH} \quad s_B = 0{,}021\ \text{ml 0,1 N NaOH}$$

Für die Trennoperation (Ionenaustausch) muß im vorliegenden Falle die bessere Reproduzierbarkeit erreicht werden.

NACHWEIS VON EINFLUSSGRÖSSEN. Die Bestimmung eines Elementes wird maßgeblich beeinflußt durch die gewählten experimentellen Bedingungen, vielfach auch durch andere, in der Probe enthaltenen Bestandteile. Den Einfluß derartiger Größen kann man mit Hilfe von Faktorexperimenten [8.3.6, 8.3.7] nachweisen. Im Gegensatz zur klassischen Versuchsanlage ändert man bei dem Faktorexperiment gleichzeitig alle Einflußfaktoren und beobachtet die Veränderung der geprüften Größe. Eine Möglichkeit, die Einflüsse vieler Variablen mit relativ wenigen Versuchen qualitativ nachzuweisen, bieten Multifaktorpläne nach PLACKETT und BURMAN [8.3.8]. Mit diesen Plänen können die Einflüsse von N Variablen mit nur $M = N + 1$ Versuchen ermittelt werden. Jede dieser Variablen gibt man im Versuch auf $L = 2$ Stufen vor, z. B. das Störelement ist anwesend (+) oder abwesend (−). PLACKETT-BURMAN-Pläne sind an die Voraussetzung geknüpft, daß die Anzahl der Versuche M durch L^2, also durch 4 teilbar sein muß. Der kleinstmögliche Plan umfaßt 8 Versuche, mit denen die Einflüsse von 7 Variablen untersucht werden könnten. Dieser Wert läßt sich jedoch nicht voll realisieren, da einige der Variablen als »Scheinvariable« unbelegt bleiben müssen zur Schätzung des Zufallsfehlers. Ein PLACKETT-BURMAN-Plan für 7 Variable hat folgendes Aussehen:

Versuchs-Nr.	Variable ($x_A \ldots x_N$)							Ergebnis
(1 ... M)	x_A	x_B	x_C	x_D	x_E	x_F	x_G	y_M
1	+	+	+	−	+	−	−	y_1
2	+	+	−	+	−	−	+	y_2
3	+	−	+	−	−	+	+	y_3
4	−	+	−	−	+	+	+	y_4
5	+	−	−	+	+	+	−	y_5
6	−	−	+	+	+	−	+	y_6
7	−	+	+	+	−	+	−	y_7
8	−	−	−	−	−	−	−	y_8

In der ersten Zeile steht immer $M/2$-mal das Symbol (+) und $[(M/2)-1]$-mal das Symbol (−) in zufälliger Anordnung. Die 2 ... $(M-1)$-te Zeile entsteht durch einfache cyclische Vertauschung. Als M-te Zeile wird eine Zeile mit N Versuchen auf der unteren Stufe hinzugefügt. In jeder Spalte kommt jede Variable $M/2$-mal mit dem Symbol (+) und $M/2$-mal mit dem Symbol (−) vor.
Die Auswertung von PLACKETT-BURMAN-Plänen basiert auf der t-Prüfung. Der signifikante Einfluß eines Faktors ergibt sich aus der Differenz der Resultate der oberen und unteren Stufe im Vergleich zum Zufallsfehler. Der Einfluß der übrigen Faktoren wird dabei durch die Anlage des Versuchsplanes eliminiert.

Beispiel 12. Für die flammenphotometrische Calciumbestimmung soll der Einfluß von Cl^-, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} auf die Emission der Linie Ca 422,6 nm untersucht werden.
Im Experiment wurde eine Konzentration von 100 ppm Ca (als $Ca(NO_3)_2$) verwendet. Als niedrige Stufe (−) für die $N = 3$ Einflußfaktoren wurde die Konzentration Null, als hohe Stufe (+) die Konzentration 100 ppm gewählt. Dem Experiment lag ein Multifaktorplan für 7 Variable mit 8 Versuchen zugrunde. Die Zuordnung der 3 Einflußfaktoren und der Scheinvariablen auf die einzel-

nen Variablen x_1 bis x_7 erfolgte rein zufällig und zwar

$x_B \triangleq$ Phosphat

$x_E \triangleq$ Chlorid

$x_G \triangleq$ Sulfat

$x_A, x_C, x_D, x_F \triangleq$ Scheinvariable

Für die einzelnen Versuche entsprechend dem dargestellten Schema wurden folgende Werte gemessen (Skalenteile des Galvanometerausschlages):

Versuch M_i	Ergebnis y_M	Versuch M_i	Ergebnis y_M
1	$y_1 = 155$ Skt	5	$y_5 = 210$ Skt
2	$y_2 = 128$ Skt	6	$y_6 = 195$ Skt
3	$y_3 = 175$ Skt	7	$y_7 = 160$ Skt
4	$y_4 = 130$ Skt	8	$y_8 = 215$ Skt

Zur Auswertung werden zunächst die Einflüsse W_i aller Variablen x_i nacheinander bestimmt. Man addiert alle Intensitäten y_i, für die x im Versuchsplan den Wert (+) besitzt. Hiervon subtrahiert man alle y_i, für die das betreffende x mit (−) auftritt, z. B.

$$W_A = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_5 - y_4 - y_6 - y_7 - y_8}{M/2} =$$

$$= \tfrac{1}{4}\,[155 + 128 + 175 + 210 - 130 - 195 - 160 - 215] =$$

$$= -8{,}0$$

Analog erhält man die Einflußgrößen W_i für die Variablen x_B bis x_G:

$$W_B = -55{,}5; \quad W_C = 0{,}5; \quad W_D = 4{,}5$$

$$W_E = 3{,}0 \quad W_F = -4{,}5; \quad W_G = -28{,}0$$

Bei fehlerlosem Messen müßten die Wirkungen W_s der Scheinvariablen x_A, x_C, x_D, x_F gleich Null sein. Infolge des Zufallsfehlers streuen sie jedoch um Null. Aus diesen Wirkungen der Scheinvariablen W_s läßt sich die Standardabweichung s bzw. die Varianz s^2 berechnen. Bei M Versuchen und n_s Scheinvariablen erhält man

$$s^2 = (\sum W_s - \bar{W}_s)^2/(n_s - 1)$$

$$f = n_s - 1 \text{ Freiheitsgrade}$$

Mit den gemessenen Werten findet man

$$s^2 = \tfrac{1}{3}\,[8^2 + 0{,}5^2 + 4{,}5^2 + 4{,}5^2 - 7{,}5^2/4] = 30{,}23$$

$$s = 5{,}45 \text{ mit } f = 3 \text{ Freiheitsgraden}$$

Mit Hilfe der t-Prüfung wird entschieden, welche Wirkung als signifikant gilt. Dies ist der Fall, wenn

$$|W| \geqq t(P = 0{,}95; f)\, s = 3{,}18 \cdot 5{,}45 = 17{,}48$$

Die Prüfung der Wirkungen W_B (Phosphat), W_E (Chlorid) und W_G (Sulfat), zeigt, daß lediglich Phosphat und Sulfat eine gesicherte Wirkung ausüben. Der Einfluß des Chlorids liegt innerhalb des Versuchsfehlers.

Experimente dieser Art erlauben den raschen Nachweis von Einflußfaktoren bei beliebigen Untersuchungen. PLACKETT-BURMAN-Versuchsprogramme lassen sich leicht auf eine größere Zahl von Faktoren erweitern. Für $N = 15$ bzw. $N = 31$ Faktoren erhält man für die Versuchspläne folgende erste Zeile:

$N = 15$ + + + + − + − + + − − + − − −

$N = 31$ − − − − + − + − + + + − + + − − −

+ + + + + − − + + − + − − +

Die übrigen Zeilen und die Schlußzeile erhält man nach den oben angegebenen Prinzipien (s. S. 515). Für das Vorgehen bei Wechselwirkungen vgl. [8.3.11].
Optimale Analysenbedingungen sind häufig erst durch Zusammenwirken mehrerer Faktoren erhältlich. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, die aus dem PLACKETT-BURMAN-Versuch als signifikant nachgewiesenen Einflußgrößen statistisch zu optimieren [8.3.9, 8.3.10].

8.4. Rechnergestützte Spektrenauswertung

Bei jeder spektroskopischen Strukturanalyse vergleicht man die Spektrenparameter der Analysenprobe mit den möglichen zugehörigen Strukturelementen. Das Endresultat entsteht aus einer Folge von Ja-Nein-Entscheidungen. Die dabei zu verarbeitende Informationsmenge ergibt sich [Gl. (1.3.25)] aus der Zahl der möglichen Strukturen P_0 zur Zahl der zutreffenden P nach

$$I = {}^2\log \frac{P_0}{P} \tag{8.4.1}$$

I wird groß, wenn die Auswahl aus einer sehr großen Zahl von Möglichkeiten erfolgen muß. Das ist der Fall, wenn zur Strukturanalyse ungenügende Zusatzinformationen (z. B. Elementaranalyse ...) gegeben wurden oder wenn komplizierte Verbindungen vorliegen. Die zur Strukturanalyse zu verarbeitende Informationsmenge kann dann auf »manuelle« Art nicht mehr zu bewältigen sein. Außerdem besteht die Gefahr, daß bei manueller Spektrenauswertung durch zufälliges Weglassen einzelner Merkmale das Spektrum falsch interpretiert wird. Deshalb hat sich die Rechentechnik zu einem notwendigen Handwerkszeug für die Lösung strukturanalytischer Problemstellungen entwickelt.
Für die rechnergestützte Auswertung sind insbesondere die Massen-, NMR- und IR-Spektren geeignet. Unabhängig von der benutzten spektroskopischen Methode gibt es zwei prinzipiell verschiedene Auswertemethoden. Bei den Referenzsuchverfahren erfolgt die Identifizierung der Substanz anhand einer Sammlung von Vergleichsspektren (»Datei«). Referenzfreie Methoden kommen ohne derartige Vergleichsspektren aus; die gesuchte Gesamtstruktur (oder ein spezieller Molekülparameter) wird

aus dem vorliegenden Analysenspektrum unter Verwertung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten (z. B. Schlüsselfrequenzen, Fragmentierungsverhalten o. ä.) ermittelt. Für die Referenzsuchverfahren und für die referenzfreien Methoden sind in der Literatur verschiedene Varianten beschrieben.

8.4.1. Referenzsuchverfahren

»KLASSISCHE« SUCHVERFAHREN. Ausgangspunkt der Referenzsuchverfahren waren die um 1960 entstandenen großen Spektrenkataloge für die IR-, UV- und RAMAN-Spektroskopie [8.4.1, 8.4.2]. Zum Aussortieren der Spektren mit gleichen Merkmalen, wie das der untersuchten Probe, dienten elektromechanische Hilfsmittel der Bürotechnik (z. B. Hollerith-Prinzip). Die Auswahl erfolgte anhand der intensivsten Signale eines Spektrums. Mit dem ständigen Anwachsen dieser Dateien (Umfang etwa 10^5 Spektren) und jährlichen Zuwachsraten von $>10^3$ Spektren, stieg die Zeit zum Durchsuchen der Kartei. Eine genügend kurze Zugriffszeit konnte erst mit dem Einsatz von Großrechenanlagen mit ihrer hohen Speicherkapazität erfüllt werden. So entstanden um 1965 die ersten rechnergestützten Dateien für die IR- [8.4.3, 8.4.4] und die Massenspektroskopie [8.4.5, 8.4.6].
Mit Hilfe von Referenzsuchverfahren können Substanzen rasch identifiziert werden, sofern in ihren Spektren typische und markante Signale auftreten. Bei weniger typischen Spektren wird vom Rechner eine Anzahl möglicher Substanzen ausgesucht, bei Fehlen des speziellen Spektrums in der Datei können ähnliche Substanzen als Lösung angeboten werden. Die Effizienz der Suchoperation kann man dadurch erhöhen, daß man als zusätzliches Kriterium die Rangfolge der Signalintensitäten berücksichtigt [8.4.7] oder andere typische Kriterien (z. B. markante Schlüsselbruchstücke) [8.4.8].
Nachteilig bei allen diesen Referenzsuchverfahren ist das benötigte umfangreiche Datenmaterial und seine Speicherung. Die Suchstrategie setzt voraus, daß die gesuchte Information im Referenzmaterial enthalten ist. Das ist jedoch besonders bei der Charakterisierung neuer Verbindungen nicht der Fall. Weiterhin berücksichtigt die Methode intensitätsschwache, charakteristische Signale meist nicht. Die Erfolgsrate sinkt weiterhin, wenn Referenz- und Analysenspektrum durch unterschiedliche Registrierbedingungen zu große Intensitätsunterschiede zueinander aufweisen (Bild 4.3.2). Deshalb beschränken sich diese Referenzsuchverfahren entweder auf die Identifizierung von Substanzen einer Verbindungsklasse oder einfacher Verbindungen unter Anwendung nur einer molekülspektroskopischen Methode.

MODIFIZIERTES SUCHVERFAHREN NACH ERNI UND CLERC [8.4.9]. Dieses Suchverfahren basiert auf typischen Merkmalen von IR-, NMR- oder Massenspektren. Diese Merkmale sind – unabhängig von ihrer Intensität – dual verschlüsselt (Merkmal vorhanden → Code 1; Merkmal nicht vorhanden → Code 0). Diese Dualzahlen dienen als Signatur für die gespeicherten Referenzspektren. Zur Identifizierung der Analysen-

substanz codiert man die spektroskopisch ermittelten Daten in gleicher Weise (Bild 8.4.1), die erhaltene Signatur wird vom Rechner mit allen Signaturen der Datenbank verglichen, dabei summiert der Rechner die Anzahl der übereinstimmenden Merkmale zum Ähnlichkeitsmaß. Es ist möglich, die einzelnen Merkmale entsprechend ihrer Bedeutung unterschiedlich zu wichten. Aus der Datei werden dann die Verbindungen mit dem höchsten Ähnlichkeitsmaß ausgewählt. Sinkt während des Durchmusterns eines Spektrums das Ähnlichkeitsmaß unter einen vorgegebenen

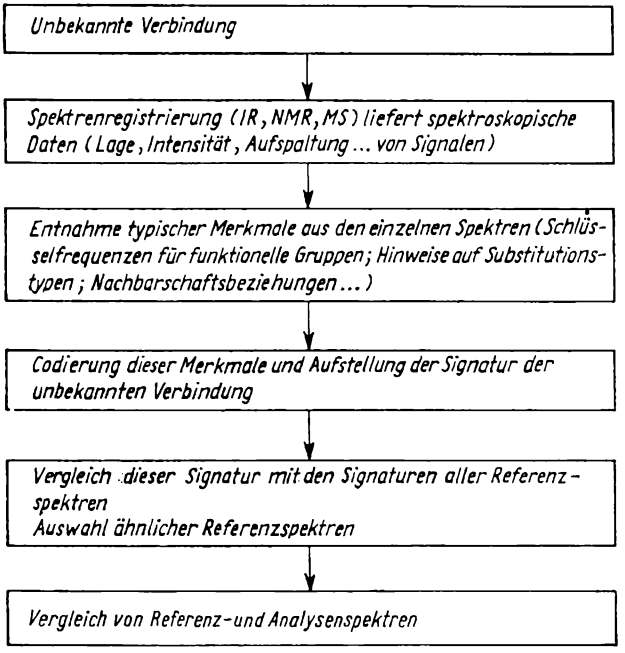


Bild 8.4.1. Auswertschema bei einem Referenzsuchverfahren

Schwellenwert, so wird der Vergleich zwischen dem Analysen- und dem betreffenden Referenzspektrum vorzeitig abgebrochen. Bei diesem modifizierten Referenzsuchverfahren ist also nicht die vollständige Durchsicht jedes einzelnen Referenzspektrums nötig.

Im Gegensatz zu den klassischen Suchverfahren, bei denen auf Strukturidentität geprüft wird, sucht das Verfahren von ERNI und CLERC Verbindungen mit ähnlichen Strukturgruppen. Es können – ebenfalls im Gegensatz zu den klassischen Verfahren – die Ergebnisse mehrerer spektroskopischer Methoden kombiniert werden. Dadurch erreicht man eine Steigerung der Selektivität. Durch Vorgabe des Schwellenwertes bleiben Rechenaufwand und Zugriffszeit auch bei umfangreichen Datensammlungen gering.

8.4.2. Referenzfreie Verfahren

VERGLEICHSOPERATIONSVERFAHREN. Bei diesem Rechenverfahren werden zunächst von einzelnen Verbindungen oder Verbindungsklassen typische spektrale Merkmale gesammelt. Diese bilden die Grundlage für den mit dem Rechner geführten

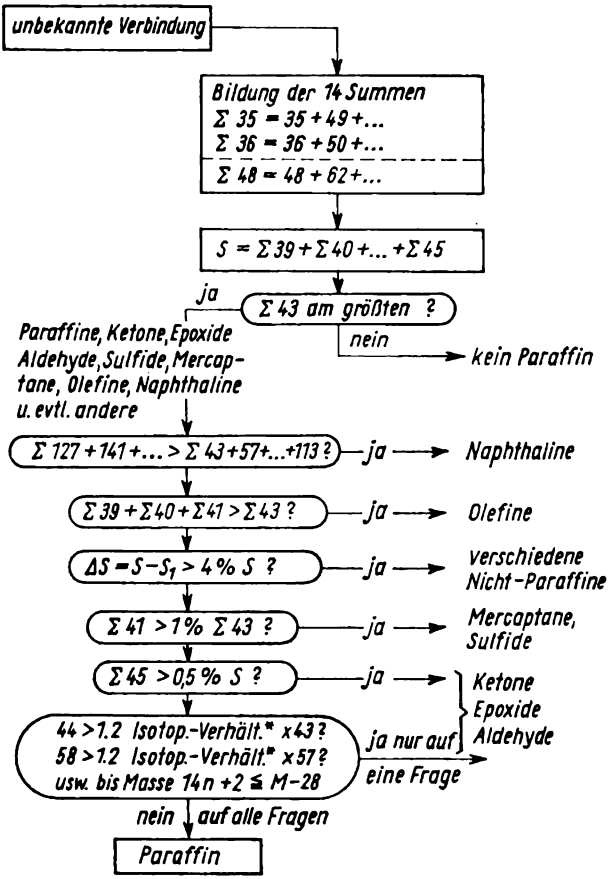


Bild 8.4.2. Vergleichsoperationsverfahren nach HERLAN [8.4.12] zur Identifizierung von Kohlenwasserstoffen aus Massenspektren

Vergleich mit der unbekannten Verbindung. Durch eine Folge von Vergleichsoperationen zwischen dem Analysenspektrum und den gespeicherten Merkmalen engt man die Zahl der möglichen Strukturen immer weiter ein, bis sich zum Schluß meist eindeutige Strukturaussagen ergeben (Bild 8.4.2). Diese gewünschte Eindeutigkeit beschränkt die Anwendung der Vergleichsoperationsverfahren jedoch auf jeweils wenige Substanzklassen.

Bei den Vergleichoperationsverfahren liegt die gesamte soft-ware in Form des Vergleichsprogramms unveränderlich fest, sie wächst also nicht ständig wie im Falle der Dateien. Vergleichsoperationsverfahren sind mit Vorteil einsetzbar, wenn über einen längeren Zeitraum viele Proben reiner Produkte einer bestimmten Substanzklasse identifiziert werden müssen. Beispiele für Vergleichoperationsverfahren sind das von LEDERBERG und Mitarbeitern [8.4.10] entwickelte Identifizierungsverfahren für Ketone, das von BUCHS und Mitarbeitern [8.4.11] auf gesättigte alicyclische monofunktionelle Verbindungen erweitert wurde. Auch das von HERLAN [8.4.12] stammende Programm zur Identifizierung von Kohlenwasserstoffen aus Massenspektren (Bild 8.4.2), das von GRIBOW und Mitarbeitern [8.4.13] erarbeitete Rechenverfahren zur Charakterisierung von Aromaten aus IR-Spektren und das Programm von SCHRADER und MEYER [8.4.14] zur Spektrenauswertung mittels IR- und RAMAN-Spektroskopie sind hier zu nennen.

AB-INITIO-VERFAHREN. Ab-initio-Verfahren erarbeiten die gesuchte Lösung aus den Spektrenparametern der Analysenprobe und einem geeigneten Modell (z. B. massenspektrometrische Fragmentierungen). Die Lösung ergibt sich meist iterativ, d. h., die zu berechnenden Größen werden solange variiert, bis zwischen Modell und Meßwerten die kleinstmögliche Abweichung erreicht ist. Typisch für die Ab-initio-Verfahren ist ihre methodenspezifische, nicht stoffgebundene Anwendung. Sie sind mit Vorteil einsetzbar, wo stofflich stark variierende Aufgabenstellungen mit einer bevorzugten spektroskopischen Methode bearbeitet werden. Ab-initio-Verfahren gestatten die Lösung von Detailproblemen (Kraftkonstantenberechnung [8.4.15, 8.4.16], Berechnung von IR-Intensitäten [8.4.13], Berechnung chemischer Verschiebungen [8.4.17] oder Berechnung von Isotopenmustern) gleichermaßen wie die vollständige Spektreninterpretation (z. B. zur Interpretation niedrig aufgelöster Massen-

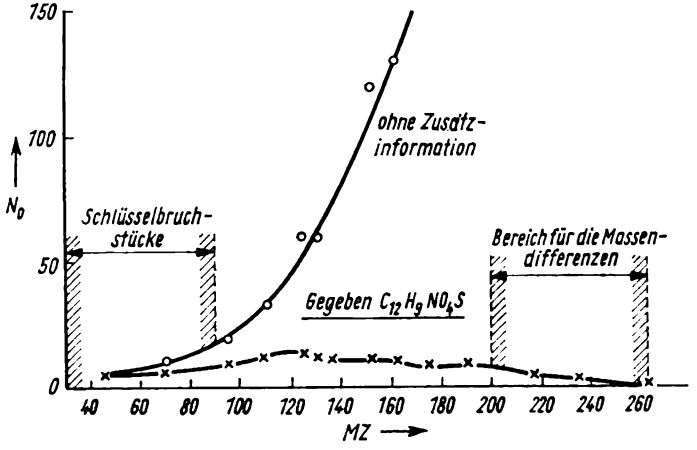


Bild 8.4.3. Verringerung von P_0 [Gl. (8.4.1)] durch Vorgabe der Bruttoformel für die Molmasse (Bereiche für die »manuelle« Auswertung gestrichelt)

spektren [8.4.5]). Massenspektren eignen sich ganz besonders zur ab-initio-Auswertung, da diese Spektren aus einzelnen, sich nicht überlagernden Peaks bestehen (im Gegensatz zur NMR- oder IR-Spektroskopie). Man kann deshalb ein registriertes Massenspektrum in on-line-Betrieb einem Rechner ohne weitere vorbereitende Operation anbieten.

```
     MZ  I SUMMENFORMEL DBAE  I SUMMENFORMEL DBAE  I SUMMENFORMEL DBAE  I SUMMENFORMEL
-------------------------------------------------------------------------------------
ALKYLSPALTUNG
     26    C1N1          2    I
UMLAGERUNG
     27    C1H1N1        2    I
MC LAFFERTY-UMLAGERUNG
     28    C2H4          1    I
F1-SPALTUNG
     29    C2H5          0    I
UMLAGERUNG
     39    C2H1N1        3    I
ALKYLSPALTUNG
     40    C2H2N1        2    I                        I                        I
     41    C3H5          1    I C2H3N1      2    I C2H1O1      2    I
UMLAGERUNG
     44    C2H4O1        1    I C1O2        2    I
ALPHA-SPALTUNG
     45    C2H5O1        0    I C1H1O2      1    I
UMLAGERUNG
     67    C3H1N1O1      4    I
F5-SPALTUNG
     68    C3H2N1O1      3    I
F5-SPALTUNG
     73    C3H5O2        1    I
MC LAFFERTY-UMLAGERUNG
     85    C4H7N1O1      2    I C3H3N1O2    3    I
UMLAGERUNG
     86    C4H6O2        2
F5-SPALTUNG
     87    C4H7O2        1    I
   88   VERUNREINIGUNG
ALKYLSPALTUNG
     98    C4H4N1O2      3    I
      MOLPEAK BESTAETIGT

UNBESTAETIGTE MODELLFRAGMENTIERUNGEN
      KEINE

  C99 = MODELLFRAGMENTIERUNG - NEGATIV
```

Bild 8.4.4. Rechnerausdruck der Auswertung eines Massenspektrums (Cyanessigsäureethylester)

Für das rechnerische Auffinden von Strukturparametern aus dem Massenspektrum bildet die Ermittlung der Summenformel für die einzelnen Fragmentpeaks den fundamentalen Auswerteschritt. Bei den üblichen niedrig aufgelösten Massenspektren sind einer Massenzahl mehrere Summenformeln zuzuordnen. Diese Mehrdeutigkeit steigt mit der Anzahl der Elemente, der Zahl der Atome im Molekül und der Massenzahl exponentiell an. Diese Mehrdeutigkeit läßt sich durch Restriktionen in Form vorgegebener Molekülparameter erheblich einschränken (Bild 8.4.3). Als Restriktionen dienen Teilinformationen aus einem Strukturpostulat oder aus empirischen Regeln (H-Begrenzung oder N-Regel) oder Elementarvorgaben aus den Isotopenmustern der

Fragmentpeaks [8.4.18]. Hierdurch lassen sich für Moleküle mit Molmasse <150 fast eindeutige Strukturergebnisse berechnen (Bild 8.4.4), es ist sogar möglich, die Spektren verunreinigter Verbindungen zu interpretieren.

LITERATURVERZEICHNIS

[8.1.1] HÜRLIMANN, W.: Taschenrechner für Analytiker. In: Analytiker-Taschenbuch, Bd. 4, 3–21. Berlin: Akademie-Verlag, 1984
[8.1.2] HUBER, W.: Programmierbare Taschenrechner in der Analytik. In: Analytiker-Taschenbuch, Bd. 4, 3–25. Berlin: Akademie-Verlag 1984
[8.1.3] SEIFERT, G.: Wiss. u. Fortschr. **23** (1973) 338, 420
[8.2.1] HILDEBRANDT, W.: Diss., Merseburg 1969
[8.2.2] SAVITZKY, A., u. M. J. E. GOLAY: Analytic. Chem. **36** (1964) 1627
[8.2.3] MARTIN, A. E.: Spectrochim. Acta **14** (1959) 97
[8.2.4] SEIFERT, G.: Z. Chem. **11** (1971) 161
[8.2.5] MORREY, J. R.: Analytic. Chem. **40** (1968) 905
[8.2.6] KAKIUTI, Y., T. SCHIMOZAWA u. R. SUZUKI: J. molecular Spectroscopy **23** (1967) 383
[8.2.7] JONES, R. N. und Mitarbeiter: Computerprogramme für die Absorptionsspektroskopie. Bull Nr. 11, 12, 13, 14. Ottawa: National Research Council of Canada, 1968 und 1969
[8.2.8] ISAACSON, u. H. B. KELLER: Analyse numerischer Verfahren. Leipzig: Edition, 1972
[8.3.1] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 4. Aufl. 1987
[8.3.2] DOERFFEL, L., u. F. LEUTWEIN: Exp. Techn. d. Phys. **1** (1952) 180
[8.3.3] GEYER, R., u. K. DOERFFEL: Z. analyt. Chem. **158** (1957) 419
[8.3.4] DEAN, R. B., u. W. J. DIXON: Analytic. Chem. **23** (1957) 636
[8.3.5] OLMSTEAD, W., u. J. W. TUKEY: Ann. mathem. Statistics **18** (1947) 495
[8.3.6] LINDER, A.: Planen und Auswerten von Versuchen. Basel: Verlag Birkhäuser, 1953
[8.3.7] WEBER, E.: Grundriß der biologischen Statistik. Jena: VEB Gustav-Fischer-Verlag, 1961
[8.3.8] STOWE, R. A., u. R. P. MAYER: Ind. Engng. Chem. **58** (1966) 37
[8.3.9] PLACKETT, R. L., u. J. P. BURMAN: Biometrica 33 (1946) 305
[8.3.10] ARPADJAN, S., K. DOERFFEL, u.a.: Z. analyt. Chem. **270** (1974) 257
[8.3.11] DOERFFEL, K., KUKLINKOVA, J., u. LE VAN LAN: Z. Chem. **26** (1986) 347
[8.4.1] DMS-Kartei, (Weinheim/Bergstr.): Verlag Chemie
[8.4.2] API-Katalog (American Petroleum Institute of Technology; Pittsburg
[8.4.3] ERLEY, D. S.: Analytic. Chem. **40** (1968) 894
[8.4.4] ANDERSON, D. H., u. G. L. COVERT: Analytic. Chem. **39** (1967) 1288
[8.4.5] CRAWFORD, L. R., u. J. D. MORRISON: Analytic. Chem. **40** (1968) 1464, 1469
[8.4.6] PETTERSON, B., u. R. RYNAGE: Ark. Kemi **26** (1967) 293
[8.4.7] SCHAARSCHMIDT, K., R. RIEMER u. E. STEGER: Z. Chem. **14** (1974) 374
[8.4.8] UNRUH, G. v., M. SPITELLER-FRIEDMANN u. G. SPITELLER: Tetrahedron **26** (1970) 3039
[8.4.9] ERNI, F., u. J. T. CLERC: Helv. chim. Acta **55** (1972) 489
[8.4.10] LEDERBERG, J., u. M.: J. Amer. chem. Soc. **91** (1969) 2973
[8.4.11] BUCHS, A., u. M.: Helv. chim. Acta **53** (1970) 1394
[8.4.12] HERLAN, A.: Z. analyt. Chem. **253** (1971) 1
[8.4.13] GRIBOW, L. A., u. M.: Theorie der IR-Intensitäten mehratomiger Moleküle. Moskau: Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR 1963
[8.4.14] SCHRADER, B., u. W. MEYER: Z. analyt. Chem. **275** (1975) 177
[8.4.15] FADINI, A., u. A. MÜLLER: Molecular Physics **12** (1967), 145
[8.4.16] SCHMID, E. W., J. BRANDMÜLLER u. G. NONNENMACHER: Z. Elektrochem. **64** (1960) 724
[8.4.17] KASPER, H.: Diss., Merseburg 1972
[8.4.18] ADLER, B. u.a.: Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **16** (1974) 314

9. Aspekte der Automatisierung

9.1. Einführung in die elektrische und elektronische Meßtechnik

Die zunehmende Bedeutung instrumenteller Methoden in der analytischen Chemie und der wachsende Automatisierungsgrad, verbunden mit dem Einsatz von Mikroelektronik, fordern für den Analytiker gewisse Grundkenntnisse auf dem Gebiete der Meßtechnik. In diesem Abschnitt sollen einige Grundlagen der elektrischen und elektronischen Meßtechnik dargestellt werden, für ein weiterführendes Studium sei auf die abschließend angegebene Spezialliteratur verwiesen.

9.1.1. Spannungs- und Stromversorgung [9.1.3, 9.1.5, 9.1.9 bis 9.1.12]

Zur Versorgung elektrischer und elektronischer Schaltungen benötigt man Spannungs- und Stromquellen, die je nach dem Einsatzgebiet teilweise sehr unterschiedlichen Anforderungen genügen müssen. Charakteristische Kenngrößen dieser Quellen sind neben der Spannung und dem Strom der Innenwiderstand als das Maß für den Spannungsabfall bei Belastung der Quelle (Abschn. 9.1.2.), eventuell überlagerte Störspannungen und die zeitliche Konstanz sowie die Temperaturabhängigkeit dieser Größen.

SPANNUNGS- UND STROMQUELLEN. Netzunabhängige Gleichspannungsquellen sind insbesondere chemische Elemente, bei denen die stromliefernde chemische Reaktion nicht (oder nur teilweise) reversibel ist (Primärelemente), und Akkumulatoren, die über einen elektrochemischen Prozeß mehrfach Elektroenergie speichern und wieder abgeben können (Sekundärelemente), vgl. Tabellen 9.1.1 und 9.1.2. Primär- und Sekundärelemente dienen hauptsächlich der Energieversorgung transportabler Geräte.
Netzabhängige Gleichspannungsquellen zeichnen sich durch Wartungsfreiheit und geringe Betriebskosten aus. Sie werden deshalb für stationär betriebene Geräte Batterien und Akkumulatoren vorgezogen. Hierbei wird die Wechselspannung des Netzes zunächst mit einem Transformator auf einen den jeweiligen Anwendungsfall entsprechenden Spannungswert umgespannt. Gleichzeitig erfolgt dabei eine aus Sicherheitsgründen erforderliche Trennung zwischen Netz und Verbraucher. Durch Gleichrichtung entsteht aus der 50-Hz-Netzwechselspannung eine pulsierende Gleich-

Tabelle 9.1.1. Primärelemente

Typ	Struktur	Spannung	technische Ausführungsformen	Innenwid./Ω	Ah	Einsatzhinweise
LECLANCHÉ-Zelle	Kohle-Zink-Trockenelement	1,5 V	R 6, Mignonzelle	0,25	1	Standard-Trockenelemente
		3 V	2 R 10, Stabbatterie	1	0,6	
		4,5 V	3 R 12, Flachbatterie	0,7 ... 1	1 ... 2	
		1,5 V	R 14, Babyzelle	0,15	3	
		1,5 V	R 20, Monozelle	0,1 ... 0,2	4 ... 9	
Magnesium-Zelle	Kohle-Magnesium-Trockenelement	1,9 V				höhere Ah-Zahl bei gleichem Volumen als LECLANCHÉ-Zelle
Aluminium-Zelle	Kohle-Aluminium-Trockenelement	1,65 V				wie Magnesiumzelle, spannungsstabiler als LECLANCHÉ-Zelle
RUBEN-MALLORY-Zelle	Quecksilberoxid-Zink-Naßelement	1,34 V				wie Aluminiumzelle
Silberchlorid-Zelle	Silberchlorid-Magnesium-Füllelement	1,5 V		< 0,02	1 ... 2	kurzzeitig sehr hohe Ströme (bis 100 A) möglich
WESTON-Normalelement	Quecksilber-Cadmium-Element	1,0183 V	E. mit gesättigtem Elektrolyt			hohe Langzeitkonstanz, Laststrom max. 100 μA
		1,0192 V	E. mit ungesättigtem Elektrolyt			geringer Temperaturkoeffizient (≦ 10 μV/K), Laststrom max. 100 μA

Tabelle 9.1.2. Sekundärelemente

Typ	Spannung	technische Ausführungsformen	max. mögliche Lade-Entlade-Zyklen	Lade-Entlade-Wirkungsgrad	relative Masse kg/kWh	Einsatzhinweise
Bleioxid-Blei-Akku	2,0 V	1 ... 200 Ah	etwa 2000	85%	50 ... 100	billiger Standardtyp
Nickel-Cadmium-Akku	1,2 V	1/2 ... 150 Ah	1000 ... 4000	80%	50	relativ wartungsfrei, Überladung unkritisch
Nickel-Eisen-Akku	1,6 V		etwa 1000	60%	≈ 100	relativ wartungsfrei, Überladung unkritisch
Silber-Zink-Akku	1,5 V		$\geqq 100$	85%	20	hohe Entladeströme möglich

spannung, die mit einem Ladekondensator C_L in eine weitgehend brummspannungsfreie Gleichspannung umgewandelt wird (Bild 9.1.1). Die verwendeten Schaltzeichen

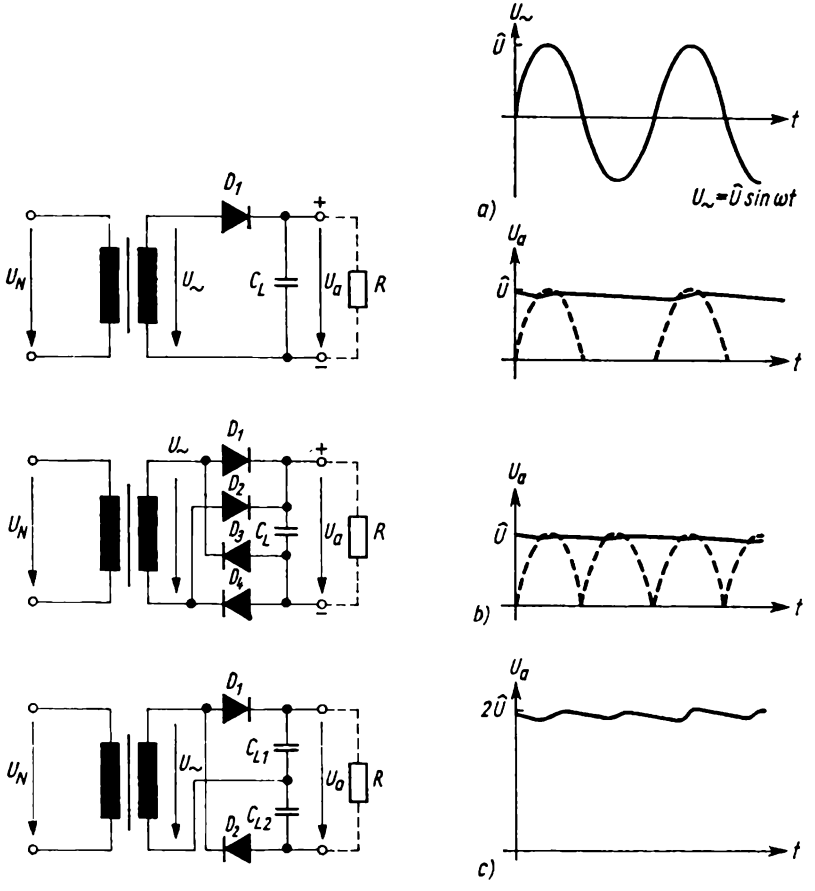
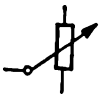
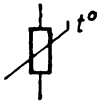
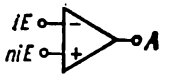


Bild 9.1.1. Gleichrichterschaltungen mit Schaltbild und Spannungsverlauf

a) Einweg-Gleichrichter
b) Brücken-Gleichrichter (auch GRAETZ-G.)
c) Gleichrichter mit Spannungsverdopplung
(Der gestrichelt dargestellte Spannungsverlauf ergibt sich ohne Ladekondensator C_L, die Schaltung, c) ist ohne Ladekondensatoren nicht funktionsfähig)

sind in Tabelle 9.1.3 zusammengestellt. (Für die Gleichrichter D_1 ... D_4 werden überwiegend Silicium-Halbleiterdioden eingesetzt.) Zur weiteren Siebung der Gleichspannung können Widerstands-Kondensator-(RC-) und Drossel-Kondensator-(LC-) Schaltungen Verwendung finden. Die im Bild 9.1.2 angegebenen Siebglieder teilen

Tabelle 9.1.3. Einige häufig benutzte Schaltzeichen elektrischer und elektronischer Bauelemente

	Festwiderstand		Relais (links Spule, rechts Schaltkontakt)
	einstellbarer Widerstand, Potentiometer		anzeigendes Meßinstrument
	temperaturabhängiger Widerstand, Thermistor		Primär- oder Sekundärelement
	spannungsabhängiger Widerstand, Varistor		idealisierte Spannungsquelle (Innenwiderstand Null)
	Festkondensator		idealisierte Stromquelle (Innenwiderstand unendlich)
	einstellbarer Kondensator, Drehkondensator		Diode
	Spule		Z-Diode
	Drossel, Spule mit Eisenkern		npn-Transistor (meist Silicium-Transistor)
	Transformator		pnp-Transistor (meist Germanium-Transistor)
	Schalter		Operationsverstärker (iE invertierender Eingang, niE nichtinvertierender Eingang, A Ausgang)

die Brummstörspannung um den Siebfaktor

$$s_{RC} = 2\pi f R_S C_S \quad \text{bzw.} \tag{9.1.1}$$

$$s_{LC} = 4\pi^2 f^2 L_S C_S \quad \text{für} \quad 2\pi f L_S \gg R_S \tag{9.1.2}$$

(f in Hz, R_S in Ω, C_S in F)

wobei die Brummfrequenz f für die Schaltungen nach Bild 9.1.1b und c 100 Hz und nach Bild 9.1.1a 50 Hz beträgt.

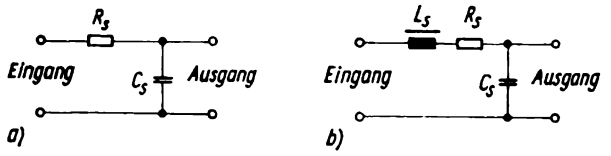


Bild 9.1.2. Siebglieder zur Verringerung der Brummstörspannung
a) RC-Siebglied
b) LC-Siebglied

Spannungsquellen lassen sich mit einer Schaltung nach Bild 9.1.3 auch als Stromquellen einsetzen, der Strom I ergibt sich nach dem OHMschen Gesetz zu

$$I = \frac{U_0}{R_I + R_V + R_L} \tag{9.1.3}$$

Einen vom Lastwiderstand weitgehend unabhängigen Strom erhält man mit einem großen Vorwiderstand R_V. Da mit einem großen Vorwiderstand bei größeren Strömen eine beträchtliche Verlustleistung verbunden ist, wird dann R_V durch eine geeignete elektronische Schaltung ersetzt (vgl. Stabilisierungsschaltungen).

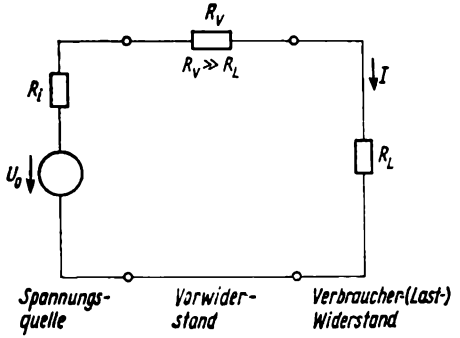


Bild 9.1.3. Zur Verwendung einer Spannungsquelle als Stromquelle

50-Hz-Wechselspannungen können dem Netz entnommen werden, wobei durch Transformation Spannungen von einigen zehn Millivolt bis zu Hunderten von Kilovolt erhältlich sind. Wechselspannungen anderer Frequenz erzeugt man in der modernen Laborpraxis mit elektronischen Generatoren.

STABILISIERUNGSSCHALTUNGEN. Genügt die Konstanz, die Brummspannungsunterdrückung oder der Innenwiderstand der beschriebenen Quellen nicht den Anforderungen, werden zwischen Quelle und Verbraucher Stabilisatoren geschaltet. Der Stabilisierungsfaktor S eines Stabilisators gibt an, um welchen Faktor die Störgröße am Eingang größer als die am Ausgang ist. Beispielsweise errechnet sich der Spannungsstabilisierungsfaktor S_U aus der verbleibenden Änderung ΔU_a der Ausgangsspannung U_a bei einer gegebenen Schwankung ΔU_e der Eingangsspannung U_e:

$$S_U = \frac{\Delta U_e / U_e}{\Delta U_a / U_a} \tag{9.1.4}$$

Eine sehr einfache Möglichkeit zur Gleichspannungsstabilisierung besteht in der Anwendung einer Z-Diode (früher Zenerdiode) mit einem Vorwiderstand (Bild 9.1.4). Variiert bei der Schaltung nach Bild 9.1.4b die Eingangsspannung oder der

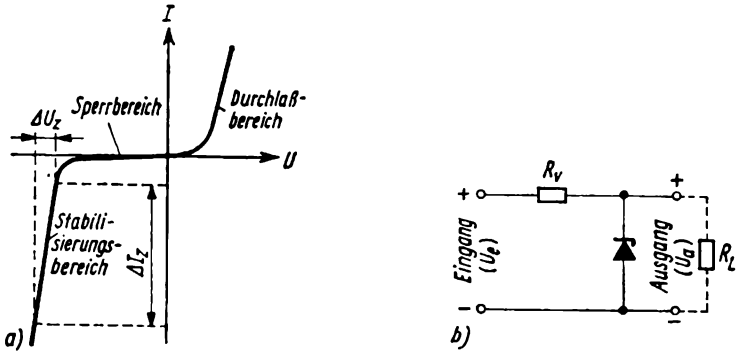


Bild 9.1.4. Z-Diode zur Spannungsstabilisierung
a) Kennlinie
b) Schaltbild

Strom durch den Lastwiderstand R_L (durch geänderte Größe von R_L), wird innerhalb des Stabilisierungsbereichs der Z-Diode (Bild 9.1.4a) durch gegenläufige Änderung des Z-Diodenstromes die Ausgangsspannung nahezu konstant gehalten. Der Spannungsstabilisierungfaktor S_U ergibt sich zu

$$S_U \approx \frac{R_v}{R_z} \frac{U_a}{U_e} \quad \text{für} \quad R_z \ll R_v, R_L \tag{9.1.5}$$

wobei R_z den sogenannten differentiellen Widerstand der Z-Diode mit

$$R_z = \frac{\Delta U_z}{\Delta I_z} \tag{9.1.6}$$

(Bild 9.1.4a) bezeichnet. Besonders niedrig wird R_z für Z-Dioden im Spannungsbereich 6 bis 8 V (einige Ohm bei Strömen von einigen zehn Milliampere und höher),

dabei treten relativ niedrige Temperaturkoeffizienten der Z-Diodenspannung mit etwa 10^{-4}/K auf. Als Nachteil dieser Spannungsstabilisierung mit Z-Dioden erweist sich eine merkliche Verlustleistung am Vorwiderstand R_v (ebenso wie bei RC-Siebschaltungen). Deswegen werden für höhere Betriebsströme ab etwa 100 mA elektronische Stabilisierungsschaltungen eingesetzt, die auch noch höhere Stabilisierungsfaktoren zulassen (Tab. 9.1.4). Das Blockschaltbild einer Spannungsstabilisierung nach Bild 9.1.6a enthält einen steuerbaren Widerstand (I), der durch einen Soll-Istwert-Vergleich (III) mit anschließender Regelspannungsverstärkung (II) immer so eingestellt wird, daß die Störgröße ΔU_e (nahezu) nicht in U_a wirksam ist.

Tabelle 9.1.4. Charakteristische Eigenschaften von Gleichspannungs-Stabilisierungsschaltungen

Schaltungsart	Spannungsbereich	Max. Ausgangsstrom	Max. Ausgangsleistung	Stabilisierungsfaktor	Besonderheiten
Z-Dioden-Stabilisierung	5 ... 30 V[1])	100 mA	einige W	10 ... 10^2	geringste Temperaturabhängigkeit und höchster Stabilisierungsfaktor bei 6 ... 8 V
Transistor-Stabilisierung	0 ... 100 V	einige A	$\approx$ 100 W	10^2 ... 10^4	
Thyristor-Stabilisierung	0 ... 1000 V	100 A	$\approx$ 10 kW	10 ... 10^3	wesentlich aufwendigere Siebschaltungen als beim Transistorregler
kombinierte Thyristor-Transistor-Stabilisierung	0 ... 3000 V	einige A	einige kW	10^2 ... 10^4	Thyristor-Grobstabilisierung und Transistor-Feinstabilisierung

[1]) Spannungseinstellung nur durch entsprechende Z-Diodenauswahl möglich (Festwertstabilisierung)

Als steuerbarer Widerstand und zur Spannungsverstärkung werden üblicherweise Transistoren eingesetzt. Das Prinzip einer Transistor-Spannungsverstärkerstufe soll anhand der Kennlinienfelder (Bild 9.1.5) erklärt werden. Eine kleine Eingangsspannung wirkt als Änderung der Basis-Emitter-Spannung ΔU_{BE}, die gemäß der Eingangskennlinie (Bild 9.1.5a) eine Basisstromänderung ΔI_B hervorruft. Der Transistor gibt als Folge von ΔI_B im Kollektorkreis eine um den Stromverstärkungsfaktor B (hier etwa 100) vergrößerten Strom ΔI_C ab (Bild 9.1.5b), der an einem Arbeitswiderstand R nach dem OHMschen Gesetz eine verstärkte Ausgangsspannung

$$\Delta U_{CE} = R\,\Delta I_C = RB\,\Delta I_B \tag{9.1.7}$$

erzeugt. Da nach Bild 9.1.5b durch die Wahl des Basisstromes I_B der Kollektorstrom I_C (relativ unabhängig von U_{CE}) eingestellt werden kann, ist ein Transistor auch als

steuerbarer Widerstand

$$R_{Tr} = \frac{U_{CE}}{I_C} = \frac{U_{CE}}{BI_B} \tag{9.1.8}$$

verwendbar.

Im Detailschaltbild (Bild 9.1.6b) stellt der Transistor T_1 den steuerbaren Widerstand dar, der Transistor T_2 übernimmt zusammen mit dem Arbeitswiderstand R_1 die

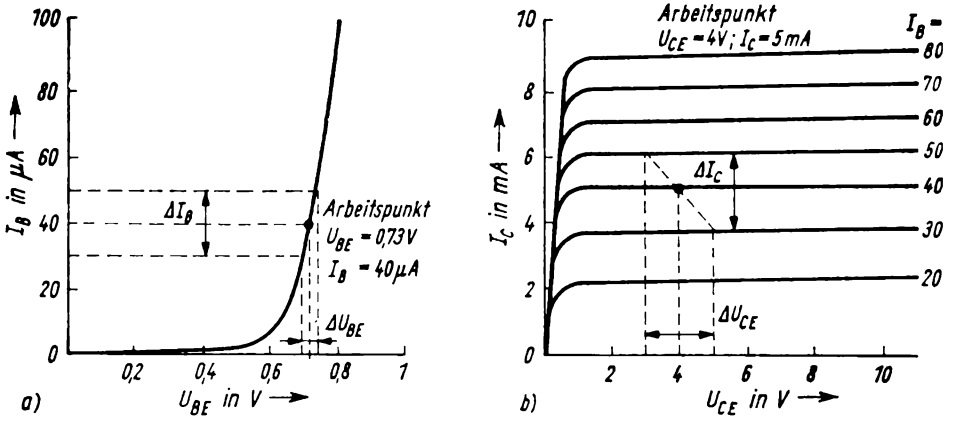


Bild 9.1.5. Kennlinienfelder und Aussteuerung um einen Arbeitspunkt für lineare Verstärkung eines typischen Silicium-Transistors für kleine Leistungen (Typ SF 137 D des VE Kombinat Mikroelektronik, Halbleiterwerk Frankfurt/Oder)

a) Eingangs-Kennlinie

b) Ausgangs-Kennlinienfeld

U_{BE} Basis-Emitter-Spannung, U_{CE} Kollektor-Emitter-Spannung, I_C Kollektorstrom, I_B Basisstrom

Regelspannungsverstärkung. Den Sollwert erzeugt die Z-Diode D über den Vorwiderstand R_2, der Istwert (die Ausgangsspannung U_a) wird zunächst mit den Widerständen R_3 und R_4 geteilt, ehe er durch den Transistor T_2 mit der Z-Diodenspannung U_z verglichen wird:

$$U_z + U_{BE} = \frac{R_4}{R_3 + R_4} U_a \tag{9.1.9}$$

Da U_z etwa konstant ist und die Basis-Emitter-Spannung U_{BE} sich innerhalb des Aussteuerbereiches nur wenig ändert (Bild 9.1.5a), kann mit den Spannungsteilerwiderständen R_3 und R_4 die gewünschte Ausgangsspannung eingestellt werden. Allerdings muß bei der angegebenen einfachen Schaltung die Ausgangsspannung größer gleich der Summe von U_z und U_{BE} (praktisch 5 bis 6 V) sein. Der Kondensator C ist aus regelungstechnischen Gründen (Stabilität des Regelkreises) notwendig. Für sehr große Gleichstromleistungen (> 100 W) ist der Verlustleistungsumsatz am

steuerbaren Widerstand störend, weswegen hierfür thyristorgeregelte Netzgeräte bevorzugt werden. Bei diesen Netzgeräten erfolgt im Gegensatz zu normalen Gleichrichterschaltungen eine Steuerung der Einschaltdauer des Thyristors während einer Halbwelle, womit die mittlere Ausgangsspannung gesteuert wird.

Tabelle 9.1.5. Charakteristische Eigenschaften von Gleichstrom-Stabilisierungsschaltungen

Schaltungsart	Strombereich	Stabilisierungsfaktor	Besonderheiten
Stabilisierung mit Eisen-Wasserstoff-Widerstand	0,1 ... 10 A[1])	≈ 10	auch zur Wechselspannungsstabilisierung geeignet
Transistor-Konstantstromquelle	0,1 mA ... 1 A	10 ... 100	
Transistor-Strom-Stabilisierung	0,1 mA bis einige 10 A	10^2 ... 10^4	

[1]) Stromeinstellung nur durch entsprechende Bauelementeauswahl möglich (Festwertstabilisierung)

Zur Gleichstromstabilisierung können neben dem Einsatz von Bauelementen mit nichtlinearer Strom-Spannungs-Kennlinie, wie z. B. Eisen-Wasserstoff-Widerständen (Tab. 9.1.5), verschiedene Transistorschaltungen Verwendung finden. Im einfachsten

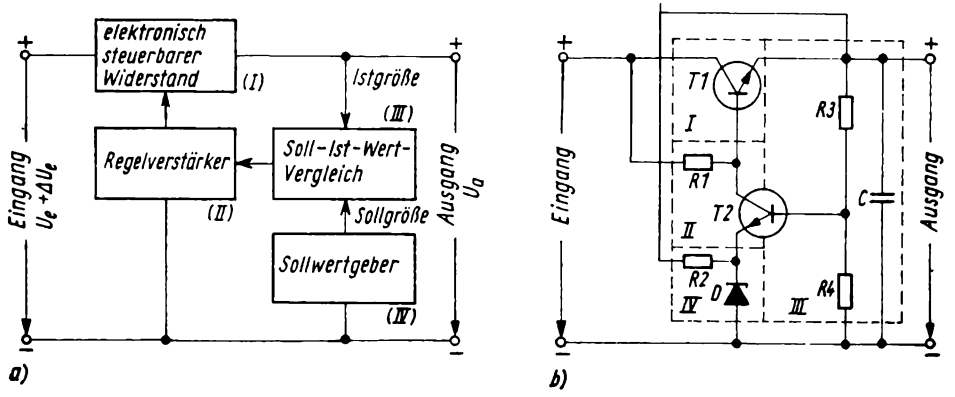


Bild 9.1.6. Elektronische Spannungsstabilisierung
a) Blockschaltbild
b) Detailschaltbild

Falle nutzt man gemäß Bild 9.1.5b die weitgehende Unabhängigkeit des Kollektorstromes I_C (der über I_B eingestellt werden kann) von der Kollektor-Emitter-Spannung aus. Übliche Transistor-Konstantstromquellen (Bild 9.1.7) erzeugen die für den jeweiligen Basistrom notwendige Basis-Emitter-Spannung über eine Spannungs-

stabilisierung, wobei zur Stabilisierung des Stromes gegen Temperatureinflüsse (die zur Erzeugung eines bestimmten Basisstromes notwendige Basis-Emitter-Spannung nimmt etwa mit 2 mV/K ab) noch ein Widerstand in die Emitterzuleitung geschaltet wird. Eine Stromstabilisierungsschaltung erhält man aus der Spannungsstabilisierungsschaltung nach Bild 9.1.6, wenn der Istwert als Meßspannung U_M an einem Meßwiderstand R_M, durch den der Strom I fließt, gewonnen wird.

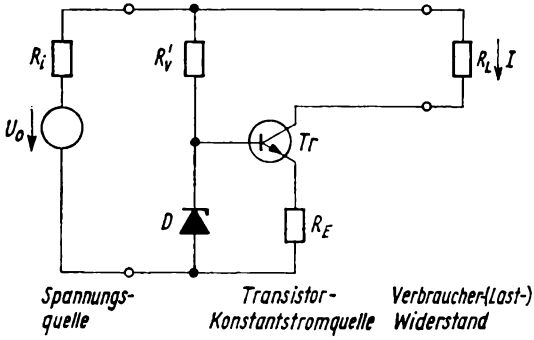


Bild 9.1.7. Schaltbild einer Transistor-Konstantstromquelle

Zur Wechselspannungsstabilisierung netzfrequenter Spannungen können magnetische Spannungskonstanthalter eingesetzt werden, die Spannungsschwankungen um etwa ein bis zwei Größenordnungen verringern. Sie sind aber in ihren Regeleigenschaften lastabhängig und liefern relativ stark von der Sinusform abweichende Ausgangsspannungen. Für höhere Anforderungen bzw. für beliebige Betriebsfrequenzen verwendet man elektronische Oscillatorschaltungen mit anschließendem Leistungsverstärker, wobei durch Regelschaltungen die Ausgangsamplitude nahezu lastunabhängig bis zu etwa 0,01 % konstant gehalten werden kann.

9.1.2. Messung elektrischer Größen [9.1.1, 9.1.2, 9.1.5, 9.1.7, 9.1.9, 9.1.12]

GLEICHSPANNUNGS- UND GLEICHSTROMMESSUNGEN. Eine Gleichspannungsquelle ist gekennzeichnet durch eine Leerlaufspannung U_0 und einen Innenwiderstand R_i (Bild 9.1.8a). Da ein parallel zur Quelle geschaltetes Spannungsmeßgerät

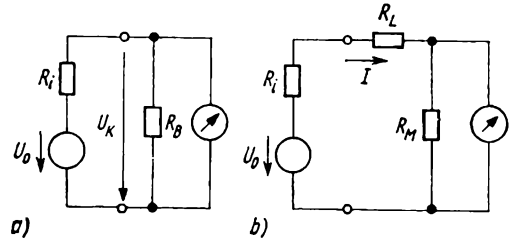


Bild 9.1.8. Schaltung von Meßgeräten
a) Spannungsmessung
b) Strommessung

einen Belastungswiderstand R_B bedeutet, ergibt sich für die gemessene Klemmenspannung U_K

$$U_K = \frac{R_B}{R_I + R_B} U_0 \tag{9.1.10}$$

Soll der lastwiderstandsbedingte systematische Meßfehler kleiner als p Prozent sein, muß man

$$R_B > \left(\frac{100}{p} - 1\right) R_I \tag{9.1.11}$$

fordern. Demnach ist eine möglichst hochohmige Spannungsmessung anzustreben. Typische Innenwiderstände von Spannungsquellen zeigt Tabelle 9.1.6, charakteristische Daten einschließlich des Lastwiderstandes von Meßgeräten sind in Tabelle 9.1.7 zusammengestellt.

Tabelle 9.1.6. Innenwiderstände von Spannungsquellen der analytisch-chemischen Meßtechnik

Art der Spannungsquelle	Typische Innenwiderstände
Thermoelement	1 ... 10 Ω
Pt-Meßwiderstand	100 Ω
Potentiometrische Zelle	1 ... 100 kΩ
Glaselektroden	10 MΩ
Photozellen, Photovervielfacher	100 MΩ

Tabelle 9.1.7. Charakteristische Eigenschaften von Gleichspannungs-Meßgeräten

Geräteart	Lastwiderstand (Eingangswiderstand)	Typischer Meßbereich	Präzision
Vielfachmesser mit Drehspulmeßwerk	10 ... 50 kΩ/V[1])	0,1 ... 1000 V	1 ... 10%
Präzisionsgalvanometer	10 ... 1000 Ω	0,01 ... 100 V	0,1 ... 1%
Kompensationsspannungsmesser	–	0,01 ... 100 V	0,001 ... 0,1%
Schreiber (mit elektronischem Verstärker)	10 Ω ... 1 MΩ	10 μV ... 10 V	0,1 ... 1%
Röhren- und Transistorvoltmeter	0,1 MΩ ... 1 GΩ	1 mV ... 1 kV	1 ... 10%
Elektrometer-Spannungsmesser	10^7 ... 10^{14} Ω	0,01 ... 100 V	1 ... 10%
Digitalvoltmeter	10^7 ... 10^{10} Ω	1 μV ... 1 kV	0,001 ... 0,1%

[1]) Der Lastwiderstand von Vielfachmessern hängt vom Spannungsmeßbereich ab. Beispielsweise besitzt ein übliches 20 kΩ/V-Gerät einen Lastwiderstand von 20 kΩ im 1-V-Bereich und von 200 kΩ im 10-V-Bereich usw.

Durch die Serienschaltung eines Widerstandes R_s zu dem Spannungsmesser mit dem Meßbereich U_m kann dieser auf

$$U_e = \frac{R_s + R_B}{R_B} U_m \tag{9.1.12}$$

erweitert werden, statt R_B ist dann $R_B + R_s$ in die Meßfehlerbetrachtung einzusetzen.
Die im Bild 9.1.8b angegebene Strommeßschaltung besteht aus einer Reihenschaltung einer Quelle, eines Verbraucher-Lastwiderstandes R_L und eines Strommeßwiderstandes R_M (als dem Innenwiderstand des Strommessers). Durch das Einfügen des Meßwiderstandes R_M wird der Strom I um so mehr verringert, je größer R_M im Vergleich zu $R_i + R_L$ ist:

$$I(R_M) = \frac{U_0}{R_i + R_L + R_M} \tag{9.1.13}$$

Für einen Meßfehler kleiner als p Prozent erhalten wir die Bedingung

$$R_M < \frac{p}{100 - p} (R_i + R_L) \tag{9.1.14}$$

Unter Beachtung dieser Forderung können Meßgeräte zur Spannungsmessung, eventuell zusammen mit einem zusätzlichen, parallelgeschalteten Widerstand R_P zur Meßbereichserweiterung, auch zur Strommessung eingesetzt werden. Der erweiterte Meßbereich ergibt sich aus dem ursprünglichen Meßbereich I_m nach

$$I_e = \frac{R_M + R_P}{R_P} I_m \tag{9.1.15}$$

In die Ungleichung (9.1.14) geht dann statt R_M der Widerstandswert

$$R'_M = \frac{R_M R_P}{R_M + R_P} \tag{9.1.16}$$

der Parallelschaltung von R_M und R_P ein.
Verwendet man in den bisher dargestellten Spannungs- und Strommeßschaltungen übliche Zeigerinstrumente, entsteht schon durch die Zeigerablesung ein Meßfehler von wenigstens 0,1 bis 1 %, bezogen auf den Skalenendwert. Eine einfache Methode

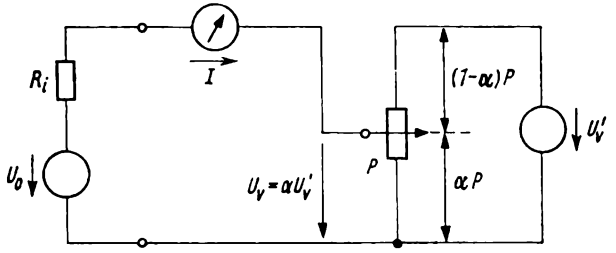


Bild 9.1.9. Spannungsmessung nach dem Kompensationsverfahren

zur Fehlerverringerung ist der Einsatz einer Kompensationsmeßschaltung nach Bild 9.1.9. Dabei wird die zu messende Spannung U_0 mit einer bekannten Spannung U_v verglichen, die im allgemeinen an einem geeichten Potentiometer P geteilt abgegriffen wird. Stellt man α so ein, daß sich $I = 0$ ergibt (Abgleichfall), ist

$$U_0 = \alpha U_v' \tag{9.1.17}$$

und der Meßfehler durch den Innenwiderstand der Spannungsquelle und des Meßgerätes entfällt. Die Präzision dieses Verfahrens wird weitgehend durch den Fehler der Eichung des Teilerpotentiometers und die Konstanz von U_v' bestimmt und kann bei der Verwendung von genauen Dekadenwiderständen für P und Konstantspannungsquellen für U_v' bis auf 0,001 % gesteigert werden.

WIDERSTANDSMESSUNGEN. Die Messung nichtelektrischer Größen (wie Temperatur, Länge, Druck, Beleuchtungsstärke u. a.) erfolgt häufig mit Meßwandlern, die als Ausgangsgröße einen veränderlichen Widerstand besitzen [9.1.4]. Außerdem hat der Widerstand selbst in der analytischen Chemie Bedeutung. Zur Widerstandsbestimmung dient neben einer Strom-Spannungs-Messung im einfachsten Falle die Meßbrücke nach WHEATSTONE (Bild 9.1.10). Ähnlich wie bei der Spannungs-Kompensationsschaltung wird hier der Spannungsabfall am unbekannten Widerstand R_x,

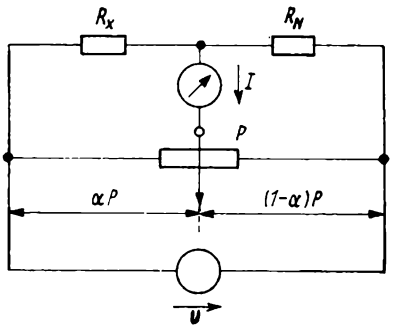


Bild 9.1.10. Widerstandsmessung nach WHEATSTONE

der in Reihe mit dem Normalwiderstand R_N geschaltet ist, mit einer durch ein geeichtes Potentiometer geteilten Referenzspannung verglichen. Fließt durch das Meßinstrument kein Strom, sind die beiden Spannungsteilerverhältnisse gleich und es gilt

$$\frac{R_x}{R_x + R_N} = \frac{\alpha P}{P} = \alpha \tag{9.1.18}$$

und damit

$$R_x = \frac{1}{1 - \alpha} R_N \tag{9.1.19}$$

Bei allen Widerstandsmessungen muß beachtet werden, daß durch den Meßvorgang

das auszumessende Bauelement nicht zu stark erwärmt wird, was speziell bei Widerstandsmeßwandlern (Thermistoren, Pt-Meßwiderstände u. ä.) zu erheblichen Meßfehlern führen würde.

WECHSELSPANNUNGS- UND WECHSELSTROMMESSUNGEN. Eine sinusförmige Wechselspannung kann durch ihren Momentanwert

$$U(t) = \check{U} \sin(\omega t + \varphi) \tag{9.1.20}$$

$\check{U}$ Scheitelwert der Spannung
ω Kreisfrequenz = 2π-faches der Frequenz f
t Zeit
φ Phasenwinkel

beschrieben werden. Der lineare Mittelwert $\bar{U}$ einer Halbwelle der Wechselspannung beträgt

$$\bar{U} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \check{U} \sin \omega t \, \mathrm{d}(\omega t) = \frac{2}{\pi} \check{U} \tag{9.1.21}$$

Als Effektivwert U_{eff} einer Wechselspannung bezeichnet man diejenige Spannung, die im Zeitmittel an einem Widerstand dieselbe Wirkung (Leistung N) hervorruft, wie eine entsprechende Gleichspannung. Wegen

$$N = UI = U\frac{U}{R} = \frac{U^2}{R} \tag{9.1.22}$$

muß

$$U^2 = \overline{U^2(t)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \check{U}^2 \sin^2 \omega t \, \mathrm{d}(\omega t) = \frac{\check{U}^2}{2} \tag{9.1.23}$$

und damit

$$U_{\mathrm{eff}} = \frac{\check{U}}{\sqrt{2}} \tag{9.1.24}$$

gelten. Momentanwert, linearer Mittelwert und Effektivwert eines Wechselstromes werden völlig äquivalent definiert.
Zu den im Wechselstromkreis außer OHMschen Widerständen (reellen oder Wirkwiderständen) noch möglichen Blindwiderständen (Reaktanzen) vergleiche Abschnitt 3.1.4.
Die bereits besprochenen Gleichspannungs-Meßgeräte sind zusammen mit Meßgleichrichtern auch für Wechselspannungsmessungen geeignet. Für Vielfachmesser ist die Brücken-Gleichrichterschaltung nach Bild 9.1.1b ohne Ladekondensator üblich. Das Meßinstrument wird etwa proportional zum linearen Mittelwert ausgelenkt, die Skaleneichung erfolgt aber in Effektivwerten. Bedingt durch die Eigenschaften des Meßgleichrichters sind nur Spannungen über etwa 0,1 V meßbar, bei

kleineren Spannungen ergeben sich erhebliche Skalennichtlinearitäten. Gleichspannungsmesser mit elektronischem Vorverstärker können prinzipiell ebenso durch Vorschalten eines Gleichrichters zu Wechselspannungs-Meßgeräten ergänzt werden. Der Gleichrichter ist dann nach Bild 9.1.1a mit Ladekondensator geschaltet, bei nicht zu hohen Frequenzen ($f < 1$ MHz) erfolgt eine Scheitelwertmessung. Die Skaleneichung ist wiederum in Effektivwerten ausgeführt. Skalennichtlinearitäten bei kleinen Meßspannungen können beseitigt werden, wenn zunächst die Wechselspannung verstärkt, dann gleichgerichtet und die Gleichspannung angezeigt wird. Ein weiterer systematischer Meßfehler kann bei Wechselspannungsmessungen durch die Frequenzabhängigkeit des Meßgerätes entstehen. Insbesondere ist der sich mit zunehmender Frequenz erniedrigende Blindwiderstand der Eingangskapazität der Meßeinrichtung zu beachten. Für einen geringen Meßfehler durch Belastung der Quelle durch das Meßobjekt muß analog zur Gleichspannungsmessung ein hoher Wechselstrom-Scheinwiderstand des Meßgerätes gefordert werden.

Eine einfache Messung aller auftretenden Wechselspannungskenngrößen (Momentanwert, Scheitelwert, Effektivwert, Mittelwert; aber auch Frequenz und Phase, s. u.) ist mit einem Katodenstrahl-Oscillographen durchführbar. Bei einer Präzision von etwa 1% kann die an die Vertikalablenkung gelegte zu messende Spannung bei zeitlinearer horizontaler Auslenkung des Oscillographenstrahls unmittelbar beobachtet werden. Auch die Auswertung nicht sinusförmiger Spannungen ist möglich. Die Frequenz kann oscillographisch aus der Periodendauer T (z. B. aus dem Zeitabstand zweier Nulldurchgänge der Wechselspannung) zu $f = 1/T$ ermittelt werden, wobei sich T aus dem Zeitmaßstab des Kippgerätes in s/cm, multipliziert mit dem Abstand der Nulldurchgänge in cm, ergibt. Eine sehr genaue Frequenzmessung erreicht man mit einer elektronischen Zählung der Schwingungszüge einer Frequenz während einer exakt definierten Zeit in einem »Frequenzzähler«. Derartige digitale Meßgeräte besitzen einen nur durch die Toleranz der Zeitbestimmung bedingten Meßfehler. Eine Übersicht über charakteristische Eigenschaften verschiedener Frequenzmesser enthält Tabelle 9.1.8.

Tabelle 9.1.8. Charakteristische Eigenschaften von Frequenzmeßgeräten

Meßgerät	Frequenzmeßbereich	Präzision
Oscillograph (zeitlineare x-Auslenkung)	1 Hz ... 100 MHz	1 ... 10%
Oscillograph (LISSAJOUS-Figuren)	10 Hz ... 10 MHz	0,001 ... 0,1%
Überlagerungsfrequenzmesser	1 kHz ... 300 MHz	0,001 ... 0,1%
Frequenzzeiger	10 Hz ... 100 kHz	1 ... 10%
RC-Meßbrücke	10 Hz ... 100 kHz	0,1 ... 1%
Absorptionsfrequenzmesser (»Griddipper«)	30 kHz ... 300 MHz	1 ... 10%
elektronischer Zähler	0 1 GHz	0,00001 ... 0,001%

Die oscillographische Phasenmessung geschieht im einfachsten Falle mit einer Synchronisation (Start des Oscillographenstrahls) mit einer Bezugsphase oder einem Zweistrahloscillographen, der die Spannung mit Bezugsphase und zu messender Phase getrennt abbildet. Bei einer genaueren Phasenmessung werden die Wechselspannungen (gleicher Frequenz) mit Meß- und Bezugsphase an die Horizontal- bzw. Vertikalplatten eines Oscillographen gelegt. Aus den sich bildenden LISSAJOUS-Figuren (Bild 9.1.11) kann der Phasenwinkel ermittelt werden. Die Methode der LISSAJOUS-Figuren gestattet auch eine relativ genaue Frequenzmessung (nur bei Frequenzgleichheit von Meß- und Vergleichsspannung ergeben sich stehende Bilder) [9.1.7].

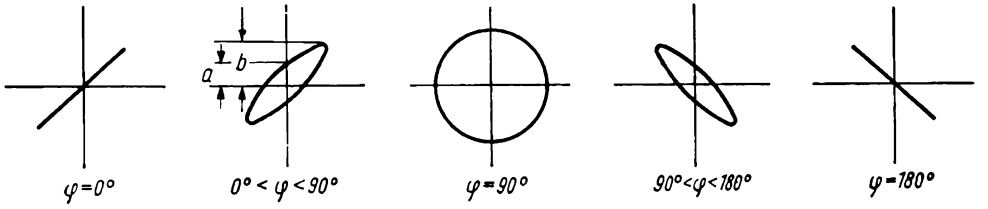


Bild 9.1.11. LISSAJOUS-Figuren für verschiedene Phasenwinkel (φ = arcsin a/b)

Für Wechselstrommessungen werden üblicherweise Meßwiderstände eingesetzt, deren Spannungsabfall stromproportional ist. Der ebenso wie bei der Gleichstrommessung zu fordernde kleine Wert des Meßwiderstandes für eine weitgehend fehlerfreie Strombestimmung ist für hohe Meßfrequenzen schwieriger herzustellen, da Zuleitungsinduktivitäten und vor allem der Skineffekt (mit zunehmender Frequenz fließt der Strom immer mehr nur an der Oberfläche und nicht über den gesamten Querschnitt) eine Vergrößerung des Widerstandes mit wachsender Frequenz bewirken.

MESSWERTREGISTRIERUNG. Das einfachste Verfahren für eine Registrierung von zeitveränderlichen Meßwerten besteht in der Anwendung von Schreibern, die einen analogen Meßwert in y-Richtung in Abhängigkeit von der Zeit oder einer anderen Größe in der x-Richtung aufzeichnen. Die in der analytischen Chemie üblichen Kompensationsbandschreiber arbeiten nach dem im Bild 9.1.9 angegebenen Kompensationsverfahren, wobei der Schreiberstift mit der über einen speziellen Verstärker mit Servomotor automatisch betätigten Potentiometerachse mechanisch gekoppelt ist. Derartige Schreiber erfordern meist niedrige Innenwiderstände der Quellen, so daß häufig eine Impedanzwandler-Verstärkerschaltung (Abschn. 9.1.3.) zwischengeschaltet werden muß.
In zunehmendem Maße werden auch in der analytischen Chemie digitale, d. h. den Meßwert in Ziffernfolgen erfassende Meßgeräte eingesetzt. Der schon beschriebene Frequenzzähler gehört bereits hierzu. Zur Spannungsmessung wandeln Digitalvoltmeter den analogen Meßwert zunächst in eine Impulsfolge bestimmter Zeitdauer um

und zählen diese Folge aus (Prinzip der Analog-Digital-Umsetzung mit elektronischem Zähler). Das Ergebnis kann auf Ziffernanzeigeeinheiten abgelesen, bei einem wählbaren Zeitprogramm mit einem Meßwertdrucker ausgedruckt oder über einen Lochstreifenstanzer in einem speziellen Code auf Papierband ausgegeben werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Dateneingabe dieser digitalisierten Meßwerte in elektronische Datenverarbeitungsanlagen, z. B. einen Mikro- oder Prozeßrechner. Mit dem Rechner sind dann auch kompliziertere Meßdaten-Verarbeitungsprogramme einschließlich der Gewinnung von Steuerbefehlen für einen ablaufenden chemischen Prozeß durchführbar. Die schaltungstechnisch recht aufwendige Digitaltechnik wird in modernen Geräten durch kleine integrierte Festkörper-Schaltkreise realisiert, womit die Gerätegröße in handlichen Abmessungen bleibt.

9.1.3. Verstärkung und Umformung elektrischer Signale [9.1.3, 9.1.6, 9.1.8 bis 9.1.12]

Häufig müssen elektrische Signale kleiner Leistung zunächst verstärkt werden, bevor sie weiterverarbeitet oder angezeigt werden können. Neben der Verstärkung der Nutzgröße müssen vor allem bei kleinen Signalen Störeinflüsse beachtet werden. Diese können Rauschspannungen oder Störspannungen anderer Frequenz (netzfrequente Brummstörspannungen, durch Felder starker Hochfrequenzsender erzeugte Störspannungen) sein. Der Verstärker soll die Störeinflüsse möglichst verringern oder wenigstens diese nicht noch zusätzlich erhöhen.

GLEICHSPANNUNGSVERSTÄRKER. Die Verstärkung von Gleichspannungen ist im Gegensatz zu der von Wechselspannungen relativ kompliziert und aufwendig, da hier keine Trennung von Signalgröße und Betriebsgleichspannung erfolgen kann. So entsteht eine temperatur- und zeitabhängige Schwankung des Ausgangssignals auch bei konstantem Eingangssignal. Diese als Drift bezeichnete Erscheinung verfälscht das Meßergebnis, so daß für Gleichspannungsverstärker spezielle Schaltungen entwickelt wurden. Eine Grundschaltung hierfür ist der Differenzverstärker, bei dem durch geeignete thermische Kopplung zweier Transistoren temperaturbedingte Änderungen der Betriebsgrößen des Verstärkers stark verringert werden. Zusammen mit der Technologie von integrierten Schaltungen ergeben sich mit solchen »Operationsverstärkern« beachtliche Daten: bei einem Bauelementvolumen von weniger als 1 cm^3 sind Spannungsverstärkungen von 10^4 bis 10^6, Eingangswiderstände von 10^4 bis 10^{10} Ohm und Ausgangswiderstände von 1 bis 100 Ohm erreichbar. Operationsverstärker besitzen die zwei Eingänge eines Differenzverstärkers mit bzw. ohne Phasendrehung des Ausgangs- gegen das Eingangssignal, die auch als invertierender (−) bzw. nichtinvertierender (+) Eingang bezeichnet werden. Operationsverstärker werden nahezu ausschließlich in einer Rückkopplungsschaltung betrieben. Hierbei wird ein Teil der Ausgangsspannung des Verstärkers auf den Eingang gegenphasig zurückgekoppelt. Damit erhält die Schaltung spezielle Eigenschaften wie eine Stabilisierung des Verstärkungsfaktors, der Beeinflussung des Eingangs- und Ausgangswiderstandes

und der Erzeugung verschiedener funktionaler Zusammenhänge. Für die Operationsverstärker-Grundschaltungen nach Bild 9.1.12 nimmt man zur überschlägigen Berechnung der Schaltungseigenschaften näherungsweise an, daß für den Operationsverstärker allein die Spannungsverstärkung und der Eingangswiderstand sehr groß

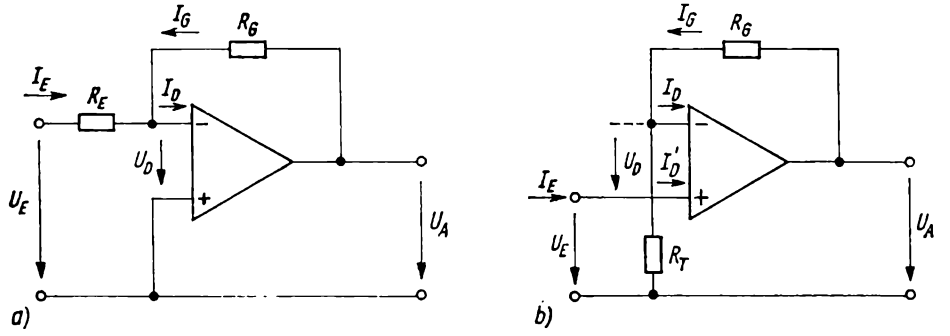


Bild 9.1.12. Operationsverstärker-Grundschaltungen
a) invertierender Verstärker
b) nichtinvertierender Verstärker

($\rightarrow\infty$) und der Ausgangswiderstand sehr klein ($\rightarrow 0$) sei. Hieraus ergeben sich für beide Schaltungen

1. eine verschwindende Differenzeingangsspannung ($U_D = 0$), bedingt durch eine endliche Ausgangsspannung und unendliche Verstärkung und
2. Eingangsströme $I_D = I_{D'} = 0$ wegen des unendlich großen Eingangswiderstandes des Operationsverstärkers.

Mit $I_D = 0$ wird für den invertierenden Verstärker (Bild 9.1.12a) der Eingangsstrom I_E entgegengesetzt gleich dem Gegenkopplungsstrom I_G, und wegen $U_D = 0$ ist

$$I_E = \frac{U_E}{R_E} = -I_G = -\frac{U_A}{R_G} \tag{9.1.25}$$

Für die Spannungsverstärkung des invertierenden Verstärkers folgt so

$$V_{UI} = \frac{U_A}{U_E} = -\frac{R_G}{R_E} \tag{9.1.26}$$

Der Eingangswiderstand R_e des invertierenden Verstärkers ergibt sich mit $U_D = 0$ zu

$$R_e = \frac{U_E}{I_E} = R_E \tag{9.1.27}$$

Entsprechend können wir für den nichtinvertierenden Verstärker (Bild 9.1.12b) unter

Beachtung von $U_D = 0$, $I_D = 0$ als einfache Spannungsteilerregel

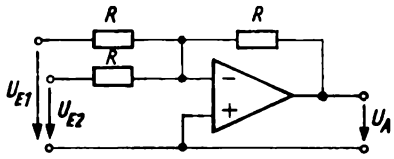
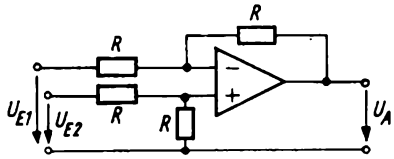
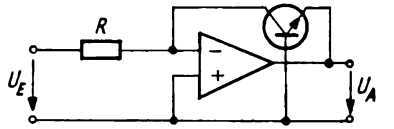
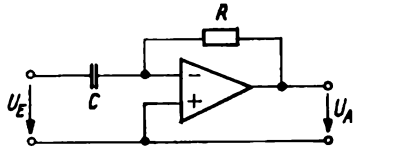
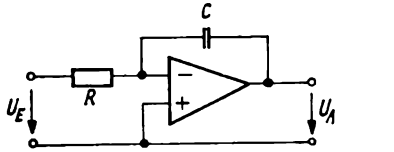
$$U_E = \frac{R_T}{R_T + R_G} U_A \tag{9.1.28}$$

aufschreiben, womit die Spannungsverstärkung

$$V_{Ual} = \frac{U_A}{U_E} = 1 + \frac{R_G}{R_T} \tag{9.1.29}$$

wird. Im Gegensatz zum invertierenden Verstärker fließt beim nichtinvertierenden Verstärker kein Eingangsstrom ($I_E = I_{D'} = 0$), so daß der Eingangswiderstand der Schaltung (näherungsweise) gegen unendlich geht (reale Werte: einige MΩ).
Diese überschlägigen Berechnungen liefern korrekte Ergebnisse, wenn die Leerlaufverstärkung (Spannungsverstärkung ohne Rückkopplung) groß gegen die mit den Gleichungen (9.1.26) bzw. (9.1.29) ermittelte Verstärkung ist. Das Ergebnis ist insofern beachtenswert, daß die Verstärkung und der Eingangswiderstand der invertierenden Schaltung nicht mehr durch die Daten des Operationsverstärkers bestimmt werden, was zu einer hohen Stabilität der Parameter der Verstärkungsschaltung führt. Aus Bild 9.1.12b erhält man als Spezialfall mit $R_G = 0$ eine Operationsverstärkungsschaltung mit der Spannungsverstärkung Eins und einer Impedanzwandlung (hoher Eingangswiderstand, kleiner Ausgangswiderstand). Diese Schaltung wird bei der Anpassung eines hochohmigen Meßwertgebers an einen niederohmigen Lastwiderstand häufig benötigt.
Außer den im Bild 9.1.12 angegebenen Schaltungsteilen ist bei vielen Operationsverstärker-Schaltkreisen (z. B. Typ A 109 D, VE Kombinat Mikroelektronik, Halbleiterwerk Frankfurt/Oder) eine externe Frequenzgangkorrektur mit zwei Kondensatoren und einem Widerstand nötig, um durch die Rückkopplung bei höheren Betriebsfrequenzen keine Schwingungen anzuregen. Die mit integrierten Operationsverstärkern registrierbaren Gleichspannungen müssen größer als etwa 10 μV sein, was durch die verbleibende Restdrift bedingt ist. Kleinere Gleichspannungen werden zunächst in eine Wechselspannung umgeformt (zerhackt), dann verstärkt und anschließend wieder gleichgerichtet. Derartige Zerhacker-(Chopper-) Verstärker können mit mechanischen Zerhackern, aber bereits auch vollelektronisch mit integrierten Schaltungen verwirklicht werden. Mit diesen Verstärkern sind Spannungen bis herab zu einigen Nanovolt nachweisbar.
Da die effektive Rauschspannung (genauer die Wurzel aus dem mittleren Rauschspannungsquadrat) eines Meßfühlers und auch eines Verstärkers proportional mit der Wurzel der genutzten Bandbreite zunimmt, erfolgt sinnvollerweise eine Anpassung der Bandbreite des Nachweisverstärkers an die Änderungsgeschwindigkeit der Signalgröße. Der Bandbreitewert gibt dabei an, bei welcher Frequenz die Verstärkung auf den $1/\sqrt{2}$-fachen Wert der Gleichspannungsverstärkung abgesunken ist. Eine Reduzierung der Verstärkung mit zunehmender Frequenz ist wiederum sehr einfach mit einem Operationsverstärker durchführbar, wobei eine zur Integration nach Tabelle 9.1.9 ähnliche Schaltung verwendet werden kann (s. u.).

Tabelle 9.1.9. Schaltungen für mathematische Umformungen und Operationen mit Operationsverstärkern

Schaltbild	Formel, Bemerkungen
Addition 	$U_A = -(U_{E1} + U_{E2})$
Subtraktion 	$U_A = U_{E2} - U_{E1}$
Logarithmierung 	$U_A = -a \ln \frac{U_E}{bR}$ a, b transistorabhängige Konstanten $U_E > 0$
Differentiation 	$U_A = -RC \frac{dU_E(t)}{dt}$
Integration 	$U_A = -\frac{1}{RC} \int_0^t U_E(t')\,dt'$

Für alle Verstärkerschaltungen gilt es noch zu beachten, daß nur innerhalb eines bestimmten Aussteuerbereiches ein linearer Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsspannung besteht, außerhalb dieses Bereiches treten Signalformverzerrungen und schließlich Begrenzung auf. Typische Operationsverstärker besitzen einen ausgangsseitigen Aussteuerbereich von etwa ± 10 V.

WECHSELSPANNUNGSVERSTÄRKER. Die wegen ihrer möglichen Trennung von Nutz- und Betriebsgrößen (mittels Transformatoren und Kondensatoren) schaltungstechnisch einfacheren Wechselspannungsverstärker werden heute überwiegend in Transistorschaltungstechnik ausgeführt. Für spezielle Anwendungen sind bereits integrierte Festkörperschaltungen erhältlich, außerdem eignen sich einige Operationsverstärker zur Wechselspannungsverstärkung. Für den Eingangs- und Ausgangswiderstand gilt wieder sein komplexer Charakter, speziell sind die Eingangs- und Ausgangskapazitäten zu beachten. Ebenso wie beim gleichspannungsgekoppelten Verstärker ist für den Wechselspannungsverstärker die Bandbreite eine wichtige Kenngröße, die hier angibt, in welchem Frequenzintervall mit einer oberen und unteren Grenzfrequenz die Verstärkung größer oder gleich dem $1/\sqrt{2}$-fachen Wert der maximalen Verstärkung ist. Breitbandverstärker besitzen in einem weiten Frequenzbereich Δf (einige Kilohertz bis zu einigen zehn Megahertz) eine frequenzunabhängige Verstärkung. Sie verarbeiten auch nichtsinusförmige Signale etwa formgetreu und finden ihren Einsatz in Meßgeräten, wo im Vergleich zur Rauschspannung schon große Signalspannungen unterschiedlicher Frequenz verstärkt werden müssen (Transistorvoltmeter, Vorverstärker für Digitalvoltmeter). Selektiv- (oder Schmalband-) Verstärker verarbeiten Festfrequenzen oder ein schmales Frequenzband unter Zuhilfenahme von RC- oder LC-Filtern und können auch kleine Signale bei Anwesenheit von Störspannungen nachweisen. Ist die Nutzfrequenz und die Signalphase genau bekannt, ist mit einer phasenempfindlichen Gleichrichtung (Lock-in-Verstärker) eine Umwandlung in eine Gleichspannung möglich, so daß die Bandbreite wie bei einem Gleichspannungsverstärker extrem klein ($<10^{-3}$ Hz) gemacht werden kann. Diese Lock-in-Verstärker finden z. B. in der Wechselspannungspolarographie Anwendung.

UMFORMUNG ELEKTRISCHER SIGNALE. Für zahlreiche Meßaufgaben ist es günstig, Meßwerte geeignet umzuformen, um Störgrößen zu verringern oder um das Meßergebnis in einer einfacher auszuwertenden Form vorliegen zu haben. Die bereits angegebene Bandbreiteneinengung zur Verringerung von Rauschspannungen stellt ein solches Verfahren dar. Dabei wird in einer Integratorschaltung der Rückkopplungskondensator C durch die Parallelschaltung eines Widerstandes R_2 mit einem Kondensator C ersetzt, wodurch sich für Frequenzen $f < f_g = (2\pi R_2 C)^{-1}$ eine Verstärkung $-R_2/R_1$ ergibt, die für Frequenzen $f > f_g$ mit zunehmender Frequenz abnimmt (Tiefpaß-Verhalten).

Die Differentiation eines zeitabhängigen Meßwertes dient z. B. der Erhöhung der Auflösung (beispielsweise der Trennung benachbarter Banden in der IR-Spektralphotometrie) bei allerdings verschlechtertem Signal-Rausch-Verhältnis.

Eine Logarithmierung des Nutzsignals bietet sich bei Meßwerten in einem sehr großen Intervall (mehrere Größenordnungen) und für Meßwerte, die zum Logarithmus einer anderen Größe proportional sind, an. Für die genannten Fälle der Integration, der Differentiation und der Logarithmierung sowie der Addition und Subtraktion zeigt die Tabelle 9.1.9 geeignete Grundschaltungen mit Operationsverstärkern. Die an-

gegebenen Operationsverstärker-Schaltungen besitzen gegenüber konventionellen Schaltungen (z. B. eines RC-Gliedes als Tiefpaß) den Vorteil, daß die angegebenen Konstanten der mathematischen Funktion durch einen niedrigen Ausgangswiderstand der Schaltung weitgehend unabhängig von einer ausgangsseitigen Belastung sind. Die funktionalen Zusammenhänge werden über spezielle Rückkopplungsschaltungen realisiert, die außer im Falle der Logarithmierung mit passiven Bauelementen bestückt sind.

9.2. Einführung in die Prozeßanalytik

9.2.1. Technisierung und Automatisierung analytischer Verfahren

GRUNDLAGEN. Die Produktion bedarfsgerechter chemischer Grund-, Hilfs- und Werkstoffe sowie die Bearbeitung komplexer chemischer Forschungsaufgaben hängen in starkem Maße von der Lösung sowohl analytischer als auch meß- und regelungstechnischer Probleme ab. Die großtechnisch angestrebten kontinuierlichen Stoffumwandlungen und -aufbereitungen können nur dann mit optimaler Ausbeute erfolgen, wenn die zur Prozeßführung notwendigen Analysen- und Meßwerte mit hinreichenden qualitativen und quantitativen Informationen in ausreichender Schnelligkeit erhalten und verarbeitet werden. Diese Forderungen lassen sich besonders in der Erdgas und Erdöl verarbeitenden Industrie durch die »Handanalysen« im Betriebslaboratorium nicht erfüllen. Die separaten Analysen von »Betriebsproben« im Betriebslaboratorium sind oft mit Veränderungen der Produktzusammensetzung zwischen Probenahme und Analyse oder mit beträchtlichen zeitlichen Verschiebungen zwischen Probenahme und steuerungstechnischem Eingriff in der Produktionsanlage verbunden. Die Analysengeräte müssen daher unmittelbar in den Produktionsanlagen oder Meßwarten installiert und die Produktionsströme kontinuierlich oder zumindest intermittierend analysiert werden. Über die Verwendung einer Analysenmethode für prozeßanalytische Zwecke entscheiden sowohl stofflich-analytische als auch technische und ökonomische Gesichtspunkte. Wichtige meßtechnische Kriterien sind z. B. Analysenzeit, Selektivität, Nachweisvermögen, Präzision, Matrixeinflüsse und Eichmöglichkeiten. Für die prozeßanalytische Eignung spielen die Langzeitstabilität, die Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen oder mechanische Erschütterungen, Wartungsaufwand und Schutzgüte eine wichtige Rolle. Die für den prozeßanalytischen Einsatz notwendige Technisierung des Analysenverfahrens kann durch Mechanisierung, Instrumentierung oder Automatisierung erreicht werden [9.2.1 bis 9.2.8].

Die *Mechanisierung* ermöglicht den teilweisen oder vollständigen Ersatz der menschlichen Arbeitskraft bei den sich wiederholenden Bewegungen technischer Vorrichtungen, durch die eine vorausbestimmte Arbeit verrichtet wird, z. B. das Füllen einer Kolbenbürette oder der Spannungsvorschub am Polarographen.

Bei der *Instrumentierung* werden Geräte eingesetzt, die aus den für menschliche Sinne meist nicht wahrnehmbaren Meßgrößen für den Menschen wahrnehmbare Signale

und Informationen erzeugen. Beispielsweise werden durch Instrumente Temperaturänderungen registriert oder ein Gleichstrom nach Größe und Richtung bestimmt. Für das Zusammenwirken gleichartiger oder verschiedener technischer Vorgänge und Einrichtungen können Steuerung und Regelung eingesetzt werden.

Bei der *Steuerung* nimmt der Mensch auf Grund direkter Beobachtungen der Meßgrößen oder anhand der von Instrumenten abgegebenen Signale die für eine Analyse notwendigen Einstellungen an technischen Einrichtungen vor. Beispielsweise reguliert man nach der Flammenfärbung die Luftzufuhr am Bunsenbrenner oder nach einem Zeigerausschlag den Elektrolysestrom. Die Qualität dieser Analyse ist von der Arbeitsweise und der Leistung des Menschen unmittelbar abhängig.

Bei der *Regelung* wird das wiederholte Einstellen an technischen Einrichtungen nicht mehr manuell, sondern von Regelgeräten und anderen technischen Vorrichtungen ausgeführt. Die Geräte führen diesen Vorgang nach einem Programm oder in Abhängigkeit von der Zeit kritiklos aus. So übernimmt das Temperieren eines Gefäßes der Thermostat, oder der Potentiostat hält das Elektrodenpotential bei amperometrischen Messungen konstant. Der Regler arbeitet in den meisten Fällen präziser als der Mensch. Auf Grund der Analysenparameter und Zwischenergebnisse trifft aber der Mensch weiterhin die Entscheidung über die Weiterführung der einzelnen Analysenschritte.

Erst bei der *Automatisierung* – gleichbedeutend mit Automation und Automatisation – wird auch die Informationserfassung, -anpassung, -verarbeitung und -kontrolle auf technische Einrichtungen übertragen. Die Automatisierung in der Analytik bedeutet den Ersatz menschlicher Tätigkeit und Leistung bei der Lösung einer präzisen analytischen Aufgabe durch Mechanismen, Aggregate, Maschinen, Instrumente und andere technische und meßdatenverarbeitende Einrichtungen. Dabei läuft der Analysenvorgang von der Probenahme bis zur Weitergabe des überprüften Analysenergebnisses in einem selbständig kontrollierenden, selbstregelnden und informativ geschlossenen System ab.

Der Informationsschluß von der Eingangsgröße zur Ausgangsgröße (input-output-Prinzip) ist einem »echten Automaten« eigen. In ihm werden definierte Eingangsgrößen ohne weitere Eingriffe durch den Menschen selbsttätig zu konkreten Ausgangsgrößen verarbeitet. Im Gegensatz zu einem Regelvorgang oder zu einer Maschine brauchen die einzelnen Verfahrensschritte, z. B. in ihrer Dauer, nicht bekannt zu sein. Während der Analyse laufen mehrere Steuer- und Regelvorgänge bei gleichzeitigem Vor- und Rückkoppeln der Zwischeninformationen durch einen Rechner ab. Zu diesem Zweck müssen die Zwischenergebnisse und das Endergebnis gespeichert werden. Rechner und Speicher sind deshalb äußere Kennzeichen automatisch betriebener Verfahren.

TECHNISIERUNG UND AUTOMATISIERUNG AM BEISPIEL EINER SÄUREBESTIMMUNG. Grundsätzlich können alle analytischen Verfahren für das Laboratorium oder für die Prozeßüberwachung und -führung technisiert oder automatisiert werden, wenn über sie hinreichende Kenntnisse und Erfahrungen vorliegen. Der Technisie-

rungs- oder Automatisierungsgrad eines analytischen Verfahrens ergibt sich aus einer präzisen Aufgabenstellung sowie einer gründlichen Literatur- und Patentauswertung unter Berücksichtigung ökonomischer und technischer Möglichkeiten. Die manuellen Analysenverfahren können leichter technisiert oder automatisiert werden, weil bei ihnen durch langjährige Erfahrungen umfangreiche Kenntnisse vorliegen. Diese Verfahren verlangen aber gegenüber automatisierungsfreundlichen physikalisch-chemischen Analysenverfahren einen unvergleichlich höheren mechanischen, instrumentellen und wartungsmäßigen Aufwand. Das soll am Beispiel der volumetrischen und coulometrischen Bestimmung einer Säure gezeigt werden.

Die manuell ausgeführte volumetrische Titration einer in Lösung vorliegenden Säure umfaßt im wesentlichen folgende Arbeitsgänge: die Probendosierung, die Zugabe von Hilfsreagenzien und Reagenslösung (Maßlösung) sowie die Auswertung. Die zu untersuchende Säure wird aus der Probenflasche z. B. mit einer Pipette entnommen und in das Titriergefäß gegeben, in das auch nach der eventuellen Zugabe von Hilfsreagenzien oder Verdünnungsflüssigkeiten das Reagens bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes dosiert wird. Schließlich erfolgen die Auswertung der Meßergebnisse, bei der bestimmte Eichfaktoren (z. B. Volumenkorrektur oder Titer der Reagenslösung) zu berücksichtigen sind, und die Weitergabe der überprüften Analysenergebnisse an den Auftraggeber. Das Pipettieren der Flüssigkeit ist ein Steuervorgang, denn der Laborant stellt seine Arbeitskraft zur Probenahme der Flüssigkeit mit der Pipette zur Verfügung, er entscheidet über den Flüssigkeitsstand an der Eichmarke und übernimmt den Transport der Flüssigkeit in das Titriergefäß. Die Technisierung dieser einfachen manuellen Probendosierung bereitet erhebliche Schwierigkeiten, und es bedarf eines hohen technischen Aufwandes, um bei ausreichender Betriebssicherheit und Materialbeständigkeit eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse zu erreichen. Solche Dosiervorrichtungen sind deshalb nur bei den Titriergeräten für die Prozeßüberwachung und -führung eingebaut. Hier erfolgt das Dosieren durch Ausspülen einer mit Probe gefüllten Dosierkammer mit Luft oder einer Spülflüssigkeit. Dabei werden zwei zeitgesteuerte, meist pneumatisch betätigte Dreiwegventile entsprechend umgeschaltet. Nach dem Dosieren der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Titriergefäß beginnt die Titration. Bei der manuellen Titration bleibt der Bürettenhahn so lange geöffnet, bis der Äquivalenzpunkt, z. B. durch den Farbumschlag eines Indikators, erkennbar ist. In der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt die Reagenszugabe langsamer als zu Beginn der Titration. Anders verläuft die potentiometrische Titration. Hier setzt man die Reagenslösung portionsweise und oft auch in konstanten Zeitabständen zu und wertet z. B. die Potentialänderung je Volumenschritt gegen das Volumen der eingesetzten Reagenslösung aus. Bei der routinemäßigen Durchführung von Analysen mit annähernd bekanntem Äquivalenzpunkt werden Vortitrationen durchgeführt, d. h., es wird die zur Titration bis knapp vor dem Äquivalenzpunkt benötigte Reagenslösung auf einmal zugesetzt. Diese Vortitration verkürzt wesentlich die Analysenzeit, und sie sollte deshalb bei der Technisierung berücksichtigt werden. Zum Mechanisieren dieser Vorgänge und der manuellen Tätigkeit sind zahlreiche Vorrichtungen entwickelt worden. Das Abschalten des Bürettenauslaufes setzt die

Instrumentierung voraus, im einfachsten Fall den Einsatz eines pH-spezifischen Indikators (z. B. Glaselektrodenmeßkette), eines Verstärkers und eines Relais. Dann ist es möglich, von der Steuerung – dem Beobachten des Zeigerausschlages und Bedienen des Bürettenhahnes am Äquivalenzpunkt – zur Regelung überzugehen. Für das mechanische Schließen der Bürette stehen elektromagnetisch betätigte Glasventile zur Verfügung. Weiterhin kann auch ein am Bürettenausgang befestigter elastischer Schlauch durch einen elektromagnetisch betätigten Keil abgedrückt werden. Der Verbrauch an Reagenslösung kann mit photoelektrischen Nachlaufeinrichtungen gemessen werden. Derartige Geräte sind jedoch technisch aufwendig und oft nicht genügend betriebssicher. Das Dosieren der Reagenslösung erfolgt auch mit Kolbenbüretten. Hierbei verdrängt ein Kolben die in einem kalibrierten Rohr befindliche Reagenslösung, und der Kolbenvorschub dient als Maß für die dosierte Menge. Der Kolben wird entweder pneumatisch oder durch einen Synchron- oder Schrittmotor bewegt, dessen Umdrehungen sich leicht zählen lassen. Die Kolbenbüretten werden mit verschiedenem Technisierungsgrad hergestellt, er reicht vom manuellen Vorschub des Kolbens bis zum selbsttätigen Nachfüllen und zur Nullpunkteinstellung der Büretten. Die Instrumentierung erstreckt sich von einer einfachen Mikrometerspindel bis zur digitalen Anzeige. Zur rationellen Durchführung der Titrationen bieten sich zwei Möglichkeiten an, die man auch kombinieren kann. Die Vortitration wird durch einen schnellen Vorschub des Kolbens bis zu einem einstellbaren Anschlag vorgenommen, während die Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes impulsweise oder mit langsamem Vorschub ausgeführt wird. Weit häufiger ist jedoch die Regelung des Vorschubs in Abhängigkeit von der Steilheit der potentiometrischen Kurve oder von der Differenz zu einem vorgewählten, dem Äquivalenzpunkt entsprechenden Elektrodenpotential. Um die Titriergeräte für Laboratorien universell einzusetzen, reicht es aus, wenn man mit diesen Geräten entweder »Endpunkttitrationen« durchführt oder die Titrationskurve bzw. ihre Ableitungen registriert. Die Auswertung erfolgt dann manuell. Soll die potentiometrische Titration prozeßanalytisch eingesetzt werden, so ist das automatische, eventuell digitale Auswerten und Speichern der Meßwerte unumgänglich. Die selbsttätige Korrektur der Meßwerte bedarf der selbsttätigen Eichung und damit der Auswertung und Speicherung der Meßergebnisse im Analysengerät. Darüber hinaus sind die zeit- oder programmgesteuerten Verfahrensschritte der Titration selbsttätig zu kontrollieren und notfalls zu korrigieren, so z. B. die Probenaufbereitung und -dosierung, die Zugabe der Hilfs- und Reagenslösungen und die Auswertung selbst. Die Kompliziertheit einer vollständigen Automatisierung des Titrationsvorganges kann dabei einen ähnlichen Grad erlangen wie die Automatisierung einer Produktionsanlage. Dabei darf die Ausfallzeit eines prozeßanalytischen Gerätes im Jahr 40 bis 90 Stunden nicht übersteigen. Um einen beim Ausfall eines wichtigen prozeßanalytischen Gerätes durch Produktionsstörungen verursachten ökonomischen Schaden zu verhindern, werden deshalb oft zwei Geräte in die Produktionsanlagen eingebaut und je nach Bedarf abwechselnd betrieben.

Fördernd auf die Technisierung und Automatisierung wirken sich solche Analysenmethoden aus, die zu ihrer Anwendung einen geringeren technischen, elektronischen

und damit ökonomischen Aufwand benötigen und eine kleinere Ausfallquote garantieren. Eine solche Methode stellt die coulometrische Titration dar.
Die coulometrische Bestimmung einer Säure kann sowohl kontinuierlich in einem abgezweigten Produktionsstrom als auch diskontinuierlich in einer vorgelegten Probe ausgeführt werden. Im Vergleich zu den bereits erwähnten Titriergeräten mit diskontinuierlicher Probenvorlage und potentiometrischer Indikation soll hier die diskontinuierliche coulometrische Reagenserzeugung näher betrachtet werden. Sind in der Probe keine elektrochemisch reduzierbaren Substanzen anwesend, kann die coulometrische Reagenserzeugung unmittelbar im Titriergefäß erfolgen. Diese Bedingung ist jedoch nicht oft erfüllt, so daß die Reagenserzeugung außerhalb des Titriergefäßes stattfinden muß. Dabei fließt die Lösung eines Neutralsalzes, z. B. eine 5%ige Natriumsulfatlösung, durch zwei mit einem Stromschlüssel verbundene röhrenförmige Diaphragmen. Legt man an die in den Diaphragmen befindlichen Elektroden eine ausreichende Gleichspannung an, so wird nach dem Faradayschen Gesetz eine der Ladung äquivalente Menge an OH-Ionen im Katodenraum frei. Aus dem Diaphragmaröhrchen der Katode fließt also eine in ihrer Basizität bekannte Salzlösung, die zur Titration eingesetzt wird. Diese Titration mit coulometrischer Reagenserzeugung besitzt gegenüber der volumetrischen Titration entscheidende Vorteile. Es entfallen das zu Fehlern führende Dosieren von Lösungen mittels Büretten ebenso wie die technischen Unzulänglichkeiten und Materialschwierigkeiten bei den Kolbenbüretten, die besonders beim Arbeiten mit alkalischer Reagenslösung auftreten. Darüber hinaus entfallen die beim Umgang mit Säuren und Basen zu beachtenden Arbeitsschutzprobleme, da die Reagensherstellung im Gerät selbst und unmittelbar vor dem Verbrauch erfolgt. Die Vorratshaltung an Reagenslösung läßt sich wesentlich vereinfachen. Normallösungen von 0,001 N bis 1 N können aus einer Neutralsalzlösung hergestellt werden, indem der durch die Meßzelle fließende Strom bzw. die Ladung geändert wird. Die Überlegenheit der coulometrischen Reagenserzeugung gegenüber der volumetrischen Reagenszugabe ergibt sich weiterhin aus der besseren Reproduzierbarkeit und dem höheren Nachweisvermögen. Beispielsweise gelingt es, 1 μ Val Reagens, entsprechend 0,1 ml einer 0,01 N Lösung, noch mit einer Standardabweichung von 0,1% herzustellen und zu dosieren [9.2.9]. Dadurch lassen sich die Probemengen verringern, Reagenzien einsparen und die Titriergeräte kleiner bauen.
Durch die Äquivalenz zwischen elektrischer Ladung und Basizität der Salzlösung bzw. Säuregehalt der Probe entfallen die Bestimmung des Titers und seine laufende Kontrolle. Wenn die coulometrische Titration sowohl im Laboratorium als auch bei der Prozeßkontrolle dennoch ungenügende Anwendung gefunden hat, so ist das hauptsächlich auf die technischen Unzulänglichkeiten älterer Coulometer zurückzuführen. In den letzten Jahren erfolgten jedoch bedeutende meßtechnische und elektronische Entwicklungen, z. B. die digitale Anzeige in Millival oder Gewichtsprozenten und deren Ausdruck.
Durch die genannten Vorteile werden die coulometrischen Analysenverfahren einen Teil der konventionellen Titrationsverfahren verdrängen.

9.2.2. Funktion und Aufbau prozeßanalytischer Geräte

AUFGABEN DER PROZESSANALYTIK. Die gesamten zur Prozeßführung oder -überwachung notwendigen Informationen beruhen auf den durch die Prozeßmeßtechnik bestimmten Prozeßgrößen und auf den durch die Prozeßanalytik erhaltenen Produktgrößen.

Die *Prozeßgrößen* erfassen den energetischen oder thermodynamischen Zustand der Produktionsanlage vor, während und nach der Stoffumwandlung oder -aufbereitung. Solche Größen sind z. B. Druck p, Temperatur T oder das Volumen V.

Die *Produktgrößen* charakterisieren qualitativ und quantitativ die chemischen oder physikalischen Eigenschaften bzw. Zusammensetzungen der Ausgangs-, Zwischen- oder Endprodukte. Produktgrößen sind z. B. die Änderung der Infrarotabsorption in Gasen in Abhängigkeit der Konzentration niederer Kohlenwasserstoffe, die konzentrationsproportionale Änderung des Potentials einer Glaselektrode mit der Wasserstoffionenkonzentration einer wäßrigen Lösung oder der Dichte einer organischen Lösung.

Die *Prozeßanalytik* umfaßt die unmittelbar in stoffumwandelnden oder stoffaufbereitenden Produktionsanlagen eingesetzten analytischen Meßverfahren, die durch die Bestimmung der Produktgrößen von Stoffströmen zur Prozeßüberwachung und -führung beitragen.

Von der Prozeßanalytik ist die *Prozeßanalyse* abzugrenzen. Unter Prozeßanalyse wird die Erfassung sowie die mathematische und verfahrenstechnische Bearbeitung der in chemischen Produktionsanlagen sich vollziehenden Stoffaufbereitungen und -umwandlungen verstanden. Sie verfolgt das Ziel, die optimalen Bedingungen für den chemisch-technischen Prozeß bei vorgegebenen Parametern, wie z. B. Qualitäten der Ausgangs- und Endprodukte, technisch-ökonomische Kriterien sowie Produkt- und Prozeßgrößen zu ermitteln.

Das Zusammenwirken der Prozeßanalytik und der Prozeßmeßtechnik mit der Steuerungs- und Regelungstechnik unter Zuhilfenahme eines Prozeßrechners bei einer Stoffaufbereitung und -umwandlung in einer chemischen Produktionsanlage ist im Bild 9.2.1 schematisch dargestellt.

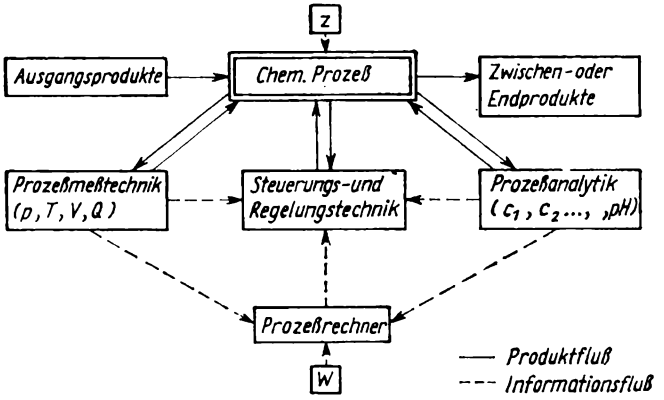


Bild 9.2.1. Die Stellung der Prozeßanalytik beim chemischen Prozeß

Dabei ist es gleichgültig, ob der stoffaufbereitende oder stoffumwandelnde Vorgang diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben wird. Im Chargenbetrieb wird ein erhöhter steuerungs- und regelungstechnischer Aufwand benötigt. Die Investitionskosten für die prozeßmeßtechnischen und prozeßanalytischen Einrichtungen, der Steuerungs- und Regelungstechnik sowie gegebenenfalls des Prozeßrechners betragen heute 6 bis 20 % der Gesamtinvestitionskosten der Produktionsanlage.
Der Ablauf eines chemischen Prozesses wird durch viele Faktoren beeinflußt, so z. B. von der Qualität der eingesetzten Produkte, von dem Verschleiß der Anlage sowie den Abweichungen von den Betriebsbedingungen der Anlage bei der Temperatur, Druck, Kühlwassertemperatur oder Heizleistung. Diese Faktoren faßt man in der Störgröße Z (Bild 9.2.1) zusammen. Die optimalen Bedingungen für eine gewünschte Zusammensetzung der gesamten Stoffströme in der Anlage werden durch die Führungsgröße W vorgegeben. Die prozeßanalytischen Geräte sind ebenso wie die prozeßmeßtechnischen Geräte zur Erfassung der Abweichungen von der optimalen Fahrweise der Anlage und Zusammensetzung der Stoffströme notwendig.

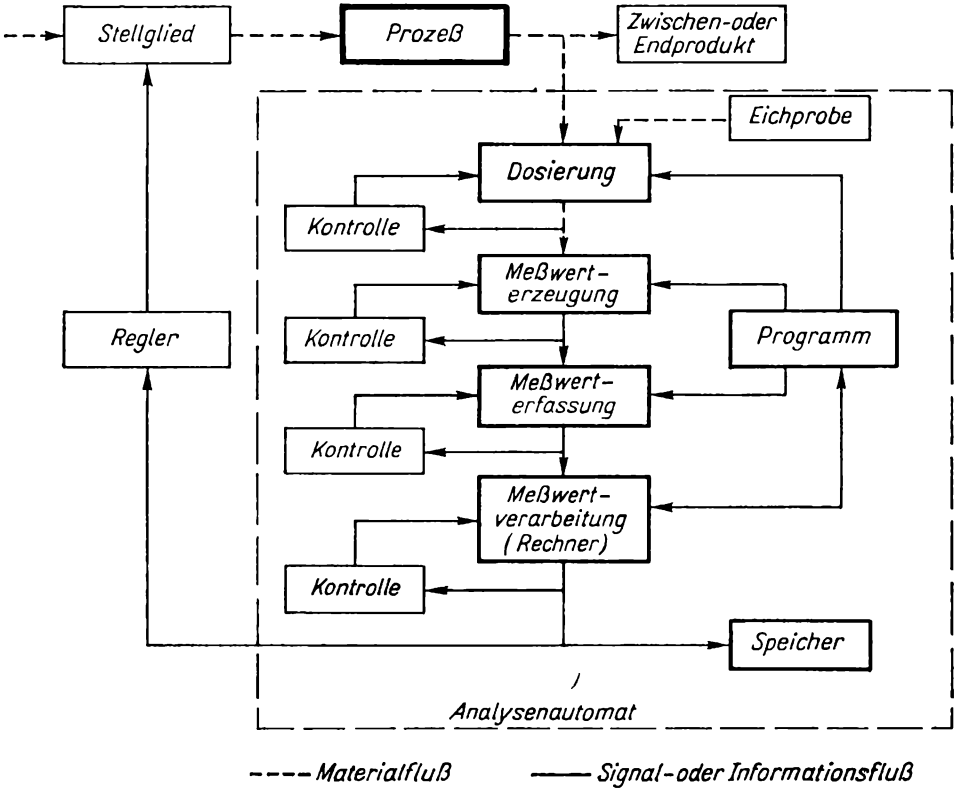


Bild 9.2.2. Aufbau eines prozeßanalytischen Gerätes und seine Funktion im Prozeßregelkreis

Das Bild 9.2.2 zeigt schematisch den Aufbau eines automatisch arbeitenden prozeßanalytischen Gerätes und das Gerät als einen Teil des Prozeßregelkreises. Das prozeßanalytische Gerät fungiert als Signal- bzw. Informationsgeber im Prozeßregelkreis und löst Regelbefehle oder Sicherheitsvorrichtungen aus. Die automatische Arbeitsweise ist jedoch nicht die Voraussetzung für die Verwendung eines Gerätes für prozeßanalytische Zwecke. In einem automatisierten Gerät verläuft der Analysenvorgang von der Probenahme bis zur Abgabe des überprüften Analysenergebnisses und z. B. eines Regelbefehles in einem selbständig kontrollierenden, selbstregelnden und informativ geschlossenem System ab. Um z. B. die Funktionstüchtigkeit des Gerätes zu garantieren, erfolgt die Kontrolle des Gerätes elektronisch, oder es werden in bestimmten Zeitabständen Eichproben dosiert, analysiert und der Analysengang erforderlichenfalls korrigiert. Im Bild 9.2.2 sind beide Möglichkeiten eingezeichnet.
Bei einer heuristischen Betrachtung des Produkt-, Signal- und Informationsflusses im prozeßanalytischen Gerät sind Baugruppen mit folgenden Funktionen zu erkennen:

a) Probenaufbereitung und Probendosierung

Diese Geräteteile haben die Aufgabe, aus dem Produktstrom möglichst repräsentativ einen konstanten kleinen Teilstrom abzuzweigen oder intermittierend kleine Probenmengen zu entnehmen und zu dosieren. Um den Anforderungen der nachfolgenden Meßwerterzeugung gerecht zu werden, können die Teilströme oder Proben gefiltert, gekühlt oder erhitzt, verdampft, chemisch umgesetzt oder in ihre Bestandteile getrennt werden.

b) Meßwerterzeugung

Unter Meßwerterzeugung versteht man die Gewinnung von Signalen, die die Grundlagen für die analytischen Aussagen und Informationen, d. h. für die Produktgrößen, sind. Die Meßwerterzeugung bildet den Übergang vom Materialfluß zum Signalfluß.

c) Meßwandler, Meßwerterfassung

Diese Baugruppen verändern die von der Meßwerterzeugung abgegebenen Signale nach Art, Form und Größe zum Zwecke des Speicherns und zur Meßwertverarbeitung, ohne daß eine Informationsgewinnung damit verbunden ist.

d) Meßwertverarbeitung

Die von dem Meßwandler abgegebenen Signale werden in der Prozeßanalytik in zunehmendem Maße durch Rechner so zu Informationen verarbeitet, daß die Produktströme in einer stoffumwandelnden oder stoffaufbereitenden Anlage über steuerungs- und regelungstechnische Einrichtungen anhand der laufenden Bestimmung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften bzw. Zusammensetzung der Teilströme oder kleiner Probenmengen überwacht und geführt werden können.

Die Grundzüge für die Auslegung der einzelnen Baugruppen prozeßanalytischer Geräte sollen im folgenden dargestellt werden.

PROBLEME DER PROBENAHME. In der Prozeßanalytik wird die Auswahl der anzuwendenden Analysenverfahren in starkem Maße von den Problemen und Schwierigkeiten der Probenaufbereitung und Probendosierung beeinflußt [9.2.10]. Während die Aufbereitung und Dosierung einer Probe unter Laboratoriumsbedingungen im allgemeinen gut gelingen, sind die Forderungen nach einer fortlaufenden Entnahme repräsentativer Proben aus einem Produktenstrom in vielen Fällen nicht vollständig zu erfüllen. Ursachen dafür sind insbesondere die unvermeidbaren und unkontrollierbaren Änderungen der Probenzusammensetzung und Probeneigenschaften während der Aufbereitung, Dosierung oder Analyse. Solche Änderungen können beispielsweise hervorgerufen werden durch Phasenneubildung bei gasgesättigten Flüssigkeiten oder Flüssiggasen, durch Oxydations- oder Polymerisationserscheinungen (Olefine), durch Korrosionsprodukte und Verunreinigungen, durch Adsorption an den Rohrinnenwänden, durch Schmierstoffe oder Sauerstoff bei instabilen organischen Verbindungen oder auch durch Diffusion von Gasen durch Schläuche, Rohre oder Rohrverbindungen. Weiterhin kann sich das Produkt während der Analyse verändern. Soll das Analysenergebnis zum Regeln einer stoffumwandelnden Anlage verwendet werden, so ist die Zeit zum Heranführen, Aufbereiten, Dosieren und zur Analyse der Probe möglichst klein zu halten und der Ort der Probenahme besonders sorgfältig auszuwählen. Das ist bei stark schwankenden chemischen Prozessen oder inhomogenen Produkten mitunter außerordentlich problematisch. Fast jede prozeßanalytische Aufgabe erfordert daher eine arteigene Lösung der Probenaufbereitung und -dosierung, wobei sich der dafür notwendige technische Aufwand nach den Forderungen richtet, die an das Analysenresultat gestellt werden.

PROBENAUFBEREITUNG. Zur Probenaufbereitung sind verschiedenartige Vorrichtungen entwickelt worden. So gibt es z. B. zum Filtrieren einfache Platten- oder Kerzenfilter verschiedener Porenweite und Materialzusammensetzung und gesteuerte, wechselseitig umschaltbare Filterpaare mit Selbstreinigung. Kontinuierlich arbeitende Probenverdampfer vermeiden Fraktionierungen beim Dosieren. Für die Phasentrennung benutzt man einfache Abscheider, aber auch selbstkontrollierende, automatisch betriebene Phasentrennanlagen.
Sehr umfangreich angewandt und technisch wertvoll ist die Trennung kleiner Probenmengen, insbesondere organischer Flüssigkeiten und Gase, in einzelne Komponenten mit Hilfe gaschromatographischer Säulen, wenn mit einem wenig selektiven Meßwerterzeuger die Produktgrößen von Stoffströmen ermittelt werden sollen. Dabei werden auch Vorrichtungen eingesetzt, die ein Verdampfen oder Ausfrieren, eine Pyrolyse oder chemische Veränderung der gesamten Probe oder der getrennten Komponenten gestatten.
In Tabelle 9.2.1 sind Eigenschaften einiger Probenaufbereitungsvorrichtungen zusammengefaßt.

DOSIEREN. Besteht das Produkt aus Partikeln unterschiedlicher Größe, Dichte oder Zusammensetzung, so ist die Probenhomogenität nach dem Transport oder Schütten

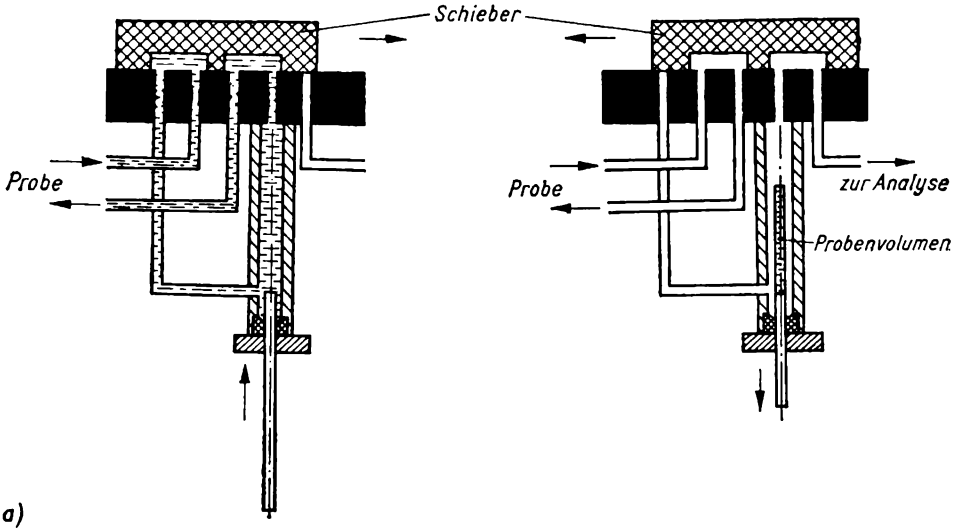
Tabelle 9.2.1. Vorrichtungen zur Probenaufbereitung

Art der Probenaufbereitung	Bevorzugtes Produkt	Bevorzugte Arbeitsweise	Bemerkung, Anwendungsbeispiele
Filter	Gas	diskont.	Aufwand gering, meist Abscheidung von Flüssigkeitsnebeln (Wasser, Öl) und Kontaktabrieb
	Flüssigkeit	diskont.	als abwechselnd betriebene Filterpaare angewendet, Abscheidung von Feststoffen (Kristalle, Rost) aus Wasser
Phasentrennung	Flüssigkeit	diskont.	größerer meßtechnischer Aufwand und evtl. Hilfsstoffzusatz erforderlich, Abtrennung des Öls von Solen
Kondensation	Gas – Flüssigkeit	kont.	Aufwand bei Wasserkühlung gering, Bestimmung einfacher Kennzahlen von Benzinen
Verdampfung	Flüssigkeit – Gas	kont.	Aufwand gering, gaschromatographische Probenaufbereitung
Umsetzung	Gas	kont.	meßtechnischer Aufwand zur chemischen Umsetzung bei Flüssigkeiten meist größer als bei Gasen, katalytische Hydrierung von CO zu Methan
	Flüssigkeit	diskont.	photometrische Meßverfahren
Trennung	Gas	diskont.	häufig angewendeter technischer Vorgang zur gaschromatographischen Trennung von Gasen

nicht gewährleistet. Mit mengen- oder zeitgesteuerten Vorrichtungen wird aus dem Produkt eine größere Menge entnommen, die in einer von der Korngröße abhängigen Weise mechanisch zerkleinert und gemischt wird. Für die Analyse wird nur ein kleiner Teil dieser homogenisierten Menge verwendet. Ein wesentlicher Schritt für die Automatisierung des Wägevorganges, aber auch für zahlreiche automatisierte Analysenverfahren und für das serienmäßige Herstellen von Lösungen bestimmter Konzentration wurde durch die Einführung elektronischer Mikrowaagen getan [9.2.11]. Bei diesen Waagen wird das durch die zu wägende Probe verursachte Drehmoment am Waagebalken auf elektromagnetischem Wege kompensiert und nicht durch Auflegen von Massestücken. Der zur Einstellung des Gleichgewichts der Waage notwendige und durch eine Spule fließende elektrische Strom ist der Last streng proportional; er kann digital angezeigt oder – besonders bei Gewichtsveränderungen – mit einem Schreiber registriert werden.

Die Vorrichtungen zum Aufbereiten und Dosieren von Flüssigkeiten und Gasen ähneln sich, sie sollen deshalb gemeinsam behandelt werden. Die zu dosierenden Produkte liegen oft nicht in einem einzigen Aggregatzustand vor. Neben in Flüssigkeit

gelösten Gasen oder mehreren Phasen können auch unterschiedliche Mengen an festen Stoffen, z. B. Metallspäne oder -oxide aus Apparateteilen, Salze oder Sand, auftreten. Außerdem müssen Gase und Flüssigkeiten dosiert werden, die licht- oder luftempfindlich sind oder die schnell polymerisieren oder verharzen. Schließlich sind Substanzen bei Temperaturen bis zu 300 °C zu dosieren, weil sie unterhalb dieser Temperatur erstarren. Schwierigkeiten bereitet ebenfalls die Probenahme aus Produktströmen und Flüssiggasen, die unter Vakuum stehen. Hier treten Konzentrationsunterschiede in der Gas- und Flüssigphase durch Änderung des Druckes auf.
Für die kontinuierliche Dosierung von Flüssigkeiten und Gasen, die unter Überdruck stehen, werden mechanisch arbeitende Strömungsregler eingesetzt.
Eine quasi-kontinuierliche Dosierung von Flüssigkeiten und von Gasen wird durch Membran-, Kolben- oder Plungerpumpen sowie mit Schlauch- bzw. Peristaltikpumpen erreicht. Bei den Schlauchpumpen bewegen sich Walzen über einen elastischen Schlauch, so daß die in einem Schlauchstück zwischen zwei Walzen eingeschlossene Flüssigkeits- oder Gasmenge jeweils weitergeschoben und damit gefördert wird. Durch gleichzeitiges Abdrücken von mehreren eventuell auch verschieden dimensionierten Schläuchen ist die proportionale Förderung mehrerer Flüssigkeiten oder Gase möglich.
Zur manuellen diskontinuierlichen Dosierung von Gasen oder Flüssigkeiten im Bereich von 0,01 µl bis 100 ml werden im Laboratorium Spritzen eingesetzt, die z. T. auch mechanisiert oder instrumentiert sind. Die manuelle Dosierung umfaßt im Prinzip vier Teilvorgänge: das Einstecken der Kanüle in die Probe, das Aufziehen der Probe, das Überführen der mit Probe gefüllten Spritze zum Analysengerät und schließlich das Ausdrücken der Probe in die Meßapparatur. Die Mechanisierung dieses



a)

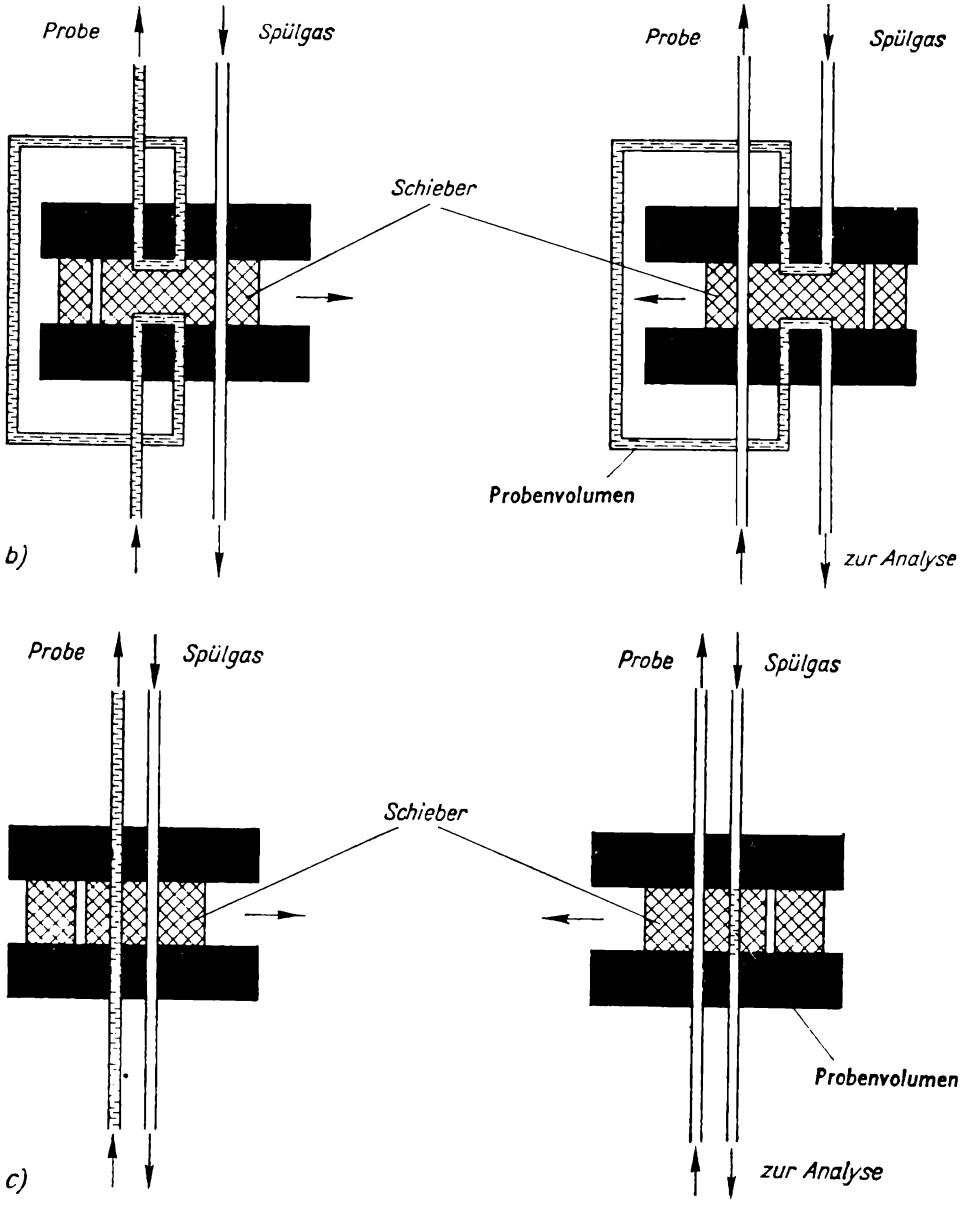


Bild 9.2.3. Probengeber (links Probenahmestellung, rechts Probendosierung)
a) mit Plunger
b) mit Probenschleife
c) mit Dosierkammer

Vorganges führt zu der bereits beschriebenen Kolbenbürette und zu dem Probengeber (Bild 9.2.3a). Das Umschalten der Produktleitungen erfolgt durch einen elektromotorisch oder pneumatisch betätigten Hahn, Drehschieber oder planparallelen Schieber. Die Probe wird durch einen Plunger aus dem Zylinder des Probengebers verdrängt und in die Meßapparatur gedrückt. Das Probenvolumen ist durch den Hub und den Durchmesser des Plungers bestimmt und kann leicht variiert werden. Im Aufbau ähnliche Probengeber werden erhalten, wenn die zur Dosierung von Gasen herkömmlich verwendete »Gasschleife« mechanisiert wird (Bild 9.2.3b) oder nur die Bohrung im Schieber als Dosierkammer verwendet wird (Bild 9.2.3c). Diese Probengeber wurden vorzugsweise für Gaschromatographen entwickelt. Sie sind nur bedingt für andere Analysenverfahren einsetzbar, weil die in der Schleife oder Bohrung befindliche Probe durch ein Gas (Spül- oder Trägergas) in die Meßapparatur gespült wird. Diese Probengeber können bei speziellen gaschromatographischen Analysen auch die notwendigen Gaswegumschaltungen übernehmen, wenn man zusätzliche Bohrungen im Schieber und entsprechende Leitungen anbringt. Die Eigenschaften der genannten Probengeber sind in Tabelle 9.2.2 zusammengestellt.

Tabelle 9.2.2. Leistungsfähigkeit einiger Dosiervorrichtungen

Dosiervorrichtung	Probe	Volumen	Fehler
Kolben oder Plunger	Flüssigkeiten	10 µl ... 5 ml	± 1%
(Bild 9.2.3a)	Gase	10 µl ... 5 ml	±10%
Probenschleife	Flüssigkeiten	0,2 ml ... 5 ml	±10% ... ±0,5%
(Bild 9.2.3b)	Gase	0,1 ml ... 50 ml	± 5% ... ±0,5%
Dosierkammer	Flüssigkeiten	5µl ... 50 µl	±10% ... ±0,5%
(Bild 9.2.3c)	Gase	10µl ... 100 µl	± 5% ... ± 1%
Kolbenbürette	Flüssigkeiten	10 µl ... 50 ml	± 0,5%
Schlauchpumpe	Flüssigkeiten	0,01 ml min^{-1} ... 10 l min^{-1}	± 2% ... ±10%
	Gase	0,01 ml min^{-1} ... 10 l min^{-1}	± 2% ... ±10%

MESSWERTERZEUGUNG, -WANDLUNG UND -VERARBEITUNG. Unter Meßwerterzeugung versteht man die Gewinnung von Signalen, die die Grundlage für Aussagen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Proben bilden. Die Meßwerterzeuger sind die Signalquellen. Sie schaffen den Übergang vom Materialfluß zum Signalfluß. Die Meßwerterzeuger sind nur im engeren Sinn identisch mit den Meßfühlern, Meßwertaufnehmern und Meßsonden [9.2.12 bis 9.2.14]. Unter diesen Begriffen versteht man auch einfache Apparaturen und Meßeinrichtungen oder spezielle Probenehmer. Diese Geräte enthalten aber bereits Elemente der Probendosierung sowie der Meßwerterfassung und -verarbeitung. Die in den Abschnitten 2. bis 7. beschriebenen Analysenmethoden bilden die Grundlagen der Meßwerterzeugung. Die Zahl der prozeßanalytisch verwertbaren Analysenmethoden wird aber beträchtlich eingeschränkt, weil die Anforderungen und Arbeitsbedingungen eines Meßwerterzeugers beim Einsatz in einer Produktionsanlage sich wesentlich von denen in einem

Tabelle 9.2.3. Beispiele der Meßwerterzeugung

Produkt	Meßkomponente	Produktgröße	Meßwertebereich	physikalischer Effekt zur Meßwerterzeugung	Signalträger	Bemerkung, Anwendungsbeispiele
Ethylen	Wasserstoff	Konz.	0 ... 10%	Wärmeleitung	Gleichstrom	nichtstoffspezifische Meßgröße, spezifisch durch Messung von permeirtem Wasserstoff
Stickstoff	Wasser	Konz.	0 ... 100 ppm	elektrolytische Zersetzung	Gleichstrom	eichfreies coulometrisches Meßverfahren
Wasserstoff	Kohlenwasserstoffe	Konz.	0 ... 10%	Gasdichte	Luftüberdruck	nichtstoffspezifische Meßgröße, meßtechnischer Aufwand einfach und gering
Kohlendioxid	Kohlenmonoxid	Konz.	0 ... 5%	IR-Absorption und Kapazitätsänderung	Wechselspannung (8 Hz)	einfaches und vielfach angewandtes Meßverfahren
Stickstoff mit Methanol gesättigt	Ammoniak	Konz.	0 ... 1%	elektrolytische Leitfähigkeit (nach Absorption in Wasser)	Wechselspannung (2 kHz)	selektiv für in Wasser Ionen bildende Verbindungen

Laboratorium unterscheiden. Die Eigenschaften des Meßwerterzeugers begrenzen die Leistungsfähigkeit des gesamten prozeßanalytischen Gerätes und somit als Bestandteil eines Steuer- oder Regelkreises die Leistung und Sicherheit der Produktionsanlage. Auswahlkriterien für die Verwendbarkeit der Meßwerterzeuger sind z. B. Ansprechzeit, Langzeitstabilität, Linearität über den zu bestimmenden Konzentrationsbereich und die Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen im Produkt. Schließlich werden bevorzugt physikalisch-chemisch arbeitende Meßwerterzeuger gewählt, weil das Signal unmittelbar in Form einer leicht verwertbaren elektrischen Größe anfällt. Auch die Verfügbarkeit kommerzieller Geräte ist von Bedeutung, weil dadurch umfangreiche Erfahrungen zu nutzen sowie die Wartung und Ersatzteilhaltung rationeller zu lösen sind.
In Tabelle 9.2.3 sind Eigenschaften einiger in der Prozeßanalytik verwendeten Meßwerterzeuger zusammengestellt.
Die von den Meßwerterzeugern abgegebenen Signale müssen in den meisten Fällen erst durch Meßwandler [9.2.12, 9.2.13] aufbereitet werden, bevor sie in den nachfolgenden technischen Einrichtungen erfaßt und zu den gewünschten Informationen verarbeitet werden können. Die Mehrzahl der in der Industrie eingesetzten Meßumformer oder Meßumsetzer arbeitet pneumatisch oder elektrisch.
Meßumformer (Transmitter) wandeln stetig veränderbare (analoge) Eingangssignale in genormte, ebenfalls stetige Ausgangsgrößen. Ein Meßumsetzer erzeugt dagegen aus einem analogen Eingangssignal eine der Größe dieses Signals proportionale Anzahl von Ausgangsimpulsen. Um die Vielfalt der Transformationsmöglichkeiten einzuschränken, sind die Eingangs- und Ausgangsgrößen der Meßwandler standardisiert und »eingeprägt«. Die Aussteuerungsbereiche betragen für pneumatisch arbeitende Wandler z. B. $2 \cdot 10^4$ Pa bis 10^5 Pa und für elektrisch arbeitende 0 mA bis 20 mA bei max. 24 Volt Gleichspannung.
Einige Beispiele der Meßwertumformung oder -umsetzung und ihre symbolhafte Darstellung sind in Tabelle 9.2.4 zusammengefaßt.
Die Meßwerterfassung (Tab. 9.2.5) erfolgt im einfachsten Fall durch Ablesen und Niederschreiben der Signale eines Meßgerätes, also z. B. eines Zeigerausschlages. Dieser Vorgang enthält Fehlerquellen; besonders bei rascher Folge der Signale können die Resultate durch Ablese- und Schreibfehler verfälscht werden. Es erweist sich schon hier als vorteilhaft, die Signale so umzuformen, daß sie registriert (Schreiber) oder gedruckt werden können. Die Meßwerte werden auch gespeichert, z. B. auf Lochkarten, Lochstreifen, Magnetbändern oder -platten, Kernspeichern sowie photographischem Material.
Für die Meßwertwandlung und Meßwerterfassung ist es charakteristisch, daß sie mit keiner Informationsgewinnung verbunden ist, gleichgültig, ob es sich um technisiertes Aufzeichnen, Umformen, Umsetzen, Speichern oder Übertragen der Signale handelt.
Die Verarbeitung der Meßwerte anhand der vom Meßwandler abgegebenen Signale erfolgt entweder unmittelbar im prozeßanalytischen Gerät durch einen Kleinrechner oder sie wird vom Prozeßrechner mit durchgeführt [9.2.15 bis 9.2.17]. Der dabei

Tabelle 9.2.4. Beispiele für die Meßwertumformung und -umsetzung

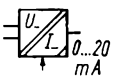
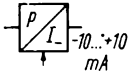
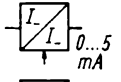
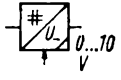
Eingangssignal	Größenordnung der Signalwerte	Signalträger	Ausgangssignal	Einheitssignal	Symbol	Bemerkung, Anwendungsbeispiele
Spannung	mV	Gleichspannung	Strom	0 ... 20 mA		für hochohmigen Meßwerterzeuger oder zur Trennung eigensicherer und nichteigensicherer Stromkreise
Ladung	mA min	Gleichstrom	dezimal kodierte Amplitudenwerte	O- und L-Werte		Integration gaschromatographisch oder coulometrisch erhaltener Meßwerte, zentralisierte Meßwerterfassung
Druck	10^3 Pa	Luftüberdruck	Strom	−10 bis +10 mA		Anpassung von pneumatisch arbeitenden Meßwerterzeugern an elektrische Meßwerterfassung (besonders in Bereichen hoher Explosionsgefahr)
Strom	µA	Gleichstrom	Strom	0 ... 5 mA		Anpassung verschiedener Gerätesysteme
Impulse	O- und L-Werte	Gleichspannungsimpulse	Spannung	0 ... 10 V		Anpassung multiplexer Fernmeßeinrichtungen an elektrisch-analoge Meßwerterfassung oder -verarbeitung

Tabelle 9.2.5. Beispiele der Meßwerterfassung

Meßwerterzeuger	Signalträger	Größenordnung der Signalwerte	Meßwertumformer -umsetzer	Meßwert-erfassung	Bemerkung, Anwendungsbeispiele
Flammenionisa-tionsdetektor	Gleichstrom	nA	Impedanzwandler und Verstärker	Registrierung	nach Digitalisierung zum Meßwert-speicher oder zur Meßwertverarbeitung
Membrankonden-sator (IR-spektro-skopische Meß-verfahren	Wechselspannung (8 Hz)	mV	phasenempfindliche Gleichrichter und Verstärker	Registrierung	zur Abgabe von Befehlssignalen nach Meßwertverarbeitung
Glaselektrode	Gleichspannung	mV	Impedanzwandler	Registrierung	nach Meßwertverarbeitung zur Signalisierung von Grenzwertüber-schreitungen
Gasdichtewaage	Luftüberdruck	10^3 Pa	Druckverstärker	Registrierung	nach analoger Meßwertverarbeitung zur Prozeßregelung und Bilanzanalyse
Wärmeleitzelle (G. C.-Meßver-fahren)	Gleichstrom	µA	Verstärker	Festwert-speicherung	nach Meßwertverarbeitung zur Prozeßregelung

Tabelle 9.2.6. Beispiele für Prozeßanalytik- und Prozeßrechnereinsatz bei chemischen Prozessen

Chemischer Prozeß	Produkt	Meßkomponente	Wertebereich	Probendosierung Probenaufbereitung	Meßwerterzeugung	Meßwandler	Meßwerterfassung	Meßwertverarbeitung	Bemerkung
Methanol-Synthese	CO/H_2-Gemisch	CO	15%	kont.	Gasdichtewaage	*p*-U-Umsetzer	Speicher		
		H_2	8%	kont.	Wärmeleitzelle	i-U-Umsetzer			
		Ar	1%	diskont. Dosierung	Wärmeleitzelle	Analog-Digital-Umsetzer	Speicher	Mikroprozessor	Trennsäule: Molekularsieb 5 A
		N_2	2%	2 Proben/h					
		CH_4	1%	GC.-Trennung					
		CO_2	100 ppm						
		H_2S	10 ppm	diskont. Dosierung	Flammenphotometerdetektor	U-U-Wandler	Registrierung	Alarmgabe bei Grenzwertüberschreitung	Trennsäule: Cekachrom 2
		COS	50 ppm	1 Probe/h GC.-Trennung					
Methylamin-Synthese	CH_3OH	NH_3	80%	kont.	Dichtemessung		Speicher, Registrierung	Digitalrechner	
		NH_3	75%	diskont. Dosierung					
	Reaktorgas	CH_3NH_2	5%	1 Probe/2 h	Wärmeleitzelle		Speicher		Trennsäule: Polyethylamin auf Carbowax
		$(CH_3)_2NH$	5%						
		$(CH_3)_3N$	15%	GC.-Trennung					

Tabelle 9.2.6. (Fortsetzung)

Chemischer Prozeß	Produkt	Meßkomponente	Wertebereich	Probendosierung Probenaufbereitung	Meßwerterzeugung	Meßwandler	Meßwerterfassung	Meßwertverarbeitung	Bemerkung
Benzinspaltung	Reaktorgas	C_2H_4	30%	diskont. Dosierung	Wärmeleitzelle		Speicher		Trennsäule: Aluminiumoxid
		H_2	10%	1 Probe/h		i-U-Wandler		Analogrechner	
		CH_4	30%	GC.-Trennung					
		C_3H_6	5%	diskont. Dosierung					Trennsäule: Tributylphosphat auf Pyrolith
		C_2–C_4-Acetylene	ppm						
		C_4-KW	5%	1 Sammelprobe/12 h	Dichtemessung	*p*-i-Wandler			
		C_5-KW	10%						
		H_2O	ppm	kont.	elektrolytische Zersetzung	i-i-Wandler	Registrierung	Alarmgabe bei Grenzwertüberschreitung	gemessen nach Trockner

mögliche off-line-Betrieb oder on-line-Betrieb der Rechner ist im Abschnitt 8.1. beschrieben und im Bild 8.1.1 schematisch dargestellt. In der Prozeßanalytik wird der off-line-Betrieb zweckmäßigerweise dort angewendet, wo zahlreiche, eventuell in ihrer Arbeitsweise sich stark unterscheidende prozeßanalytische Geräte eingesetzt werden und eine sofortige Änderung des stoffumwandelnden Prozesses in einer Anlage aufgrund der vom Gerät ermittelten Produktgrößen nicht erforderlich ist. Im on-line-Betrieb werden Meßwerterzeuger und Rechner betrieben, wenn die Führung des stoffumwandelnden Prozesses es erfordert und die Erfassung und Auswertung der Meßergebnisse den größten Arbeits- und Zeitaufwand erfordern würde.
Der on-line-Betrieb ist sowohl für die Automatisierung der einzelnen Abläufe im prozeßanalytischen Gerät als auch für den Einsatz des prozeßanalytischen Gerätes zur Prozeßführung besonders geeignet, weil der Rechner die einzelnen Analysenschritte durch logisches Verknüpfen der Zwischenergebnisse kontrolliert und jederzeit Steuer- und Regelkommandos sowie weitere Informationen (z. B. Datum, Uhrzeit, Mengenangaben oder Zusammensetzungen von Eingangs-, Zwischen- und Endprodukten, Meßwertvergleich, Trendanzeige, Grenzwertüberschreitungen und Fehlerangaben) für die Prozeßführung abgeben kann. Für die Entscheidung über den Einsatz prozeßanalytischer Geräte mit off-line- oder on-line-gekoppeltem Rechner sind die Anzahl der zur Prozeßführung notwendigen Geräte, der technisch-ökonomische Aufwand für Geräte und Rechner sowie das regelungstechnische Verhalten sowohl der Geräte als auch der gesamten Prozeßregelkreise von ausschlaggebender Bedeutung. In Tabelle 9.2.6 sind einige chemische Verfahren zusammengestellt, bei denen prozeßanalytische Geräte eingesetzt sind und die Prozeßführung durch Prozeßrechner erfolgt.

9.2.3. Tendenzen der Technisierung und Automatisierung

Die analytisch-chemischen Untersuchungsmethoden haben sich in den letzten 20 Jahren bedeutend verändert. Bis etwa 1955 überwogen naßchemische Analysenverfahren, die in großer Anzahl in den Laboratorien manuell durchgeführt wurden (z. B. visuelle Colorimetrie, Maßanalyse, Gravimetrie). In den Jahren 1950 bis 1960 wurden diese Verfahren instrumentiert und mechanisiert (z. B. lichtelektrische Photometer, pH-Meter). Für die Steuerung von kohleveredelnden und erdölverarbeitenden Prozessen verwandte man hauptsächlich Analysenergebnisse, die summarische Kenngrößen darstellen. Dazu gehören beispielsweise der Stockpunkt oder Flammpunkt, die Zündgrenze oder Angaben über das Oxydationsverhalten der Proben gegenüber Kaliumpermanganatlösungen. Ein Teil dieser summarische Kenngrößen erfassenden Analysenverfahren konnte mechanisiert und instrumentiert werden, z. B. die Dichte- und Dampfdruckmessung, die Viskositätsbestimmung oder die Aufnahme der Siedekurve. So wichtig auch diese Verfahren und ihre Ergebnisse zur Qualitätskontrolle der Stoffe noch sind, den heutigen und zukünftigen Forschungen und Prozeßführungen genügen diese Werte nicht. Die Entwicklung führt zu physikalisch-chemischen

und stoffspezifischen Analysenverfahren, wobei die Gaschromatographie besonders in den Vordergrund tritt. Sie soll deshalb als Beispiel dienen, um Tendenzen in der Analytik aufzuzeigen. Die gaschromatographische Methode wurde im Jahre 1952 bekannt, 1954 waren die ersten kommerziell gefertigten Geräte erhältlich, und bereits 1967 führte man in den USA ein Viertel aller Analysen in der Erdölraffinerie auf gaschromatographischem Wege durch. 1968 gab es über 100000 Gaschromatographen, von denen aber nur wenige Prozent zur Prozeßüberwachung eingesetzt waren [9.2.18, 9.2.19]. Diese Gaschromatographen besaßen verschiedene stoffspezifische, stoffmengen- und molekulargewichtsabhängige Detektoren, die sich im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 100% (bei flüchtigen stabilen Stoffen in Gasen auch bis 10^{-10}%) einsetzen ließen. Außerdem wurden Säulenfüllungen für die unterschiedlichsten Trennprobleme durch zunächst empirische Messungen ermittelt. Im Jahre 1969 waren die Gaschromatographen weitgehend mechanisiert und teilweise automatisiert. Für die Auswertung der Gaschromatogramme benutzte man Digitalrechner im off-line-Betrieb sowohl im Laboratorium als auch zur Prozeßüberwachung und -führung [9.2.20, 9.2.21]. Es ist zu beobachten, daß der in den Anfängen der Automatisierung der gaschromatographischen Analyse eingesetzte Rechner im off-line-Betrieb durch den Rechner im on-line-Betrieb verdrängt wird. Die Gaschromatographie wird aus den angeführten Gründen in der Zukunft weitere naßchemische Analysenverfahren verdrängen und den größten Beitrag der Analytik zur Prozeßautomatisierung leisten.

LITERATURVERZEICHNIS

[9.1.1] EDER, F. X.: Moderne Meßmethoden der Physik, Teil 3: Elektrophysik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1972

[9.1.2] GRIMSEHL, W.: Lehrbuch der Physik, Band II: Elektronmagnetisches Feld. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1962

[9.1.3] HEROLD, H.: Elektronische Verstärker in der Automatisierungstechnik. Berlin: VEB Verlag Technik, 1973

[9.1.4] KAUTSCH, R.: Meßelektronik nichtelektrischer Größen (3 Bde.). Bad Wörishofen: Geyer-Verlag, 1971–73

[9.1.5] KOHLRAUSCH, F.: Praktische Physik (3 Bde.). Stuttgart: Teubner-Verlag, 1968

[9.1.6] MEINKE, H. H., u. F. W. GUNDLACH (ed.): Taschenbuch der Hochfrequenztechnik. Berlin–Göttingen–Heidelberg: Springer-Verlag, 1968

[9.1.7] MILLNER, R.: Kathodenstrahloszillographen. Berlin: VEB Verlag Technik, 1969

[9.1.8] PABST, D.: Operationsverstärker. Berlin: VEB Verlag Technik, 1976

[9.1.9] PFEIFER, H. (ed.): Elektronikpraktikum. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1983

[9.1.10] PFEIFER, H., u. W. HEINK: Elektronik für den Physiker, Bd. 7: Schaltungen mit Transistoren. Berlin: Akademie-Verlag, 1976

[9.1.11] TIETZE, H., u. CH. SCHENK: Halbleiterschaltungstechnik. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1980

[9.1.12] VÖLZ, H.: Elektronik für Naturwissenschaftler. Berlin: Akademie-Verlag, 1979

[9.1.13] WESTPHAL, W. H.: Physik – ein Lehrbuch. Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag, 1970

[9.2.1] IUPAC, Commission on Nomenclature: Recommended Terminology for Automation etc., Information Bulletin Nr. 26, August 1966 u. Pure Appl. Chem. **21** (1970) 527
[9.2.2] FRITSCHE, W., u. a.: Z. analyt. Chem. **237** (1968) 81
[9.2.3] KUNITZ, H., u. R. KAISER: Erdöl u. Kohle **20** (1967) 209
[9.2.4] OPPELT, W.: Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge. 4. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1967
[9.2.5] WAGNER, B.: Automatisierungstechnik – Einführung und Überblick; Reihe Automatisierungstechnik. 2. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1966
[9.2.6] JESCHKE, G.: Kleines Lexikon der Prozeßtechnik; Reihe Automatisierungstechnik Bd. 54. Berlin: VEB Verlag Technik, 1970
[9.2.7] BRACK, G., u. H.-D. MAERTENS: Prozeßautomatisierung. Berlin: VEB Verlag Technik, 1974
[9.2.8] MALISSA, H.: Z. analyt. Chem. **222** (1966) 100; **238** (1968) 81; **247** (1969) 1; **256** (1971) 7; **258** (1972) 363; **271** (1974) 97
[9.2.9] BÜCHLER, W., P. GISSKE u. J. MEIER: Z. analyt. Chem. **239** (1968) 289
[9.2.10] KAISER, R.: Z. analyt. Chem **222.** (1966) 128
[9.2.11] SCHNEIDEGGER, R.: Z. analyt. Chem. **245** (1969) 54
[9.2.12] Autorenkollektiv: Prozeßmeßtechnik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973
[9.2.13] GATZMANGA, H.: Einführung in die Betriebsmeßtechnik. 3. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1972
[9.2.14] VDI-Berichte: Betriebliche Analysenmeßtechnik Nr. 199. Vorträge München 1973. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1974
[9.2.15] ALTER, J., u. J. WEINBRECHER: Chem. Techn. **26** (1974) 167
[9.2.16] VILLALOBOS, R.: Anal. Chem. **47** (1975), R 983 A
[9.2.17] LOVELAND, J. W., u. C. N. WHITE: Anal. Chem. **47** (1975), R 208 u. **49** (1977), 262 R
[9.2.18] VOETTER, H., u. F. HUYTEN: Z. analyt. Chem. **245** (1969) 11
[9.2.19] KIENITZ, H.: Angew. Chem. **81** (1969) 723
[9.2.20] GLASER, R.: Z. analyt. Chem. **245** (1969) 88
[9.2.21] FARRAR, G. L.: Oil, Gas Intern. **10** (1970) 70

10.1. Problemanalyse und systematischer Lösungsweg

Analytisch-chemische Aufgabenstellungen leiten sich aus vielfältigen wissenschaftlichen oder technologischen Fragen ab. Damit ist die Tätigkeit des Analytikers stets auf ein konkretes Ziel ausgerichtet. Übliche analytisch-chemische Problemstellungen sind die Untersuchung eines gegebenen Materials oder die Erarbeitung neuer Analysenverfahren. In vielen Fällen sind beide Aufgabenstellungen miteinander gekoppelt. Für jedes analytisch-chemische Problem gibt es Optimallösungen. Diese aufzufinden ist die Aufgabe des Analytikers. Er benötigt dazu umfangreiche Kenntnisse über einzelne analytische Methoden und ihre Kombinationsmöglichkeiten. Bei der Bearbeitung eines analytischen Problems findet man die allen experimentellen Methoden charakteristischen Teilschritte:

- die analytische Aufgabenstellung,
- die Planung des Experiments,
- die Durchführung des Experiments,
- die kritische Bewertung und Verallgemeinerung.

Diese Teilschritte müssen nacheinander gelöst werden.

10.1.1. Die analytisch-chemische Aufgabenstellung

Nur ein bis in das Detail präzise gestellter Auftrag kann bis ins Detail ordnungsgemäß erfüllt werden. Diese allgemeine Regel gilt in vollem Umfange für analytisch-chemische Aufgabenstellungen. Die für diese Aufgabenstellungen meist notwendigen Einzelheiten sind in Tabelle 10.1.1 zusammengestellt.
Vor der Auftragsübernahme muß klargestellt werden, welche Anforderungen (Präzision, Nachweisvermögen, Zeitbedarf) gestellt werden und welche Anforderungen erfüllbar sind. Im Interesse eines rationellen Arbeitsaufwandes sollen alle Forderungen nur so hoch wie nötig gestellt werden, keinesfalls so hoch wie möglich. Es muß zur Regel werden, daß der Analytiker keine Untersuchung vornimmt, ohne daß er über den Zweck der Analyse unterrichtet wird. Analysenergebnisse werden in schriftlicher Form dem Auftraggeber mitgeteilt. In keinem Falle darf der Analytiker ohne Einverständnis des Auftraggebers die erhaltenen Resultate einem Dritten zugänglich machen.

Tabelle 10.1.1. Vollständige analytisch-chemische Aufgabenstellung

1. *Problemcharakteristik*	
Probenart	
Analytisches Anliegen	qualitative Analyse
	quantitative Analyse
	Zeitvorgabe
	Präzision, Nachweisvermögen
	Zweck der Analyse
	Einzelanalyse – Serienanalyse
2. *Probencharakteristik*	
Art der Probenahme	
Probenmenge	
Probenbeschreibung	
3. *Zusatzinformationen zur Probe*	
Vorgeschichte	Herkunft
	Syntheseweg
	Technologie
Probeneigenschaften	Einheitlichkeit
	qualitative Zusammensetzung
	ungefähre mengenmäßige Zusammensetzung
	mögliche Strukturen
Physikalische Konstanten	Schmelzpunkt – Siedepunkt
	Molekülmasse
	Brechungsindex
4. *Zusatzinformationen zum Problem*	
Literaturhinweise	
Ähnliche frühere Aufgabenstellungen	

Im Abschnitt 1. wurde gezeigt, daß jeder Informationsgewinn durch Arbeits- oder Geräteaufwand erkauft wird. Man kann an diesem Aufwand sparen, wenn man vor der Analyse möglichst viele Zusatzinformationen über die vorliegende Probe oder über das vorliegende Problem einholt. Vor jeder quantitativen Analyse müssen Haupt- und Nebenbestandteile der Probe bekannt sein. Weitere wertvolle Zusatzinformationen können die persönlichen Erfahrungen anderer Analytiker darstellen. Durch eingeholte Zusatzinformationen kann viel eigene Vorarbeit gespart werden, außerdem lassen sich (auf Grund bekannter qualitativer Zusammensetzung) Analysenverfahren oft erheblich vereinfachen.

10.1.2. Analysenplanung

Ein Experiment kann nur dann Resultate liefern, die dem Arbeitsaufwand entsprechen, wenn es sorgfältig vorbereitet wurde. Deshalb muß jeder analytisch-chemischen Untersuchung oder jeder Erarbeitung eines neuen Verfahrens eine

gründliche planende Vorarbeit vorausgehen. Diese Analysenplanung lehnt sich unmittelbar an die Aufgabenstellung an.
Ausgangspunkt jeder Analysenplanung ist das Studium der Fachliteratur. Sie gibt Hinweise, welche Methoden im speziellen Falle einsetzbar sind; vielfach findet man fertige Lösungen für ähnlich liegende Probleme. Auf Grund des Literaturstudiums ist es meist möglich, einzelne Methoden in die engere Wahl zu ziehen (Tab. 10.1.2), und man kann unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung und der Randbedingungen (z. B. eigene Gerätemöglichkeiten) Lösungsvarianten angeben.

Tabelle 10.1.2. Analysenplanung

1. *Literaturstudium*
   a) Nutzbare physikalisch-chemische Probeneigenschaften und Methodenauswahl
      Quellen: Abschnitte 2. bis 7.
      Handbücher der analytischen Chemie
      Lehrbücher physikalische Chemie
   b) Quantitative Zusammensetzung (Haupt-, Nebenbestandteil, Spuren) und Meßmethode
      Quellen: Abschnitt 1.
      Monographien
   c) Vorausgegangene ähnliche Fälle
      Quellen: Vorschriftensammlungen
      Referateorgane
      Fachliteratur
2. *Auswahl möglicher Bestimmungsmethoden und eventuell notwendiger Trennmethoden*
   Zu berücksichtigen sind: Ergebnis des Literaturstudiums (s. o. Punkt 1.)
   Aufgabenstellung (Tab. 10.1.1)
   Randbedingungen (Gerätepark)
3. *Erarbeitung von Lösungsvarianten*
4. *Wertung der einzelnen Lösungsvarianten und Entscheidung*

10.1.3. Das analytische-chemische Experiment und seine Bewertung

Die bei der Planung gefundene aussichtsreichste Variante wird als erste im Experiment überprüft (Tab. 10.1.3). Dabei testet man die einzelnen Schritte (Bestimmung, Trennung) zunächst einzeln. Auf Grund von Zusatzinformation (z. B. fehlende, sonst störende Elemente) versucht man, Vereinfachungen anzubringen. Wenn die Bestimmungsmethode für sich allein nicht genügend selektiv ist oder wenn ihr Nachweisvermögen nicht ausreicht, muß sie mit einer Trenn- oder Anreicherungsmethode kombiniert werden. Das aus den Einzeloperationen zusammengefügte Verfahren wird an Proben bekannter Zusammensetzung oder an Modellproben überprüft. Die sich hierbei ergebende Standardabweichung muß der Aufgabenstellung entsprechen; in dem Verfahren dürfen keine systematischen Fehler nach-

weisbar sein (s. S. 506). Der Einfluß von Störelementen ist abzugrenzen (s. S. 515). Alle derartigen Bewertungen sind nur durch Anwendung mathematisch-statistischer Methoden genügend gesichert. Zu jedem Analysenwert wird das Vertrauensintervall (meist $P = 0{,}95$) angegeben. Zweckmäßig überprüft man die Richtigkeit des Analysenwertes durch eine mitlaufende Kontrollprobe bekannten Gehaltes.

Tabelle 10.1.3. Das Experiment und seine Bewertung

1. *Testen der Einzeloperationen*	
a) Bestimmungsmethode:	Selektivität, (Abschn. 1.) Zeitaufwand Standardabweichung (Abschn. 8.3.1.)
Mögliche Vereinfachungen	
b) Eventuell nötige Trenn- oder Anreicherungsmethode:	
	Selektivität Trennfaktor (Anreicherungsfaktor) Zeitaufwand
c) Probenpräparation:	Lösungsmittel, Aufschluß
2. *Vollständiger Analysengang*	
a) Anpassung von 1a) bis 1c) aneinander	
b) Beleganalysen	
3. *Bewertung*	
a) Standardabweichung b) systematische Fehler c) mögliche Störungen d) Zeitbedarf e) Nachweisvermögen	im Vergleich mit der Vorgabe (Aufgabenstellung)
4. *Vollständige Vorschrift*	
Probenvorbereitung – Eichung – Gehaltsbereich – Zeitbedarf – Nachweisvermögen – Randbedingungen – Störgrößen – (Kosten)	

Die übergebene Aufgabe darf dann als erfüllt angesehen werden, wenn entweder die vollständige Analysenvorschrift vorliegt oder wenn die geforderten Analysenwerte schriftlich (und niemals mündlich!) übergeben werden können.

10.2. Die Probe

Das zu analysierende Material kann in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand vorliegen. Für die Analyse wird eine Probe begrenzten Umfanges genommen, die dieses Material repräsentieren muß. Diese Probe muß auf mechanischem und chemischem Wege für die Analyse vorbereitet werden.

10.2.1. Probenahme

Die Entnahme einer repräsentativen Probe ist relativ einfach bei Gasen und Flüssigkeiten. Feste, zu analysierende Substanzen liegen meist in Form eines heterogenen Gemisches verschiedener Komponenten vor. Infolge der Körnigkeit des Materials läuft man bei der Entnahme einer Probe Gefahr, von der einen oder anderen Komponente einen zu großen oder zu kleinen Teil zu erfassen. Bei wiederholter Entnahme einer kleinen Probenmenge werden deshalb die einzelnen Proben etwas unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Die hierdurch verursachte Standardabweichung, der Probenahmefehler σ_P, läßt sich unter idealisierenden Bedingungen abschätzen. Nach BAULE und BENEDETTI-PICHLER [10.2.1] gilt für ein Gemisch aus zwei Komponenten (z. B. Erz und Gangart)

$$\frac{\sigma_P}{\bar{x}} = \frac{q\, d_1 d_2}{100\, \bar{d}^2} \sqrt{\frac{\bar{a}^3}{e\, \bar{x}} (100\, d_1 - \bar{x}\, \bar{d})} \tag{10.2.1}$$

$\bar{x}$ mittlerer Erzgehalt des Gemisches in %
d_1, d_2 Dichte von Erz und Gangart
$\bar{d}$ Dichte der Probe
q Metallgehalt des reinen Erzes in %
e zur Analyse verwandte Substanzmenge bzw. Masse der gezogenen Probe in g
$\bar{a}$ mittlere Kantenlänge eines Teilchens in cm

Es wächst also der Probenahmefehler mit steigender Teilchengröße $\bar{a}$ und mit abnehmender Probenmenge bzw. Einwaage. Deshalb stellen alle Methoden, die mit sehr kleinen Probenmengen arbeiten (Spektrographie, Mikroanalyse, Schmelzpunktsbestimmung) besonders hohe Homogenitätsanforderungen. Inhomogene Materialien liefern gültige Ergebnisse nur an sehr großen Proben, die durch Lösen homogenisiert wurden. Die Probenahme ist ferner schwierig, wenn die zu bestimmende Komponente (z. B. das Erz) nur einen geringen Anteil ausmacht und wenn die einzelnen Komponenten unterschiedliche Dichte besitzen. Zusätzlich zu diesem statistisch bedingten Probenahmefehler können weitere Verfälschungen durch Entmischungserscheinungen auftreten, insbesondere bei sehr unterschiedlicher Korngröße innerhalb des Materials oder bei sehr unterschiedlicher Dichte der Komponenten. Zur Probenahme ist das untersuchte Material stets gut durchzumischen.
Wenn man von der gleichen Substanz m Proben nimmt und jede davon n_A-mal analysiert, so erhält man als Gesamtfehler

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_P^2}{m} + \frac{\sigma_A^2}{m n_A} \tag{10.2.2}$$

σ_P Probenahmefehler
σ_A Analysenfehler

Man kann den Probenahmefehler als Vielfaches des Analysenfehlers ausdrücken. Mit $\sigma_P^2 = \xi \sigma_A^2$ gilt dann

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_A^2}{m}\xi + \frac{\sigma_A^2}{m n_A} = \frac{\sigma_A^2}{m}\left(\xi + \frac{1}{n_A}\right) \tag{10.2.3}$$

Da üblicherweise $\xi > 1$ und damit $\xi \gg 1/n_A$ ist, wird der Gesamtfehler σ bei gegebenem Analysenfehler σ_A insbesondere durch wachsendes m, weniger durch Vergrößern von n_A vermindert. Um den Gesamtfehler σ möglichst klein zu halten, ist es zweckmäßig, möglichst viele Parallelproben zu ziehen und die Zahl der Parallelanalysen je Probe einzuschränken.
Alle diese Betrachtungen gelten nur für Proben, deren Zusammensetzung sich nicht mit der Zeit verändert, wie dies z. B. bei instabilen Verbindungen der Fall sein kann, oder bei Proben, deren Komponenten Gleichgewichtsbedingungen unterliegen. Hier kann man nur bei eingehender Kenntnis des Systems eine repräsentative Probe erhalten.
Die spezielle Technik der Probenahme richtet sich nach dem vorliegenden Material. Hierüber muß in der Spezialliteratur [10.2.2, 10.2.3] nachgelesen werden.

10.2.2. Mechanische Probenvorbereitung

Für die analytische Untersuchung muß der Umfang der Probe oft erheblich verringert werden. Hand in Hand damit geht die fortschreitende Zerkleinerung (Tab. 10.2.1). Dieses »Verjüngen« der Probe erfolgt durch Vierteln (oder Quartieren) (Bild 10.2.1a) oder bei genügender Kornfeinheit durch mechanische Probenteiler.

Tabelle 10.2.1. Probenverjüngung

grobe Erzstücken (250 g)	
↓	mit Hammer auf der Stahlplatte zerschlagen
Erzstücken von 4 mm Durchmesser	
↓	im Diamantmörser auf weicher Unterlage (z. B. Filz) zerschlagen
Pulver mit Teilchendurchmesser von 0,2 ... 0,3 mm	
↓ 220 g / ↓ 30 g	zweimal vierteln im Achatmörser portionsweise aufreiben
Pulver mit Teilchendurchmesser 0,06 mm	
↓ 27 g / ↓ 3 g	zweimal vierteln im Achatmörser portionsweise aufreiben
Analysenprobe mit Teilchendurchmesser 0,04 mm	

Dies ist ein geknicktes, einseitig offenes Rohr, in dem durch Drehung der Probenumfang laufend halbiert wird (Bild 10.2.1b). Für analytische Zwecke gilt die Probe als genügend fein aufgemahlen, wenn man beim Reiben zwischen den Fingernägeln kein Kratzen mehr spürt. Allgemein soll die Probe nicht feiner aufgerieben werden als notwendig, da bei dem staubfein aufgeriebenen Pulver Oxydations- und Adsorptionserscheinungen auftreten können. Bei der Spurenanalyse dürfen Probenahme- und Zerkleinerungsgeräte die zu bestimmenden Stoffe nicht enthalten. Die aufzureibenden Substanzen dürfen niemals härter sein als das Gefäßmaterial.

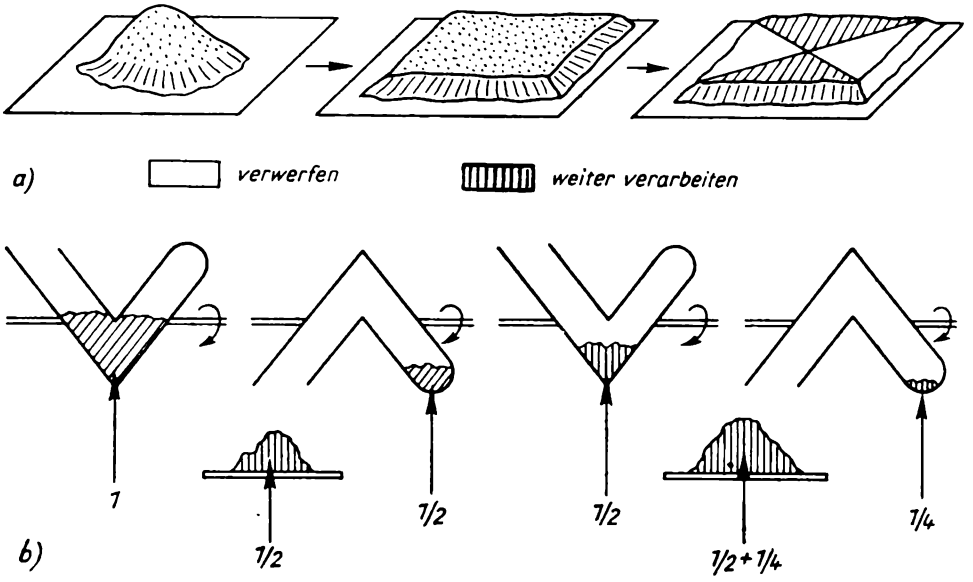


Bild 10.2.1. Probenteilung
a) durch Vierteln (Quartieren)
b) mittels mechanischem Probenteiler

EINWIEGEN. Für die quantitative Analyse wird die zu untersuchende Probenmenge sowohl bei festen als auch bei flüssigen Proben durch präzises Einwiegen festgelegt. Die Einwaage liegt üblicherweise in der Größenordnung von 0,1 bis 1 g, bei der Bestimmung sehr geringer Gehalte oder bei heterogenen Proben muß man oft wesentlich höhere Einwaagen wählen. Ist man gezwungen, mit sehr kleinen Einwaagen zu arbeiten, so benutzt man die Halbmikro- oder Mikrowaage (Tab. 10.2.2). Die eingewogene Probenmenge ergibt sich als Differenz zweier sehr ähnlicher Zahlen (Probe + Gefäß minus leeres Gefäß). Die beiden Wägungen müssen deshalb mit höchstmöglicher Präzision erfolgen [Gl. (1.3.6)]. Wägungen an der oberen Tragfähigkeitsgrenze der Waage sind wegen der dort geringen Empfindlichkeit zu vermeiden.

Feste Stoffe werden in kleinen Wägegläschen mit eingeschliffenem Deckel eingewogen oder im Wägeschiffchen, wenn sie sich an der Luft nicht verändern. Man legt stets die lufttrockene Substanz zugrunde, ein eventueller Restwassergehalt wird rechnerisch berücksichtigt. Zur Einwaage von Flüssigkeiten existieren spezielle Gefäßformen (Wägeschweinchen usw.). Das zu wägende Gefäß steht stets auf der linken Waageschale, die Massestückchen werden auf die Mitte der rechten Waageschale mit der Pinzette bei arretierter Waage aufgesetzt.

Tabelle 10.2.2. Einsatzbereich analytischer Waagen

	Maximale Tragkraft	Wägefehler	Übliche Einwaage
Analysenwaage	< 200 g	< 0,2 g	0,1 ... 1 g
Halbmikrowaage	100 g	< 0,1 mg	0,01 ... 0,1 g
Mikrowaage	20 g	< 0,05 mg	0,001 ... 0,01 g

10.2.3. Lösen und Aufschließen

LÖSEN. Feste Proben müssen für die nachfolgende Analyse rückstandsfrei gelöst werden. Jeder Lösevorgang besteht in einer Konkurrenz von Gitter- und Solvatationskräften. Deshalb werden die Lösungsmittel entsprechend der Bindungsart des zu untersuchenden Stoffes im Vorversuch ausgewählt. Alle Löseversuche beginnt man bei Zimmertemperatur mit dem am schwächsten wirkenden Lösungsmittel (Tab. 10.2.3). Dabei setzt man alle stoffumwandelnden Lösungsmittel (Säuren u. ä.) in möglichst geringer Menge ein, um späteres Neutralisieren oder Entfernen zu vermeiden. Das Verhalten von Molekülverbindungen wird vorwiegend durch die funktionellen Gruppen bestimmt, die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels ist deshalb in besonderem Maße an Zusatzinformation gebunden (Regel: Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst). Alle Lösungsmittel sollen in höchstmöglichem Reinheitsgrad eingesetzt werden, da sich Verunreinigungen infolge des hohen Überschusses besonders stark bemerkbar machen. Die benutzten Gefäße werden von den Lösungsmitteln oft merklich angegriffen (Glas durch konzentrierte Schwefel- oder Perchlorsäure). Zur Spurenanalyse sind Gefäße aus Polyethylen oder Polytetrafluorethylen (»Teflon«) besonders zweckmäßig, da sie mit Ausnahme von eventuellen Kupferspuren kaum Verunreinigungen abgeben.

AUFSCHLIESSEN. Wenn man Substanzen mit Atom- oder Metallbindung durch Säuren nicht auflösen kann, muß ein Schmelzaufschluß erfolgen (Tab. 10.2.4). Durch den großen Überschuß des Aufschlußmittels und die angewandten hohen Temperaturen (Abschn. 2.1.) gelingt die gewünschte chemische Umsetzung, gleichzeitig steigt jedoch auch die Gefahr, Verunreinigungen aus dem Aufschlußmittel und dem Gefäßmaterial einzuschleppen. Bei der Bestimmung geringer Gehalte

Tabelle 10.2.3. Übliche Lösungsmittel

Bindungsart der Probe	Lösungsmittel	Bemerkungen	Literatur
Ionenbindung	Wasser		[10.2.4, 10.2.5]
Atom- bzw. Metallbindung	verdünnte HCl (24%)		[10.2.4, 10.2.5, 10.2.6]
	verdünnte HNO_3 (36%)		
	konzentrierte HCl (39%)		
	konzentrierte HNO_3 (68%)	eventuell Passivierung möglich	
	Königswasser (1 Volumenteil konzentrierte HNO_3 + 3 Volumenteile konzentrierte HCl)		
	konzentrierte H_2SO_4	merklicher Angriff von Glasgeräten	
	konzentrierte $HClO_4$	Explosionsgefahr, spezielle Abzüge	
	Fluorwasserstoffsäure	für Silicate (Pt-Tiegel!)	
Molekülbindung Moleküle steigender Polarität	Kohlenwasserstoffe		[10.2.7]
	halogenierte Kohlenwasserstoffe		
	Ether		
	Ester		
	Ketone		
	Alkohole		
	(Wasser)		
	(Säuren, Basen)		

Tabelle 10.2.4. Übersicht über die gebräuchlichsten Schmelzaufschlüsse

Substanz	Aufschlußmittel	Menge pro 100 mg	Durchführung	Tiegelmaterial
Silicate	NaOH	1 ... 2 g	20 min schmelzen bei 500 °C	Nickel
Sulfide	Na_2CO_3 + $NaNO_3$ (3 : 2)	2 ... 5 g	langsam aufheizen, 20 min schmelzen bei 500 °C	Nickel, Porzellan
Sulfate	Na_2CO_3	500 mg	15 bis 20 min schmelzen bei 1100 °C	Platin
Oxide	$K_2S_2O_7$	1 g	15 ... 20 min schmelzen bei 400 °C	Porzellan
Chromeisenstein, Ferrolegierungen	Na_2CO_3 + Na_2O_2 (1 : 1)	0,5 ... 2 g	15 ... 20 min schmelzen, vorsichtig aufheizen, Schmelztemperatur unterschiedlich	Eisen

müssen daher Blindbestimmungen in ausreichender Anzahl [10.2.8] vorgesehen werden. Soll bei Molekülverbindungen die elementare Zusammensetzung ermittelt werden, so muß man das Molekül durch spezielle Aufschlußreaktionen bis zu den Elementen abbauen (Tab. 10.2.5). Bei allen derartigen Aufschlußreaktionen ist das Tiegelmaterial je nach der Reaktion auszuwählen; besondere Vorsicht ist beim Benutzen von Platingefäßen geboten (Tab. 10.2.6).

Tabelle 10.2.5. Aufschlußreaktionen für Molekülverbindungen [10.2.9]

Aufschlußmittel	Bestimmbare Elemente					
	C	H	N	S	P	Hal
CuO	+	+	+			
O_2	+	+		+		+
Na_2O_2			+	+	+	+
Na/K (zur qualitativen Prüfung)		+	+	+	+	+

Tabelle 10.2.6. Behandlung von Platingefäßen

Platinschädigende Substanzen

Schmelzende Alkalihydroxide, -nitrate, -cyanide, -peroxide.
Leicht reduzierbare Metalloxide, -phosphide, -sulfide, -arsenide
Carbidbildner (Filterkohle, reduzierende Bunsenflamme)
Freies Halogen (Königswasser)
Alle legierungsfähigen Metalle (Fe, Cu, ... deshalb Tiegelzange nur mit Pt-Spitzen)

Reinigen von Pt-Gefäßen:

Auskochen mit Cl^--freier Salpetersäure (HNO_3 + einige Tropfen $AgNO_3$)
Ausschmelzen mit $K_2S_2O_7$

10.3. Elementanalyse

10.3.1. Haupt- und Nebenbestandteile

Haupt- und Nebenbestandteile bestimmen vielfach die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes. Oft entscheidet der Gehalt des Hauptbestandteils (z. B. % K_2O in einem Düngesalz) über Güte und Handelswert des Produktes. In anderen Fällen (z. B. Stähle, Leichtmetall-Legierungen) interessiert der Hauptbestandteil nur wenig, entscheidend für die Stoffeigenschaften sind Art und Menge der Nebenbestandteile. Auch für viele weiterführende Untersuchungen (z. B. Strukturanalyse) ist die Kenntnis der elementaren Zusammensetzung erforderlich, elementaranalytische Untersuchungen stehen dann am Beginn des Analysierens. Durch die Forderung, neuartige Elementkombinationen zu analysieren (z. B. metallorganische Verbindungen) ist die Elementanalyse gerade in jüngster Zeit wieder sehr in den Vordergrund getreten.

PROBE. Zur Elementanalyse verwendet man eine Durchschnittsprobe von geeignetem Umfang. Sie kann eine einheitliche Substanz sein (z. B. ein Präparat) oder ein Gemisch verschiedener Komponenten (z. B. eine Legierung). Der Probenumfang richtet sich nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Materials. Heterogene Materialien erfordern große Probenmengen, besonders bei Pulverproben mit

Komponenten verschiedener Dichte (z. B. Zinnerz mit SnO_2 (d = 6,95) und Quarz (d = 2,65)) oder mit breitem Kornspektrum muß man einer möglichen Entmischung durch sorgfältiges Homogenisieren begegnen.

METHODEN. Die quantitative Bestimmung von Hauptbestandteilen erfordert hohe Konzentrationsauflösung [Gl. (1.3.23)] und damit präzise Analysenverfahren. Vorteilhaft benutzt man chemische Methoden mit einem im Konzentrationsbereich weitgehend konstanten Absolutfehler (Bild 1.3.3), wegen ihres geringen Zeitaufwandes greift man gern auf maßanalytische Methoden zurück. Zur Analyse von Nebenbestandteilen setzt man häufig physikalisch-chemische oder physikalische Analysenverfahren ein und läßt einen etwas höheren Zufallsfehler ($\sigma/x \approx 3 \ldots 5\%$ rel.) zu. Bei der Auswahl der Methoden bevorzugt man spezifisch wirkende Reaktionen (z. B. Ni-Fällung mit Diacetyldioxim) und vermeidet lange Trennungsgänge. Unspezifische Bestimmungmethoden (oftmals physikalische Methoden) müssen durch geeignete Hilfsreaktionen spezifisch gestaltet werden, oder sie sind mit Trennverfahren zu kombinieren.

MESSWERTBEURTEILUNG. Zum quantitativen Analysenwert gehört als Fehlerangabe das Vertrauensintervall (meist $P = 0{,}95$). Seiner Berechnung ist eine möglichst hohe Zahl von Freiheitsgraden zugrunde zu legen.
Die Resultate von Vollanalysen kontrolliert man häufig durch Aufsummieren auf 100%. Man beurteilt $\sum \bar{x}_i = \bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \ldots + \bar{x}_m$ gegenüber dem theoretischen Wert 100%. Die Differenz $100 - \sum \bar{x}_i$ muß allein durch den Zufallsfehler bedingt sein. Es gilt deshalb bei jeweils n_A Parallelbestimmungen [10.3.1].

$$|100 - \sum \bar{x}_i| < 3\sigma_{ges.}/\sqrt{n_A} \qquad (P \doteq 0{,}997)$$

$$\sigma_{ges.} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \ldots + \sigma_m^2} \tag{10.3.1}$$

Es ist keine systematische Abweichung des Summenwertes gegenüber 100% nachweisbar, solange diese Bedingung erfüllt ist.
Bei der Analyse sehr hoher Gehalte (z. B. Gehaltsbestimmung) muß der Analysenwert $\bar{x}$ signifikant von der theoretischen Grenze 100% unterscheidbar sein. Das ist mit $\bar{P} = 0{,}998$ (einseitige Begrenzung des Vertrauensintervalles [Gl. (1.2.8)]) der Fall, wenn

$$\bar{x} < 100 - \frac{3\sigma_x}{\sqrt{n_A}} \tag{10.3.2}$$

Für die recht hohe analytische Präzision von $\sigma = 1\%$ (abs.) erhält man bei $n_A = 3$ Parallelbestimmungen $\bar{x} \leqq 98{,}3\%$ als spezielle Grenze.
Höhere Reinheitsgrade lassen sich indirekt ermitteln. Man bestimmt die Summe der Verunreinigungen und bildet gegenüber 100% die Differenz. Hierbei darf der Zu-

fallsfehler jeder einzelnen Analyse hoch sein. Bei m Verunreinigungen $\bar{x}_i$ ($\bar{x}_i < 1\,\%$) wird der Reinheitsgrad $\bar{x}$

$$\bar{x} = 100{,}00 - (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \ldots + \bar{x}_m) = 100{,}00 - \sum_1^m \bar{x}_i$$

Mit jeweils n_A Parallelbestimmungen erhält man als Zufallsfehler für $\bar{x}$

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{n_A}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \ldots + \sigma_m^2)$$

bzw. bei Verwenden des Variationskoeffizienten $V = \sigma/\bar{x}$

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{n_A}[(V_1\bar{x}_1)^2 + (V_2\bar{x}_2)^2 + \ldots + (V_m\bar{x}_m)^2]$$

Falls $V_1 = V_2 = \ldots = V$, ergibt sich

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{V^2}{n_A}\sum_1^m \bar{x}_i^2$$

Daraus folgt für den maximal angebbaren Reinheitsgrad

$$\bar{x} = 100{,}00 - \sum_1^m \bar{x}_i \leqq 100{,}00 - \frac{3V}{\sqrt{n_A}}\sqrt{\sum \bar{x}_i^2}$$

Da $3V\sqrt{\sum \bar{x}_i^2} \ll 1$, können hohe Reinheitsgrade auf diesem indirekten Weg auch bei großem Analysenfehler bestimmt werden. Eine prinzipielle Grenze wie bei der direkten Bestimmung ist hier nicht gegeben.

Beispiel zur Bestimmung eines Hauptbestandteils: Quantitative Siliciumbestimmung [10.3.2].

AUFGABENSTELLUNG. Zu erarbeiten ist ein Analysenverfahren für die Bestimmung von SiO_2 in beliebigen Produkten. Bei Gehalten im Bereich 5 bis 100 % SiO_2 soll das Verfahren ähnlich gute Reproduzierbarkeit besitzen wie bisherige Methoden bei wesentlich kürzerer Zeitdauer. Das Verfahren soll für den Serienbetrieb geeignet sein. Es wird vorausgesetzt, daß die Probenmenge keiner Beschränkung unterliegt.

ANALYSENPLANUNG. Für die hier geforderte Bestimmung hoher Gehalte sind bevorzugt chemische Analysenverfahren einzusetzen. Damit das Verfahren unabhängig von der Probenzusammensetzung universell anwendbar ist, muß es entweder spezifisch für SiO_2 neben beliebigen anderen Elementen (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 usw.) wirken, oder es muß ein Trennverfahren vorgeschaltet werden.
Über bisher bekannte Verfahren lieferten Literaturstudium und orientierende Vorversuche folgendes Bild:
Kieselsäure (SiO_2) wird bevorzugt mittels gravimetrischer Verfahren bestimmt; entweder durch Abrauchen mit Salzsäure [10.3.3] oder durch Fällung mit Gelatine [10.3.4]. Weitere wenig gebräuchliche Vorschriften nutzen die Fällung als Kaliumhexafluorosilicat [10.3.5] oder als Dodecamolybdatokieselsäure aus. Ferner bildet die Dodecamolybdatokieselsäure mit organischen Basen (8-Oxychinolin, Pyridin usw.) schwerlösliche Basen von definierter Zusammensetzung.
In der Literatur werden weiterhin maßanalytische Methoden beschrieben, die aber wegen ihrer schlechten Indizierbarkeit und der erheblichen Störanfälligkeit gegen anwesende Metallionen wenig Eingang in die Praxis gefunden haben.

Entsprechend der Aufgabenstellung kann nur eine maßanalytische Methode (geringer Zeitaufwand) in Betracht kommen. Wegen deren Störanfälligkeit muß eine geeignete schnelle Trennmethode vorgeschaltet werden. Hierbei sind Verflüchtigungsmethoden [10.3.6] oder Ionenaustauscher [10.3.7, 10.3.8] einsetzbar. Zur destillativen Abtrennung erscheint die Abtrennung als H_2SiF_6 mittels Wasserdampfdestillation als besonders aussichtsreich.

ANALYTISCHES EXPERIMENT. Hexafluorosilicat kann nach GEYER und Mitarbeitern [10.3.9] durch Fällungstitration mit KCl-Lösung maßanalytisch bestimmt werden. Zur Erniedrigung der Löslichkeit des entstehenden K_2SiF_6 muß die Titration in alkoholischer Lösung (>80%) durchgeführt werden. Die nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes auftretenden Kaliumionen können an einer kaliumspezifischen Glaselektrode indiziert werden. Bei Titration mit einer 0,1 N KCl-Lösung macht sich der Endpunkt durch einen Potentialsprung von 200 mV deutlich bemerkbar.
Während die Wasserdampfdestillation von H_2SiF_6 zur Fluoridbestimmung verbreitet angewendet wird, bereitet die Umkehrung dieses Verfahrens erhebliche Schwierigkeiten. Gegenüber anderweitig benutzten Edelmetallapparaturen erweisen sich Gefäße aus Sinterkorund als besonders robust. Zum Einleiten des Wasserdampfes und als Kühler werden Kupferrohre benutzt, ein Thermometer in einer Kupferhülse dient zur Temperaturkontrolle. Zur Destillation werden außer der feingemörserten Analysenprobe 40 ml H_2SO_4 (1 : 1), 10 ml H_2O und etwa 3 g NH_4F in das Destillationsgefäß gebracht. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine quantitative Verflüchtigung der Kieselsäure.

VORSCHRIFT. Von der Probe wird eine solche Menge eingewogen, daß etwa 300 bis 400 mg SiO_2 zu destillieren sind. Der Probe wird Schwefelsäure und Ammoniumfluorid zugesetzt. Die Destillationsapparatur und der Wasserdampfentwickler werden im Glycerolbad gleichzeitig aufgeheizt. Wenn im Destillationsgefäß 110 °C erreicht sind, soll das Wasser im Wasserdampfentwickler schwach sieden. Die Destillationstemperatur wird auf 130 bis 135 °C gesteigert, nach 45 min sind in dem vorgelegten Polyethylenbecher etwa 150 ml Destillat aufgefangen. Es wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit ZnO auf Gelb neutralisiert. Dabei scheidet sich Zinkfluorid ab, das man zweckmäßigerweise abfiltriert. Nach Auffüllen im Glaskolben auf 200 ml aliquotiert man 10 oder 20 ml. Diese werden im Polyethylenbecher mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann mit 0,1 N KCl-Lösung bis zum Potentialsprung titriert.

BEWERTUNG. Es wurden 12 Destillationen an drei Schlacken durchgeführt, parallel dazu erfolgen Analysen nach dem Normalverfahren (Fällen, Abrauchen mit HCl) und dem Gelatineverfahren. In allen drei Fällen ergaben sich übereinstimmende Analysenwerte. Reproduzierbarkeit σ und Zeitbedarf t_A waren

Normalmethode	$t_A = 180$ min	$\sigma = 0{,}13\%\ SiO_2$ (abs.)
Gelatinemethode	$t_A = 90$ min	$\sigma = 0{,}26\%\ SiO_2$ (abs.)
Destillation u. potentiometrische Titration	$t_A = 45$ min	$\sigma = 0{,}26\%\ SiO_2$ (abs.)

Für die drei Verfahren verhält sich der Informationsgewinn je Zeiteinheit [Gl. (1.3.21)] für $x = 10\%$ SiO_2 wie

$$L_1 : L_2 : L_3 = \frac{1}{180} \operatorname{ld} \frac{10{,}0}{0{,}13\sqrt{2\pi e}} : \frac{1}{90} \operatorname{ld} \frac{10{,}0}{0{,}26\sqrt{2\pi e}} : \frac{1}{45} \operatorname{ld} \frac{10{,}0}{0{,}26\sqrt{2\pi e}} \approx 0{,}023 : 0{,}036 : 0{,}071$$

Das erarbeitete maßanalytische Verfahren genügt den gestellten Forderungen. Für Serienanalysen mit möglichst geringer Analysendauer bringt es ausreichende Informationsleistung.

10.3.2. Spurenanalyse

Hochreine Werkstoffe gewinnen zunehmend an Interesse, denn die Eigenschaften von Werkstoffen, die z. B. in der Halbleiter- oder der Kerntechnik eingesetzt werden,

hängen weitgehend vom Gehalt kleinster Beimengen ab. Man bezeichnet analytische Verfahren, die solche extrem niedrigen Gehalte (bis zu 10^{-8} % und in Extremfällen auch noch tiefer) neben einem um Zehnerpotenzen größeren Hauptbestandteil (Matrix) zu bestimmen gestatten, als Spurenanalyse. Die in der Spurenanalyse übliche Gehaltsangabe ist »ppm« (parts per million $\triangleq 10^{-4}$ %). Die Bestimmung derart extrem niedriger Gehalte erfordert spezielle analytische Verfahrensweisen, aber auch spezielle Arbeitstechniken (z. B. extreme Reinigung der verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien, das Eliminieren von atmosphärischen Verunreinigungen im Laboratorium u. a. m.) [10.3.10].

PROBE. Auch zur Spurenanalyse wird eine repräsentative Durchschnittsprobe benötigt. Der Probenumfang ist oft wesentlich größer als bei der Bestimmung von Haupt- oder Nebenbestandteilen, bedingt durch die geringen zu bestimmenden Gehalte. Darüber hinaus erfordert aber auch eine manchmal inhomogene Spurenelementverteilung in der Matrix die Verarbeitung einer großen Probenmenge zur

Tabelle 10.3.1. Auswahl von Bestimmungsmethoden zur Spurenanalyse

Methode	Probenart	Erfassungsgrenze	Bemerkungen
Übersichtsmethoden			
Spektrographie	Lösungen Feststoffe	10^{-5} ... 10^{-6} %	auch als Mikromethode einsetzbar, bei Festkörpern Problem der Probenhomogenität
Massenspektrographie	Festkörper	10^{-7} Atom-%	extreme Forderungen an Probenhomogenität
Polarographische Methoden			Arbeiten mit sehr kleinen Lösungsvolumina möglich
Gleichstrompolarographie	Lösungen	10^{-5} mol l^{-1}	
Square-Wave- und Pulse-Polarographie	Lösungen	10^{-7} mol l^{-1}	
Inverse Voltammetrie	Lösungen	10^{-9} mol l^{-1}	durch die der Bestimmung unmittelbar vorausgehende Anreicherung besonders hohes Nachweisvermögen
Elementspezifische Methoden			
Atomabsorptionsanalyse	Lösungen	10^{-6} %	hohe Spezifität, kurze Analysendauer, besonders günstig zu kombinieren mit Anreicherungsmethoden. Geringer instrumenteller Aufwand
Spektralphotometrie	Lösungen	10^{-3} %	
Katalytische und kinetische Methoden	Lösungen	10^{-8} g	sehr geringer apparativer Aufwand, aber zuverlässige Resultate nur bei Temperaturkonstanz
Aktivierungsanalyse	Festkörper	... 10^{-12} %	an Neutronen- oder Teilchenquellen gebunden
Isotopenverdünnungsanalyse	Festkörper Lösungen	10^{-12} %	einfache Arbeitsweise, geringer Aufwand, quantitative Trennung nicht nötig

Durchschnittsbildung. Eine repräsentative Probe zu entnehmen setzt insbesondere bei der Spurenanalyse die gründliche Kenntnis von Struktur und chemischen Aufbau des untersuchten Materials voraus.

METHODEN. Zur Spurenanalyse setzt man vorwiegend physikalische Analysenverfahren mit hohem Nachweisvermögen ein. Man unterscheidet Übersichtsverfahren für den qualitativen Nachweis und für die halbquantitative Bestimmung ($V > 0{,}1$) einer größeren Zahl von Spurenelementen sowie Methoden, die jeweils nur ein Element mit hoher Präzision zu erfassen gestatten (Tabelle 10.3.1). Werden die analytischen Signale der Spurenelemente durch das Grundmaterial nicht wesentlich beeinflußt, so ist eine unmittelbare Spurenbestimmung möglich. Anderenfalls sind Trennoperationen erforderlich, bei denen die Spurenelemente vom Hauptbestandteil abgetrennt (und angereichert) werden (Tab. 10.3.2).

Tabelle 10.3.2. Auswahl von Anreicherungs- und Trennmethoden zur Spurenanalyse

Methode	Charakteristik	Günstige Bestimmungsmethode
Verteilungsverfahren (flüssig-flüssig-Extraktion)	durch Wahl geeigneter Extraktionssysteme sehr allgemein anwendbar Möglichkeit der gruppenspezifischen oder der elementspezifischen Anreicherung	Spektralphotometrie
Ionenaustausch	besonders geeignet zum Anreichern von Spuren aus großen Lösungsvolumina; in begrenztem Maße Möglichkeit zu selektiver Anreicherung als Trennverfahren (ohne Anreicherungseffekt) geeignet zum Eintausch des Hauptbestandteiles (z. B. $Me^+ \rightarrow H^+$)	nachfolgend Spektrographie
Fällung	Gruppenfällung durch Einsatz gruppenspezifischer Reagenzien (z. B. Schwefelwasserstoff oder α-Oxychinolin) elementspezifische Anreicherung begrenzt möglich bei sehr geringen Spurengehalten Fällung unter Verwendung eines Spurenfängers Fällungsoperationen sind besonders einfach im Serienbetrieb zu handhaben	
Elektrolyse	bei sehr geringen Gehalten hoher Zeitbedarf Gefahr der unvollkommenen Spurenerfassung	
Ausdampfen von Spuren aus Feststoffen	Anreicherung von leicht verdampfenden Verunreinigungen, Kondensation auf kleiner Fläche (z. B. Stirnseite einer Spektralkohle)	Spektrographie
Heißextraktion von Gasspuren aus Metallen	Abtrennung von Gasspuren unter Hochvakuum und bei sehr hohen Temperaturen	Mikrogasanalyse

Beim Fällen des Hauptbestandteiles vor den Spurenelementen ist die Gefahr des »Verlierens« der Spurenelemente durch Mitfällung (Abschn. 2.3.2.) gegeben. Eine für die Spurenanalyse allgemein anwendbare Arbeitsweise besteht in der Kombination von Trenn- bzw. Anreicherungsoperationen mit spektroskopischen oder elektrochemischen Bestimmungsmethoden. Wegen der geringen Gefahr des Einschleppens von Verunreinigungen (aus Chemikalien) ist physikalischen Trennverfahren der Vorzug zu geben.

Die zur Eichung benötigten Lösungen stellt man durch stufenweises Verdünnen von Stammlösungen her. Wegen Austausch der Metallionen mit der Gefäßwand sind solche hochverdünnte Lösungen oft nur kurze Zeit titerkonstant (Bild 10.3.1).

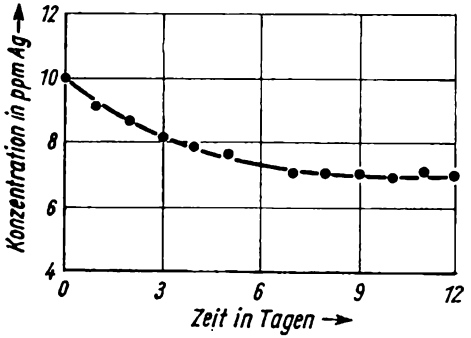


Bild 10.3.1. Gehaltsabnahme einer wäßrigen Silbernitratlösung bei Aufbewahrung in einer Glasflasche. Ausgangskonzentration 10 ppm Ag

MESSWERTBEURTEILUNG. Der signifikante Nachweis eines Meßwertes wird primär durch die Streuung des Blindwertes σ_B bedingt. Ein Analysensignal $\bar{y}$ ist erst dann nachgewiesen (Nachweisgrenze nach KAISER [10.3.10]), wenn

$$\bar{y} \geqq \bar{y}_u = \bar{y}_B + \frac{3\sigma_B}{\sqrt{n_A}} \qquad (\bar{P} = 0{,}998) \tag{10.3.3}$$

$\bar{y}_B$ Blindwertmittel
n_A Zahl der Parallelanalysen

Dabei müssen $\bar{y}_B$ und σ_B aus einer genügend großen Zahl von Messungen ($n_B \triangleq 10$) ermittelt werden. Gleichung (10.3.3) zeigt ferner, daß durch Erhöhen von n_A das Nachweisvermögen verbessert wird.

Bei sehr häufig wiederholter Analyse einer Probe mit dem wahren Gehalt $\mu \triangleq \bar{y}_u$ streuen gleichviele Messungen im Bereich $y < \bar{y}_u$ und $y > \bar{y}_u$, es gelten die Wahrscheinlichkeiten (Bild 10.3.2)

$$P(y < y_u) = P(y > y_u) = 0{,}5 \tag{10.3.4}$$

Ein zur Grundgesamtheit mit $\mu \triangleq \bar{y}_u$ gehöriger einzelner Analysenwert wird deshalb in 50% aller Fälle entweder als »Blindwert« (falls $y < \bar{y}_u$) oder als »Analysenwert« (falls $y > \bar{y}_u$) angesprochen (Gebiet der unsicheren Reaktionen nach EMICH [10.3.11]). Eine höhere Sicherheit der Aussage ergibt sich mit steigendem Gehalt μ der

Probe. Dann nimmt der Flächenanteil der GAUSS-Kurve unterhalb der Schranke $y_u = \bar{y}_B + 3\sigma_B$ ab (Bild 10.3.2). Im Falle

$$y_E = y_u + 3\sigma_B = \bar{y}_B + 6\sigma_B \tag{10.3.5}$$

wird die Wahrscheinlichkeit für das Erkennen als Analysenwert

$$\bar{P}(y > y_u) = \frac{0{,}997}{2} + 0{,}5 = 0{,}998 \tag{10.3.6}$$

Als Wahrscheinlichkeit einer Interpretation als Blindwert erhält man

$$\bar{P}(y < \bar{y}_u) = 1 - 0{,}998 = 0{,}002$$

Die Größe von $\bar{P}(y > \bar{y}_u) = 0{,}998$ darf als genügend hohe Sicherheit für die Erfassung eines Elements angesehen werden (Erfassungsgrenze nach EHRLICH [10.3.10]).

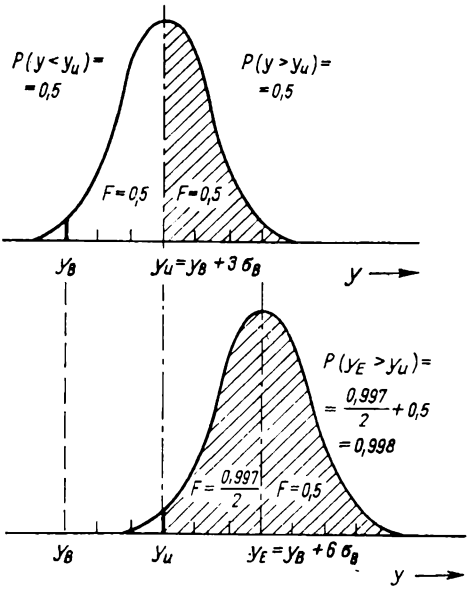


Bild 10.3.2. Wahrscheinlichkeit des positiven Nachweises
bei $y_u = y_B + 3\sigma_B$ (oben)
und bei $y_E = y_B + 6\sigma_B$ (unten)

Man kann die Größe y_E bzw. y_u auch aus einer Serie qualitativer Tests bestimmen durch Auszählen der positiven Analysenergebnisse (»Frequentometrie« nach LITEANU [10.3.12]). Die Größe y_E entspricht einer Konzentration, bei der der Test anstandslos gelingt, die Größe y_u entspricht einem positiven Ausfall in 50% aller Fälle (Bild 10.3.1).

Bei Anwesenheit von Blindwerten besitzt die Eichfunktion die Form

$$y = \bar{y}_B + bx \tag{10.3.7}$$

bzw.

$$\Delta y = y - \bar{y}_B = bx$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (10.3.7) erhält man für den Analysenwert an der Erfassungsgrenze

$$x_E = \frac{y_E - y_B}{b} = \frac{6\sigma_B}{b}$$

Hohes Nachweisvermögen wird durch die geringe Blindwertstreuung und durch hohe Empfindlichkeit des Verfahrens bedingt. Die absolute Höhe des Blindwertes $\bar{y}_B$ bleibt ohne Einfluß, sofern die Standardabweichung konzentrationsunabhängig ist.

Beispiel zur Spurenanalyse: Reinheitskontrolle von KOH [10.3.13].

AUFGABENSTELLUNG. Zu erarbeiten ist ein Analysenverfahren für die Bestimmung von Verunreinigungen in Kaliumhydroxid z. A. Das Verfahren soll im Serienbetrieb zur Qualitätskontrolle einsetzbar sein; eine Reproduzierbarkeit um 30% (rel.) ($\frac{1}{3}$ Größenordnung) wird als ausreichend angesehen.
Die durch die Technische Kontrollorganisation (TKO) des Betriebes dem laufenden Produktstrom entnommenen Proben fallen in Form von Plätzchen an, es stehen ausreichende Mengen zur Verfügung. Aufgrund der Technologie sind folgende Verunreinigungen zu erwarten: Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn (etwa 0,1 bis 10 ppm) sowie Ca und Mg in höheren Mengen.

ANALYSENPLANUNG. Die angeführten Elemente lassen sich gemeinsam mittels spektrographischer Methoden (Abschn. 4.2.1) erfassen. Bei den zu erwartenden geringen Gehalten (0,1 ppm $\triangleq 10^{-5}$%) ist das Nachweisvermögen der Spektrographie nicht ausreichend, es muß deshalb eine Anreicherungsmethode vorgeschaltet werden. Die erschöpfende Auswertung der Fachliteratur zeigte, daß in NaCl-Lösungen Schwermetallspuren bis zu 10^{-3} bis 10^{-4}% [10.3.14] bzw. sogar bis zu $5 \cdot 10^{-5}$% [10.3.15] auf spektrographischem Wege bestimmt werden. Auch für die Abtrennung der Schwermetallspuren aus Alkalilaugen werden spezielle Methoden angegeben, und zwar die Flüssig-flüssig-Extraktion [10.3.16], die Ausfällung der Spurenelemente [10.3.17] sowie die elektrolytische Abscheidung von Spurenelementen auf der Spitze eines dünnen Platindrahtes [10.3.18].
Falls die Elektrolyse in den alkalischen Lösungen unmittelbar durchzuführen ist, wird man diese Anreicherung vorziehen, da sie keine zusätzlichen Verunreinigungen einschleppt und damit die Blindwertstreuung nicht erhöht.

DAS ANALYTISCHE EXPERIMENT. Die fast unwägbaren Mengen an Metallspuren (10^{-1} mg bei 100 g Einwaage) finden auf der Stirnseite einer Kohleelektrode (Bild 4.2.6) bequem Platz. Das Nachweisvermögen der Methode von SCHEIBE-RIVAS kann nach SILBERSTEIN [10.3.19] durch Zusatz einer kleinen Menge einer Alkaliverbindung (NaCl) verbessert werden (Zurückdrängung des Ionisationsgleichgewichtes).
Vorversuche zeigten, daß sich die als Hydroxokomplexe (z. B. $Fe(OH)_6^{3-}$) oder als Alkalisalze von Säuren (z. B. MoO_4^{2-}) vorliegenden Metallspuren elektrolytisch aus konzentrierter Lauge gut auf einer Platinkatode abscheiden lassen. Spektrographische Kontrollversuche ergaben, daß der Hauptteil der Spuren reproduzierbar (Ausbeute etwa 90%) in 60 Minuten abgeschieden wird.

VORSCHRIFT. Die Probe wird in Quarzgefäßen mit entionisiertem Wasser zu einer 50%igen Kalilauge gelöst. Die Anreicherung erfolgt entsprechend Tabelle 10.3.3. Die auf der Katode niedergeschlagenen Spuren werden mit 1 bis 2 ml reinster Salpetersäure und 2 ml entionisiertem Wasser abgelöst. Man dampft im Quarzschälchen zur Trockne ein, nimmt mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf und ergänzt mit Wasser auf 0,25 ml. Hiervon werden auf 2 Kohleelektroden jeweils 0,1 ml aufgetropft; die spektrographische Bestimmung erfolgt entsprechend den angegebenen Bedingungen.

Tabelle 10.3.3. Analysenbedingungen für die Spurenanalyse in KOH

Probe: 100 ml einer 50%igen KOH
Anreicherung durch Elektrolyse: Katode Pt-Netz 35 mm ∅ × 50 mm, Anode Pt-Spirale; Badtemperatur 75 °C bei schneller Rührung, Elektrolysespannung 3 V, Elektrolysedauer 2 h

Präparation: Kohleelektrode T 1 Form 119 des VEB Elektrokohle Berlin, darauf nacheinander eintrocknen je 1 Tropfen Polystyren-Lösung (1% in Benzen), 1 Tropfen NaCl-Lösung (1% in H_2O); 0,1 ml Spurenlösung (Analyse bzw. Eichprobe)

Spektrograph: 2 m Plangitterspektrograph PGS 2 (VEB Carl Zeiss, Jena), Spaltbreite 25 µm, Gitter in erster Ordnung

Anregung: Gleichstrombogen 8 A, Unterkohle Anode, Elektrodenabstand 4 mm, Vorbrand 0, Belichtungszeit 60 s, Elektroden in »Luftdusche« mit gefilterter Luft

Photomaterial: Orwo WO 3, Schaukelentwicklung 4 min Metatyl-Hydrochinon 1 : 4 bei 20 °C

Auswertung: Photometrieren der Analysenlinie unter Benutzen des Untergrundes neben der Linie als Standard

PRÜFUNG UND BEWERTUNG. Während der Zeitbedarf bei der Analyse nur einer Probe relativ hoch liegt, erhält man für eine größere Zahl von Parallelproben eine günstige Zeitbilanz (Tab. 10.3.4).

Tabelle 10.3.4. Zeitbedarf für eine und für zehn Proben in min

	1 Probe	10 Proben
Einwiegen, Lösen	10	60
Elektrolyse	120	120
Verarbeiten des Spurenkonzentrats	5	50
Probenpräparation	5	50
Spektrenaufnahme		
Eichung	10	10
Proben	5	50
Photochemischer Prozeß	60	60
Auswertung	5	50
Summe	220	450

Tabelle 10.3.5. Reproduzierbarkeit und Erfassungsgrenzen

Element	Analysenlinie in nm	Relative Standardabweichung in %	Erfassungsgrenze absolut in g	[Gl. (10.3.5)] bei 10 g Einwaage in ppm
Ag	328,1	24	10^{-8}	0,001
Co	345,4	27	10^{-8}	0,001
Cu	327,4	23	$5 \cdot 10^{-8}$	0,005
Fe	302,0	19	$5 \cdot 10^{-8}$	0,005
Mo	317,0	24	$3 \cdot 10^{-8}$	0,003
Ni	341,5	23	$3 \cdot 10^{-8}$	0,003
Pb	283,3	18	10^{-8}	0,001
Sn	326,2	23	10^{-7}	0,010
Zn	334,5	26	$2 \cdot 10^{-7}$	0,020

Das Verfahren ist somit geeignet zur Serienanalyse. Wie Tabelle 10.3.5 zeigt, entsprechen die gefundenen Standardabweichungen den Forderungen (zu beachten: bei derart großen Standardabweichungen liegt eine logarithmische Normalverteilung vor [10.3.6, 10.3.7]). Die absoluten Erfassungsgrenzen – aus jeweils 50 Blindanalysen ermittelt – liegen weit unter den zu erwartenden Spurengehalten. Das Verfahren kann deshalb auch zur Qualitätskontrolle von Halbleitermaterial eingesetzt werden.

10.3.3. Verteilungsanalyse

Die chemische Zusammensetzung innerhalb eines Feststoffes kann lokal variieren in makroskopischen wie auch mikroskopischen Bereichen.
Beispielsweise beobachtet man bei der großtechnisch durchgeführten Verkokung unterschiedliche Gehalte an flüchtigen Bestandteilen am Rande oder im Inneren des Kokskuchens. Bei Auftragsschweißungen diffundieren das Grundmetall und die aufgetragene Legierung ineinander, die in kleinen Bereichen stattgefundene Vermischung bestimmt entscheidend die makroskopische Festigkeit der Schweißnaht. Die korrosionshemmende Wirkung von passivierenden, oft nur wenige Mikrometer starken Deckschichten hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab.
In solchen Fällen werden Analysenwerte x_i in Abhängigkeit von definierten Koordinaten r_i gefordert. Im einfachsten Falle erhält man die Zusammensetzung entlang einer Linie (Linienscan), es werden aber auch die Darstellung zwei- oder dreidimensionalen Elementverteilungen (Flächenscan bzw. Volumenscan) benötigt. Diese Aufgabenstellungen erfordern – besonders bei der Analyse mikroskopischer Bezirke – spezielle Techniken, häufig durch Methoden, die eigens zum Zwecke der Verteilungsanalyse geschaffen wurden.

PROBE. Zur Verteilungsanalyse entnimmt man dem zu untersuchenden Material einzelne Proben an definierten Stellen, bzw. man führt an verschiedenen definierten Stellen einer kompakten Probe einzelne Analysen durch. Die Probenmenge M ist stets sehr klein gegenüber der Materialmenge. Je kleiner diese Probe sein kann, desto feinere Details lassen sich feststellen, bzw. es lassen sich dann Verteilungen auch in kleinen und kleinsten Bezirken erfassen.

METHODEN. Die zur Verteilungsanalyse angewandten Methoden sollen präzise Analysenwerte von möglichst kleinen Bezirken des untersuchten Materials liefern. Für die Ermittlung zweidimensionaler Verteilungen (z. B. über die ebene Oberfläche eines Schliffpräparates) ist eine möglichst hohe laterale Auflösung $F/\Delta F$ nötig (F = untersuchte Oberfläche, ΔF = kleinstes erfaßbares Flächenelement). Die Untersuchung dünner Schichten dagegen fordert hohes Auflösungsvermögen senkrecht zur Schichtebene (vertikale oder Tiefenauflösung). Diese Forderung nach hohem lateralen oder vertikalen Auflösungsvermögen bedingt das Arbeiten mit minimal möglichen Probenmengen M (Mikromethoden) bei der quantitativen Be-

stimmung der einzelnen Elemente. Für das i-te Element ergibt sich der gesuchte Gehalt p_i aus

$$p_i = 100 \frac{m(i)}{M} \tag{10.3.8}$$

$m(i)$ analysierte absolute Menge des Elements i

Die niedrigste, noch nachweisbare Absolutmenge $m_u(i)$ erhält man nach

$$m_u(i) = p_i M > \frac{3\sigma_y}{b} \tag{10.3.9}$$

Die Probenmenge M darf um so niedriger liegen, je höher der Gehalt p des zu bestimmenden Elements ist. Zur Analyse niedriger Gehalte bei sehr hoher räumlicher Auflösung ($V/\Delta V \gg 1$) sind Analysenverfahren mit hohem absoluten Nachweisvermögen erforderlich. Die von ihnen gelieferte Informationsmenge [Gl. (1.3.21)] wird unter Berücksichtigung des räumlichen Auflösungsvermögens

$$I = \frac{V}{\Delta V} N \operatorname{ld} \frac{x_{max} - x_{min}}{\sqrt{2\pi e}\,\sigma_x} \tag{10.3.10}$$

Gegenüber der Durchschnittsanalyse mit $V/\Delta V = 1$ liefern verteilungsanalytische Verfahren eine wesentlich höhere Informationsmenge.

Problematisch bei allen Analysenverfahren mit hoher räumlicher Auflösung ist die Präparation der Eichproben. Gemische bzw. Legierungen aus Matrix und Zusatzelement sind meist nicht genügend homogen herzustellen. Die Benutzung des reinen Grundelements bzw. des reinen Zusatzelements (als 0% bzw. 100%-Meßpunkt) setzt Linearität zwischen Meßwert und Gehalt im gesamten Bereich 0 bis 100% voraus.

Das im speziellen Fall einzusetzende Analysenverfahren wird durch das vorliegende analytische Problem bedingt. Um z. B. das Gehaltsprofil einer Erzlagerstätte zu bestimmen, genügen übliche chemische Methoden (z. B. Maßanalyse). Ausgesprochene Mikromethoden dagegen erfordert die Untersuchung mikroskopischer Objekte (z. B. Diffusionserscheinungen in Transistoren). Bei der Analyse dünner Schichten haben sich chemische und elektrochemische Abtragungsmethoden (chemische bzw. elektrochemische Probenahme) mit anschließender spektrophotometrischer Bestimmung im Mikrogrammbereich bewährt. Schwerpunktmäßig werden jedoch physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Verteilungsanalyse eingesetzt (Tab. 10.3.6). Die geringste laterale und vertikale Auflösung besitzt die Röntgenfluoreszenzanalyse, sie wird wegen ihrer einfachen Handhabung jedoch gern zur betrieblichen Überwachung der Zusammensetzung dünner Schichten angewandt. Hervorzuheben sind die Elektronenstrahlmikrosonde und die Photoelektronenspektroskopie mit ihrer hohen lateralen bzw. vertikalen Auflösung. Es ist jedoch keine der in Tabelle 10.3.6 angeführten Methoden universell verwendbar, da hinsichtlich der erfaßbaren Elemente, der lateralen und vertikalen Auflösung, aber auch hinsichtlich der quantitativen Auswertbarkeit beträchtliche Unterschiede bestehen.

Tabelle 10.3.6. Auswahl von Methoden zur Verteilungsanalyse [10.3.20]

Methoden	Erfaßbare Elemente	Laterale Auflösung in μm	Vertikale Auflösung in μm	Erfassungsgrenze in g
Chemische Probenahme	je nach Bestimmungsmethode	$10^3 \ldots 10^4$	0,01 ... 0,1	je nach Bestimmungsmethoden
Elektrochemische Probenahme		$10^3 \ldots 10^4$	0,001 ... 0,1	
Röntgenfluoreszenz	30 ... 40	10^4	10 ... 100	$10^{-6} \ldots 10^{-7}$
Emissionsspektralanalyse	50 ... 60	$10^2 \ldots 10^3$	10^3	$10^{-8} \ldots 10^{-10}$
Autoradiographie	wenige	1	2 ... 3	10^{-15} (Reaktor nötig)
Massenspektrographie (Einzelfunken)	alle	$10^1 \ldots 10^2$	0,02 ... 0,1	$10^{-10} \ldots 10^{-12}$
Photoelektronenspektroskopie	alle mit $Z > 2$	10^3	10^{-3}	10^{-11}
Elektronenstrahlmikroanalyse	alle mit $Z > 3$	1 ... 2	2	$10^{-14} \ldots 10^{-16}$
LASER (Emissionsspektralanalyse)	50 ... 60	$10^1 \ldots 10^2$	$10^1 \ldots 10^2$	$10^{-8} \ldots 10^{-10}$

BEURTEILUNG DES RESULTATS. Allgemeinstes Ziel einer Verteilungsanalyse ist die Angabe einer Verteilungsfunktion $x(r)$ (x = Analysenwert, r = Raumkoordinate). Diese Verteilungsfunktion läßt sich um so sicherer angeben, je geringer der Zufallsfehler σ_x und je höher die räumliche Auflösung $V/\Delta V$ sind. Die räumliche Auflösung ist durch das Analysenverfahren gegeben, problematisch kann die Ermittlung des Zufallsfehlers werden. Er darf aus wiederholten Messungen an gleichen oder am dicht benachbarten Volumen- oder Flächenelement nur dann ermittelt werden, wenn ein Konzentrationsgradient mit Sicherheit auszuschließen ist.
Die analytisch gefundene Verteilung $x(r)$ kann graphisch dargestellt werden unter Berücksichtigung von Zufallsfehler und Auflösungsvermögen. Wurde für die geprüfte Verteilung ein bestimmtes Modell $\xi(r)$ vorausgesetzt (z. B. Gleichverteilung bei Homogenitätsprüfung), so ist die gefundene Verteilungsfunktion $x(r)$ gegenüber $\xi(r)$ zu prüfen. Hierzu sind geeignete statistische Tests (F-Prüfung (Abschn. 8.2.2.), χ^2-Test [10.3.6]) einzusetzen. Verteilungsanalytische Aussagen gelten häufig nur in Verbindung mit dem angewendeten Analysenverfahren.

Beispiel zur Verteilungsanalyse: Homogenitätsprüfung von Spektrometereichproben [10.3.22].

AUFGABENSTELLUNG. An Spektrometereichproben legierter Stähle (runde Plättchen mit 25 mm Durchmesser und 5 mm Höhe) sollte die homogene Verteilung des Elements Chromium in der Oberfläche nachgewiesen werden. Bei der sehr harten Funkenanregung des Spektrometers waren Funkenflecken in der Größe von 3 bis 4 mm Durchmesser zu erwarten.

ANALYSENPLANUNG. Die Homogenitätsprüfung erfolgt auf spektrographischem Wege. Zur Verschärfung der Prüfung werden Anregungsbedingungen gewählt, die zu kleineren Funkenflecken führen (höhere Flächenauflösung) als die spätere Analyse. Über die gesamte Oberfläche der Probe verteilt werden n verschiedene Stellen abgefunkt, aus den Linienintensitäten von Grund- und Zusatzelement erhält man die Intensitätsverhältnisse

$$u_i = \frac{I_A}{I_G^{(1)}} \tag{10.3.11}$$

I_A Intensität der Analysenlinie des Zusatzelementes (Cr)
$I_G^{(1)}$ Intensität der Bezugslinie des Grundelementes (Fe)

Daraus berechnet man

$$s_u^2 = \frac{\sum (u_i - \bar{u})^2}{n - 1} \tag{10.3.12}$$

s_u darf den Analysenfehler nicht übersteigen, sofern die Probe als homogen gelten soll.
Der Analysenfehler kann nicht einfach durch mehrfaches Anfunken der gleichen Stelle (möglicher Konzentrationsgradient durch Materialabtragungen) oder durch Abfunken einer dicht benachbarten Stelle (möglicher Konzentrationsgradient infolge evtl. Inhomogenitäten) bestimmt werden. Man zieht deshalb eine zweite Linie des Grundelements heran [10.3.21] und erhält

$$v_i = \frac{I_G^{(1)}}{I_G^{(2)}} \tag{10.3.13}$$

und daraus den Analysenfehler

$$s_v^2 = \frac{\sum (v_i - \bar{v})^2}{n - 1} \tag{10.3.14}$$

Falls

$$F = \frac{s_u^2}{s_v^2} < F(P; f_1; f_2)$$

sind Inhomogenitäten nicht nachweisbar.

ANALYTISCHES EXPERIMENT UND ANALYSENVORSCHRIFT. Die sorgfältig von Verunreinigungen befreite Probenoberfläche wurde in 13 sich nicht berührende Bezirke eingeteilt. Jeder dieser Bezirke wurde analysiert, die erarbeitete Analysenvorschrift ist in Tabelle 10.3.7 zusammengestellt.

Tabelle 10.3.7. Analysenbedingungen zur Homogenitätsprüfung

Spektrograph: 2 m Plangitterspektrograph PGS 2 (VEB Carl Zeiss, Jena), Spaltbreite 40 μm, Gitter in erster Ordnung.
Anregung: Funkenerzeuger HFO 1 C = 6000 pF, L = 0,08 mH, Gegenelektrode angespitzter Kohlestab, Elektrodenabstand 2,3 mm, Vorfunkzeit 60 s, Belichtungszeit 100 s.
Photomaterial: Orwo WO 3, Schaukelentwicklung 4 min in Metatyl-Hydrochinon 1 : 4 bei 20 °C
Auswertung: Photometrieren der Linien Cr(I) 311,9 nm, Fe(I) 307,6 nm und Fe(I) 303,0 nm unter Berücksichtigung des Spektrenuntergrundes

RESULTATE UND BEWERTUNG. Aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen ergab sich

$s_u^2 = 0{,}025$
$s_v^2 = 0{,}011$

und

$$F = \frac{0{,}025}{0{,}011} = 2{,}27 < F(\bar{P} = 0{,}95; f_1; f_2) = 2{,}69$$

Zwischen den einzelnen Flächenelementen ist kein Unterschied des Chromiumgehaltes nachweisbar, die Probe darf bei den hier angewandten Bedingungen als homogen angesehen werden. Da ihr Einsatz in der Routineanalytik eine geringere Flächenauflösung erfordert als bei der Homogenitätsprüfung zugrunde gelegt wurde, wird die Probe bei der spektrometrischen Analyse die gestellten Anforderungen mit hoher Sicherheit erfüllen.
Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Aussage nur Gültigkeit besitzt in Verbindung mit dem angewandten Analysenverfahren. Methoden mit höherer Flächenauflösung (z. B. Mikrosonde) können zu völlig anderen Ergebnissen führen. An der hier für die Spektrometrie als homogen geltenden Probe ließen sich unter Einsatz der Röntgen-Mikrosonde über den Durchmesser eines Funkenfleckes erhebliche Konzentrationsschwankungen nachweisen (Bild 10.3.3). Diese in Mikrobezirken inhomogene Elementverteilung stört jedoch bei der spektrometrischen Analyse mit ihrer erheblich geringeren lateralen Auflösung nicht.

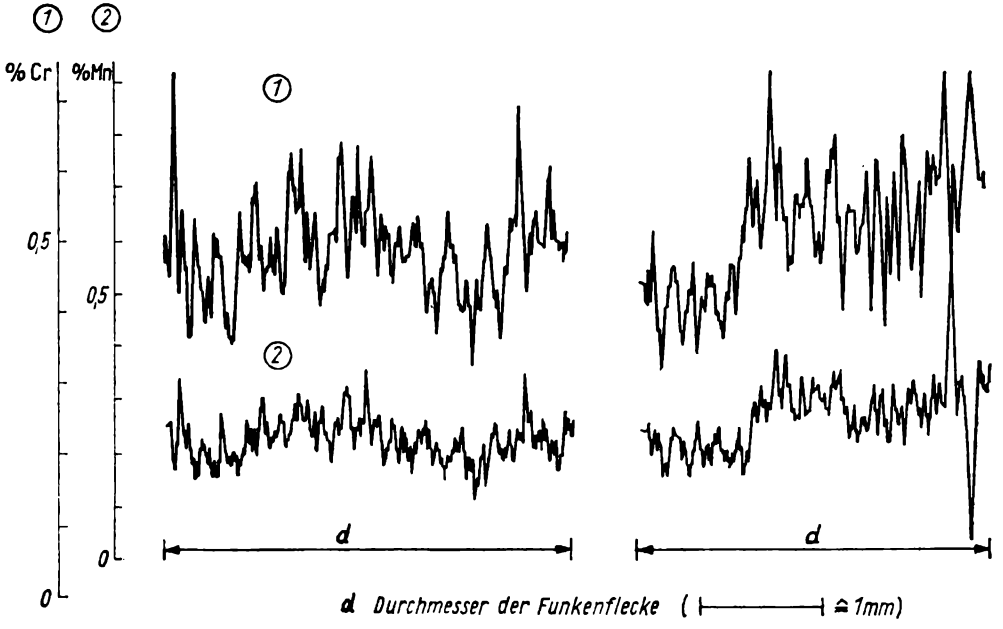


Bild 10.3.3. Nachweis von Inhomogenitäten mittels Mikrosonde

10.4. Strukturanalyse durch Kombination spektroskopischer Methoden

Die Eigenschaften organischer Verbindungen hängen besonders deutlich von ihrem strukturellen Aufbau ab. Deshalb gehört die Strukturanalyse zum unentbehrlichen Handwerkszeug des Chemikers. Hierbei nimmt die Molekülspektroskopie einen dominierenden Platz ein. Als besonders erfolgreich zur Lösung auch komplizierter

Probleme hat sich die Kombination von IR-, UV-, ^{1}H-NMR- und Massenspektrometrie erwiesen. Durch diesen gleichzeitigen Einsatz der vier Methoden (»synoptische Spektrenauswertung«) wird die Analysenzeit fast immer wesentlich verkürzt. Dies darf als der entscheidende Faktor für den Einsatz der kostenaufwendigen Methodenkombination angesehen werden. Zusätzlich steigt die Sicherheit der Strukturbestimmung, da einzelne Aussagen mit verschiedenen Verfahren unabhängig voneinander mehrmals gewonnen werden [10.4.1, 10.4.2]. Schließlich werden Strukturanalysen bei kombiniertem Einsatz spektroskopischer Methoden selbst dann möglich, wenn jegliche Zusatzinformationen fehlen. Das ist allerdings als ein seltener Extremfall anzusehen.

PROBE. Gegenstand der Strukturanalyse ist die reine, einheitliche Probe. Die Reinheit der untersuchten Probe läßt sich besonders sicher durch chromatographische Verfahren überprüfen. Substanzen mit Reinheitsgraden 95 ... 98% sind im Falle der IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie meist noch brauchbar. Nicht mehr ausreichend ist dieser Reinheitsgrad für die Massenspektroskopie. Bei geringen verfügbaren Probenmengen kann die gleiche Probe nacheinander für die IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Für die Strukturanalyse ist ein möglichst großes Angebot an Zusatzinformation zur untersuchten Probe nötig (Tab. 10.1.1). Besonders kann aus Details der Probenvorgeschichte (Reaktionsweg, Herstellungsverfahren, Ausgangsstoffe usw.) die Strukturanalyse auf einen einfachen Strukturentscheid zwischen wenigen Möglichkeiten reduziert werden.

METHODEN. Spektroskopische Methoden liefern primär keine Strukturaussage, sie vermitteln nur Kenntnisse über Energieaufnahme (oder -abgabe) eines Moleküls. Die Größe der hierbei umgesetzten Energiebeträge (IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie) bzw. die entstehenden Produkte (Massenspektroskopie) charakterisiert man durch die Lage der erzeugten spektroskopischen Signale. Diese ist eng verknüpft mit dem strukturellen Aufbau des Moleküls. Der mittelbare Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Signallage bedingt, daß die spektroskopische Strukturanalyse vorwiegend an empirisch gewonnenes Vergleichsmaterial gebunden ist. (Allerdings sind auch eine Reihe direkter Aussagen möglich, z. B. die Molekülmasse in der Massenspektrometrie, Nachbarschaftsbeziehungen in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie u. a. m.). Bei der Lösung eines strukturanalytischen Problems liefert jede der eingesetzten Methoden einzelne Teilstrukturen. Diese müssen widerspruchsfrei zur Gesamtstruktur des Moleküls zusammengesetzt werden.

METHODENBEWERTUNG. Für die Strukturermittlung eines Moleküls sind nacheinander folgende Informationen zu sammeln:

Molekülmasse
Elementzusammensetzung
Molekülformel (Bruttoformel, Summenformel)

Nachweis der Konstitution

- Verbindungsklasse (z. B. Aliphat, Olefin oder Aromat)
- Art der funktionellen Gruppen
- Zahl der funktionellen Gruppen
- Ort der funktionellen Gruppen

Nachweis der Konfiguration
Nachweis der Konformation

Unter den spektroskopischen Methoden gibt die Massenspektrometrie die entscheidende Auskunft über Molekülmasse, Elementzusammensetzung und Bruttoformel. Aussagen zur Konstitution sind dagegen prinzipiell durch alle spektroskopischen Methoden erhältlich (Tab. 10.4.1), allerdings mit jeweils unterschiedlichem Gewicht.

Tabelle 10.4.1. Aussagemöglichkeiten spektroskopischer Methoden zur Strukturanalyse

Gesuchte Aussage	IR-Spektroskopie	UV-Spektroskopie	^{1}H-NMR-Spektroskopie	Massenspektrometrie
Molekülmasse				Molekülpeak
Elementzusammensetzung	(Schlüsselfrequenzen)			Isotopenpeaks
Molekülformel				Isotopenpeaks
Verbindungsklasse	ν(CH); δ(CH)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	Bindungscharakter von Protonen	Molekülfragmente
Funktionelle Gruppen				
Art	Schlüsselfrequenzen z. B. ν(CO)	($n \rightarrow \pi^*$)	Bindungscharakter von Protonen	Schlüsselbruchstücke, Fragmentierungsrkk.
Zahl	oft aus Deformationsschwingungen		Int.-verh.	
Ort			oft aus Kopplungsaufspaltung	Molekülfragm.
Konfiguration				(Molekülfragmente)
Konformation				

Bei dem ersten Schritt des Konstitutionsnachweises, beim Ermitteln der Verbindungsklasse, zeigt sich besonders deutlich, wie sich die einzelnen Methoden gegenseitig ergänzen können (Tab. 10.4.2). Funktionelle Gruppen – oft stark polare Gruppierungen im Molekül – fallen im IR-Spektrum durch ihre charakteristischen Absorptionen auf. Unter Zuhilfenahme von Vergleichsmaterial gelingt aus dem IR-Spektrum der Nachweis funktioneller Gruppen besonders leicht und sicher. Auch im Kernresonanzspektrum können funktionelle Gruppen erkannt werden, indem z. B. Signale von Protonengruppen auffällige Verschiebungswerte zeigen. Ebenfalls

erlauben die Schlüsselbruchstücke im Massenspektrum den Rückschluß auf funktionelle Gruppen. Weniger geeignet für Aussagen über funktionelle Gruppen ist das Elektronenanregungsspektrum. Es gibt jedoch Informationen über einen mehr oder weniger großen Bereich des Gesamtmoleküls. IR-, ^{1}H-NMR- und Massenspektrometrie erlauben also jede für sich den Nachweis bestimmter funktioneller Gruppen, jedoch lassen sie sich im IR-Spektrum oft besonders leicht nachweisen. Für den Nachweis der Molekülkonfiguration oder -konformation ist die Leistungsfähigkeit der vier Methoden sehr unterschiedlich. Einen besonders tiefen Einblick in den strukturellen Feinbau des Moleküls erlaubt die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Wegen der Möglichkeit, selbst komplizierte Konformations- und Konfigurationsprobleme zu lösen, eignet sich diese Methode ganz besonders für Probleme der Stereochemie. Die

Tabelle 10.4.2. Aussage spektroskopischer Methoden bei CH-Verbindungen

Verbindungsklasse	IR	UV	^{1}H-NMR	MS
Aliphat	$\nu_{CH} < 3000\,cm^{-1}$ δ_{CH} 1380 u. 1460 cm^{-1}	keine Absorption	Signale bei 1 ... 2 ppm	Viele schwache Peaks im Abstand $\Delta M = 14$
Olefin	$\nu_{CH} > 3000\,cm^{-1}$ $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1}		Signale bei 4 ... 7 ppm	
Aromat	$\nu_{CH} > 3000\,cm^{-1}$ $\nu_{C\cdots C}$ 1600 u. 1500 cm^{-1}	Absorption bei 250 nm	Signale bei 6 ... 9 ppm	Intensiver Molekülpeak

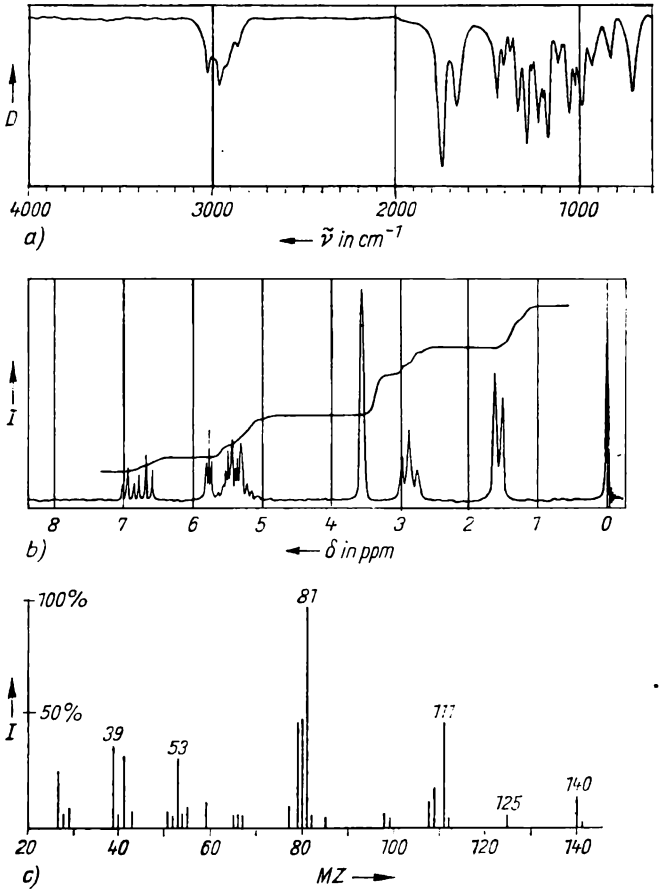
Aussagen der Kernresonanz können vielfach durch die IR-Spektroskopie unterstützt werden, manchmal auch durch die Elektronenanregungsspektroskopie. Dagegen gehen Feinheiten der räumlichen Anordnung der Atome bzw. Atomgruppen in die Fragmentierungsreaktionen der Massenspektrometrie kaum ein. Mit der Massenspektrometrie werden bevorzugt Aussagen über die Molekülkonstitution erhalten. Bei der Strukturaufklärung eines Moleküls ergänzen sich die einzelnen spektroskopischen Methoden im Rahmen ihrer jeweiligen Möglichkeiten und Grenzen. Damit lassen sich zwar für jede Methode allgemeine Einsatzmöglichkeiten angeben, jedoch kann durchaus im speziellen Fall eine Methode völlig versagen, während das gleiche Problem von einer anderen Methode sicher beantwortet wird.

Beispiel zur Methodenkombination: Strukturanalyse einer organischen Verbindung

Eine unbekannte Substanz ist zu identifizieren. Es liegt außer der Angabe ihrer Einheitlichkeit keine weitere Information vor. (Das ist als Extremfall anzusehen.) Den registrierten Spektren (Bild 10.4.1) lassen sich folgende Aussagen entnehmen:

- Molekülmasse, Bruttoformel, Heteroatome

  MS: Aus dem Massenspektrum folgt die Molekülmasse zu $M = 140$ durch Bilden der Massendifferenzen $140 - 15$ ($\triangleq CH_3$) $\rightarrow$ 125 und $140 - 29$ ($\triangleq C_2H_5$) $\rightarrow$ 111 $\qquad M = 140$



a) IR-Spektrum, aufgenommen als Flüssigkeitsfilm
b) ^{1}H-NMR-Spektrum, aufgenommen in CCl_4
c) Massenspektrum
(Das UV-Spektrum, aufgenommen in CH_3OH, zeigt eine Absorption mit λ_{max} = = 215 nm und lg ε = 4,0)

Bild 10.4.1. IR-,^{1}H-NMR-, Massen- und UV-Spektrum zur Strukturanalyse

MS:	Bei der geradzahligen Molekülmasse können Stickstoffatome enthalten sein	$n_N = 0, 2, 4 \ldots$
MS:	Es treten keine Isotopenmuster auf; Chlor, Brom oder Schwefel sind im Molekül nicht enthalten.	kein Cl, Br, S
MS:	Die Intensität des Isotopenpeaks bei $M + 1 = 141$ beträgt etwa 9% vom Molekülpeak. Die Verbindung enthält $n_C = 8 \pm 2$ Kohlenstoffatome. Bei der Molekülmasse von $M = 140$ ist damit die Anwesenheit von Iod (Atommasse 127) ausgeschlossen.	kein Iod
	Zwischenergebnis:	$C_{8\pm2}$; $N_{0,2\ldots}$; $M = 140$

- Grundstruktur

IR:	Im IR-Spektrum sind Absorptionen unterhalb 3000 cm^{-1} und oberhalb 3000 cm^{-1} zu beobachten. Es handelt sich um eine ungesättigte Verbindung.	ungesättigte Verbindung

NMR: Dies wird durch zwei Signalgruppen im NMR-Spektrum im Bereich $\delta = 5$ bis 7 ppm bestätigt. — ungesättigte Verbindung

UV: Im Elektronenspektrum treten Absorptionen nur oberhalb 45000 cm^{-1} (< 220 nm) auf, damit kann keine aromatische Verbindung vorliegen. — kein Aromat

IR: Das IR-Spektrum bestätigt dies, da die für Aromaten typischen Ringschwingungen um 1500 bis 1600 cm^{-1} fehlen. Dagegen wird die —C=C— Valenzschwingung bei 1665 cm^{-1} beobachtet. — —C=C—

Zwischenergebnis: — ein Olefin

- Funktionelle Gruppen

NMR: Das NMR-Spektrum zeigt 5 verschiedene Signalgruppen mit den Intensitätsverhältnissen 1 : 3 : 3 : 2 : 3. Die bei $\delta = 5 \ldots 7$ ppm liegenden Signale gehören zu olefinischen Protonen; zwei Signale mit der Intensität 3 (1,66 bzw. 3,58 ppm) stammen sicherlich von Methylprotonen. — 2 × —CH=CH—, 2 × $—CH_3$

UV: Wie das Elektronenspektrum zeigt, können die Doppelbindungen nicht konjugiert sein. — mindestens —CH=CH—CH_2—CH=CH—

IR: Im IR-Spektrum fehlen Hinweise auf funktionelle Gruppen wie —OH, $—NH_2$, >NH oder —CN. — kein —OH, $—NH_2$, >NH, — CN

Dagegen fällt die sehr starke Bande bei 1735 cm^{-1} auf, die der >CO-Valenzschwingung zuzuordnen ist. — >CO

Ihre hohe Lage deutet auf das Vorliegen eines Esters. — Ester

NMR: Diese Vermutung bestätigen das NMR-Spektrum durch das typische $—OCH_3$-Signal bei $\delta = 3{,}58$ ppm und

MS: das Massenspektrum durch den Peak bei $M = 81 = 140 - 59$ (O=C—O—CH_3). — —C(=O)—OCH_3

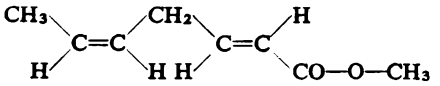
Zwischenergebnis: Zusammenfassen aller Strukturelemente führt zu dem Strukturvorschlag $CH_3—CH=CH—CH_2—CH=CH—COOCH_3$

A B

Molekülgeometrie

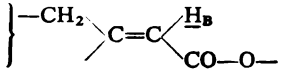
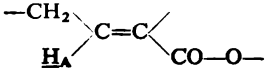
IR + NMR: Die cis-trans-Substitution an den beiden olefinischen Gruppen läßt sich gemeinsam aus dem IR- und NMR-Spektrum entscheiden. Das NMR-Signal bei $\delta = 6{,}77$ ppm muß der Grund seiner chemischen Verschiebung und seines Aufspaltungsbildes dem Proton A an der olefinischen Doppelbindung in 2-Stellung zugeordnet werden. Aus seinem Aufspaltungsbild läßt sich die Konstante für die Kopplung zwischen den beiden Olefinprotonen $J_{AB} = 15{,}5$ Hz ablesen. Dieser Wert zeigt die trans-Stellung der Olefinprotonen an dieser Doppelbindung an. Da im IR-Spektrum außer der charakteristischen olefinischen trans-Deformations-Schwingung (out of plane) bei 990 cm^{-1} noch die cis-Deformationsschwingung (out of plane) bei 710 cm^{-1} sichtbar wird, muß der olefinischen Doppelbindung in 5-Stellung die cis-Anordnung zugeschrieben werden. Das IR-Spektrum zeigt klar das Vorhandensein einer olefinischen cis- und einer trans-Doppelbindung an, erlaubt aber keine Zuordnung zur 2- bzw. 5-Stellung. Dagegen gibt das NMR-Spektrum eindeutig die trans-Anordnung der 2-ständigen Olefinbindung an, gestattet aber kaum die cis-trans-Zuordnung der 5-ständigen Doppelbindung.

Alle aus den einzelnen Methoden zusammengetragenen Teilaussagen zeigt Tabelle 10.4.3. Die einzelnen Informationen führen zwingend zu dem Schluß, daß es sich bei der vorliegenden Substanz um Heptadien (2-trans,5-cis) säure-Methylester handelt.



Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit allen Teilergebnissen.

Tabelle 10.4.3. Wesentliche Spektraldaten in den IR-, NMR-, MS- und UV-Spektren des Bildes 10.4.1

Spektrum	Signal	Zuordnung
IR	3025 cm^{-1}	=CH Val.
	1665 cm^{-1}	C=C Val.
	990 cm^{-1}	=CH Def. o.o.pl., (trans—HC=CH—)
	710 cm^{-1}	=CH Def. o.o.pl., (cis—HC=CH—)
	1735 cm^{-1}	>C=O Val., ungesättigte Ester
	1280 cm^{-1}	—C—O— antisym. Val. (ungesättigte Ester)
	1175 cm^{-1}	—C—O— sym. Val. (ungesättigte Ester)
NMR	δ = 1,66 ppm [3]	=C—$\underline{CH_3}$
	δ = 2,4 ppm [2]	=C—$\underline{CH_2}$—C=
	δ = 3,58 ppm [3]	>CO—O—$\underline{CH_3}$
	δ = 5...5,7 ppm δ = 5,65 ppm [3]	 und —$\underline{H}$C=C$\underline{H}$— cis oder trans
	δ = 6,77 ppm [1] J_{AB} = 15,5 Hz	
MS	M = 140	kein Cl, Br, S; 0, 2, 4... N-Atome
	(M + 1)/M ≙ 9%	8 ± 2 C-Atome
	M − 125 = 15	CH_3
	M − 111 = 29	(C_2H_5)
	M − 109 = 31	CH_3—O
	M − 81 = 59	CH_3—O—CO
UV	>215 nm leer	kein Aromat, keine konjugierten olefinischen Doppelbindungen
	205 nm	Olefin

Val. = Valenzschwingung, Def. = Deformationsschwingung, [ ] = relative Intensität

Liegt statt der einheitlichen Probe ein Stoffgemisch vor, so muß vor die Stoffidentifizierung eine Trennmethode geschaltet werden. Hierbei haben sich Kombinationen von Gaschromatographie mit der IR- oder der Massenspektroskopie besonders eingebürgert. Entweder man friert am Ausgang des Gaschromatographen die getrennten Komponenten aus und untersucht diese Mikroproben mit Hilfe der IR-Spektroskopie [10.4.3], oder man benutzt die unmittelbare Gerätekopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer. Dabei wird während der Registrierung des Gaschromato-

gramms von jedem der Peaks ein Massenspektrum registriert. Es ist dann möglich, die Probe nach der Art ihrer Bestandteile (aus den Massenspektren) und nach ihrer mengenmäßigen Zusammensetzung (aus den Flächen der GC-Peaks) zu identifizieren. Diese Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie wird in besonderem Maße bei der Analyse komplexer Stoffgemische (etherische Öle, Aromen, Luftverunreinigungen) angewendet.

10.5. Dynamische Analyse

Nicht immer bleibt die Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials zeitlich konstant. Alterungsvorgänge können den Stoffbestand über längere Zeiträume merklich verändern. Bei einem Produktionsprozeß schwankt die Zusammensetzung des Produktes in Abhängigkeit von der Zeit. Im Verlaufe einer chemischen Reaktion ändert sich die Konzentration der Partner nach einem kinetischen Zeitgesetz oder es entsteht bei einer chemischen Synthese ein kurzlebiges Zwischenprodukt. Alle solche zeitlichen Änderungen können mit unterschiedlichsten Geschwindigkeiten ablaufen und durch unterschiedlichste Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden. Analytische Aufgabe ist es in allen solchen Fällen, die Zeitabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung $x(t)$ zu ermitteln, Zeitgesetze zu finden, die die Veränderung des Materials zu quantisieren gestatten oder auch das kurzlebige Spezies zumindest qualitativ nachzuweisen. Für diese Aufgabenstellungen der dynamischen Analyse wurden spezielle Methoden und Techniken („Abfangtechnik") bereitgestellt.

PROBE. Die entnommene Probe muß das zu analysierende Material voll repräsentieren hinsichtlich Stoffbestand und zeitlichem Verhalten. Zu allen anderen Forderungen, die für die Entnahme einer repräsentativen Probe gelten, kommt zusätzlich die exakte Ermittlung des Zeitpunktes der Probenahme und die Berücksichtigung der Zeitdifferenz bis zur Analyse. Diese Zeitdifferenz muß so gering wie möglich sein, vielfach wird es notwendig, den zeitlichen Vorgang nach der Probenahme z. B. durch Abschrecken zu stoppen. Durch die Entnahme der Probe dürfen im untersuchten Material keine Änderungen in seinem dynamischen Verhalten eintreten.

METHODEN. Zur Untersuchung dynamischer Vorgänge können prinzipiell alle Methoden der quantitativen Analyse eingesetzt werden, sofern ihre Analysendauer t_A genügend kurz ist. Der gesuchte Gehalt $x(t)$ ergibt sich aus

$$x(t) = x_0 f(t) \tag{10.5.1}$$

Ändert sich x nach einem einfachen Zeitgesetz erster Ordnung, so gilt für die gemessene Größe $y(t)$

$$y(t) = b x_0 \, e^{-kt} \tag{10.5.2}$$

Ein deutlich nachweisbares Signal ($y > 3\sigma_y$) ist gegeben für

- hohe Ausgangskonzentration x_0
- hohe Empfindlichkeit b
- langsame Abnahme des Reaktanten
- Messungen zu Beginn der Umsetzung

Entsprechende Bedingungen gelten, wenn man die Zunahme eines Reaktanten verfolgt.

Die maximal zulässige Analysenzeit t_A läßt sich mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes abschätzen. Bei einem Zeitgesetz 1. Ordnung gilt für zwei Konzentrationen zum Zeitpunkt t_1 und t_2 ($t_1 < t_2$)

$$\ln \frac{x(t_1)}{x(t_2)} = k(t_2 - t_1) \tag{10.5.3}$$

Wenn man das Zeitintervall $t_2 - t_1$ als Analysenzeit t_A betrachtet, so darf sich innerhalb dieses Intervalls die Konzentration nur im Rahmen des Zufallsfehlers $V_x = \sigma_x/x$ ändern, d. h.

$$x(t_2) = x(t_1)\,(1 - 3V_x) \tag{10.5.4}$$

Daraus folgt mit dekadischen Logarithmen

$$-2{,}303 \lg \frac{x(t_1)}{x(t_1)\,(1 - 3V_x)} \approx -2{,}303 \lg (1 + 3V_x) = k\,t_A$$

Ersetzt man die Geschwindigkeitskonstante k durch die Halbwertszeit

$$t_{1/2} = \frac{2{,}303 \lg 2}{k} \tag{10.5.5}$$

so erhält man

$$\frac{t_A}{t_{1/2}} = -3{,}32 \lg (1 + 3V_x) \tag{10.5.6}$$

Bei üblicher analytischer Präzision ($V_x \approx 0{,}03$) wird $t_A/t_{1/2} \approx 1 : 10$. Nur wenn die Analysenzeit t_A genügend klein ist gegenüber der Halbwertszeit $t_{1/2}$, liefert die Messung den zum jeweiligen Zeitpunkt gültigen Konzentrationswert.

Zwischen zwei Meßpunkten muß sich die Konzentration signifikant ändern. Nach Gleichung (10.5.4) ist dies erfüllt, wenn die Meßpunkte mindestens den Abstand $3\sigma_x$ besitzen. Zu Beginn des durch Gleichung (10.5.2) beschriebenen Zeitgesetzes entspricht dieser Abstand gleichzeitig t_A. Erfolgt die Messung im Zeitintervall $t_0 \ldots t_{end}$, so erhält man als relatives zeitliches Auflösungsvermögen $A_t = (t_{end} - t_0)/t_A$.

Bei der Analyse eines zeitveränderlichen Systems wird der Informationsgehalt [Gl. (1.3.21)]

$$I = \frac{t_{end} - t_0}{t_A} N \operatorname{ld} \frac{x_{max} - x_{min}}{\sqrt{2\pi e}\,\sigma_x} \tag{10.5.7}$$

Das für den speziellen Fall bestgeeignete Analysenverfahren wird durch das vorliegende analytische Problem bedingt. Zur diskontinuierlichen Untersuchung dynamischer Vorgänge setzt man oft chemische Verfahren ein, insbesondere die Maßanalyse. Diese Methoden liefern zwar unmittelbar den gesuchten Konzentrationswert; wegen ihrer geringen Zeitauflösung sind sie aber auf langsam ablaufende Vorgänge beschränkt. Durch physikalische Methoden kann man prinzipiell jede beliebige Eigenschaft verfolgen, die sich im Verlaufe des Vorganges mit genügender Empfindlichkeit [Gl. (10.5.2)] ändert, z. B. die Lichtabsorption, die Leitfähigkeit, die Potentialeinstellung u. a. m. Physikalische Methoden ermöglichen eine höhere Zeitauflösung als chemische Methoden. Die Messungen können oft im Reaktionsgefäß selbst erfolgen, dadurch entfallen Fehler der Probenahme und man kann kontinuierlich messen. Im Gegensatz zu den chemischen Verfahren liefern physikalische Methoden meist nur konzentrationsproportionale Meßwerte. Zum Verfolgen sehr schneller Vorgänge wurden spezielle Methoden mit extrem kleiner Analysenzeit t_A beschrieben (Tab. 10.5.1). Beispielsweise gelingt es auf stroboskopischem Wege, die sich im Mikrosekundenbereich abspielenden spektroskopischen Vorgänge während einer Funkenentladung zu verfolgen.

Tabelle 10.5.1. Methoden für die Beobachtung schnell ablaufender Vorgänge

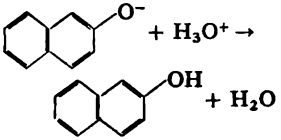
Methode	Prinzip	Grenze	Literatur	Beispiel
Fließmethode	Schnelle Mischung Mindestmischzeit 1 ms	$k < 10^8\ s^{-1}$	[10.5.2]	$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$ [10.5.3] $C_2H_5OD + (C_2H_5)_2NH \rightleftharpoons \rightleftharpoons C_2H_5OH + (C_2H_5)_2ND$ [10.5.4]
Fluoreszenzlöschung	Konkurrenz zwischen Umwandlung (Reaktion) und Anregung (Fluoreszenz)	$k <$ $10^7 \ldots 10^{10}$	[10.5.5]	
Relaxationsmessungen mit NMR	Konkurrenz zwischen Spineinstellung und Protonenaustausch	$k <$ $10^7 \ldots 10^{10}$	[10.5.6]	Messung schneller Austauschreaktionen z. B. bei H-Brückenbindungen
Polarographie	Konkurrenz von Diffusion und Reaktion	$k <$ $10^9 \ldots 10^{10}$	[10.5.7]	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$ (Beispiel schneller Ionenreaktionen)
Blitzlichtphotolyse	Zeitabhängige Messung der Absorptionsintensität	$k =$ $10^1 \ldots 10^{12}$	[10.5.8] [10.5.9]	Zerfallskinetik kurzlebiger Radikale
Relaxationsmethoden	Störung eines Gleichgewichtes und Messen der Geschwindigkeit der Neueinstellung	$k =$ $10^4 \ldots 10^{10}$	[10.5.10]	Hydrolysegleichgewicht des Ammoniak in wäßriger Lösung

Bild 10.5.1 zeigt einen Ausschnitt des zeitaufgelösten Mg-Spektrums [10.5.1]. Das registrierte Spektrum entstand aus der Akkumulation vieler einzelner Entladungen (Dauer jeweils 500 µs). Durch die sehr hart einsetzende Entladung entsteht zu Beginn ein kräftiger Allgemeinuntergrund. Nach Abklingen des Kontinuums können die Linien des Magnesiums (z. B. Mg (I) 279,6 nm oder Mg (I) 280,2 nm) beobachtet werden. Die Selbstabsorption der Resonanzlinie Mg 285,2 nm tritt erst auf, wenn sich eine Metalldampfwolke von genügendem Ausmaß gebildet hat.

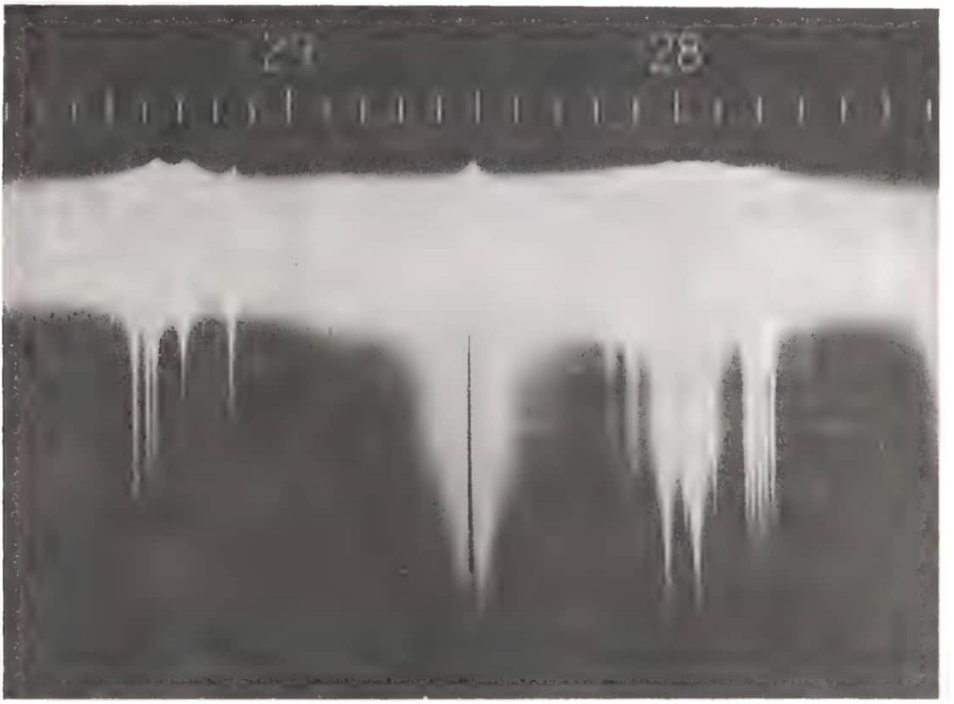


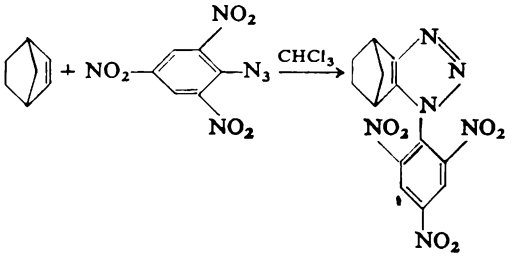
Bild 10.5.1. Zeitaufgelöstes Spektrum von Magnesium (aufgenommen mit Hochspannungsfunken) Dauer einer Entladung etwa 500 µs

Die Methoden der HF-Spektroskopie (NMR, EPR) bieten besonders häufig die Möglichkeit, sehr schnelle Austauschreaktionen in Gleichgewichtssystemen zu studieren oder auch die innere Beweglichkeit von Molekülteilen zu untersuchen.
Die Zeitauflösung $(t_{end} - t_0)/t_A$ [Gl. (10.5.7)] läßt sich nicht nur durch schnelles Messen verbessern ($t_A \rightarrow$ Min.), sondern auch durch Verlangsamen des betrachteten Vorganges ($t_{end} - t_0) \rightarrow$ Max. Dies ist möglich durch Messen bei tiefen Temperaturen [10.5.2] oder durch chemische Umsetzung des kurzlebigen Individuums unter Bildung eines längerlebigen Produktes (»Abfangtechnik« [10.5.11]). Schließlich kann man durch kontinuierliches Mischen der Reaktanten unmittelbar an der Beobachtungsstelle eine stationäre hohe Konzentration des kurzlebigen Individuums erzeugen (»continous-flow-Technik« [10.5.12]), allerdings unter hohem Verbrauch an Reagenzien.

BEURTEILUNG DES RESULTATS. Allgemeinstes Ziel der dynamischen Analyse ist die Ermittlung einer Zeitfunktion $x(t)$. Diese läßt sich um so sicherer angeben, je geringer der Zufallsfehler σ_x und je höher die zeitliche Auflösung $(t_{end} - t_0)/t_A$ sind. Die für den speziellen Fall der Zeitfunktion gültigen Konstanten mit zugehörigen Vertrauensintervall folgen meist unmittelbar aus der Regressionsrechnung (Abschn. 8.3.3.). Das Bestimmtheitsmaß $B = r^2$ (r = Korrelationskoeffizient) wird häufig als Maß für die Anpassung der Meßwerte an das vorgegebene Modell verwendet. Die Anpassung wird bei $B > 0{,}9$ als ausreichend angesehen. Die durch dynamische Analyse gefundenen speziellen Gesetzmäßigkeiten gelten meist nur für die Bedingungen des analytischen Experiments (Temperatur, Lösungsmittel insbesondere).

Beispiel zur Analyse eines dynamischen Vorganges: Kinetik einer Reaktion [10.5.13]

AUFGABENSTELLUNG. Für die Addition von Pikrylazid an Norbornen in Chloroform als Lösungsmittel



soll die Geschwindigkeitskonstante (20 °C) ermittelt werden.

ANALYSENPLANUNG. Ähnliche Reaktionen (Addition von Phenylaziden an Norbornen) sind in der Literatur durch Geschwindigkeitsgesetze 2. Ordnung mit $k = 10^{-4} \ldots 10^{-2}$ l mol^{-1} s^{-1} beschrieben. Wegen des $-$M-Effektes der Nitrogruppen wird für k ein Wert an der oberen Grenze dieses Bereiches erwartet. Damit kann im Vorversuch die zum Experiment erforderliche Konzentration abgeschätzt werden, bei der $t_A < t_{1/2}$ [Gl. (10.5.6)] gegeben ist. Zur Konzentrationsbestimmung eignet sich im IR-Spektrum des Azids die intensive N≡N-Valenzschwingung bei 2135/2162 cm^{-1} (Bild 10.5.2). Sie ist weder durch Banden des anderen Reaktanten noch durch Lösungsmittelbanden gestört.

ANALYTISCHES EXPERIMENT UND VORSCHRIFT. Für die Konzentrationsbestimmung erfolgt zunächst die Eichung des Verfahrens an $m = 8$ Proben bekannten Pikrylazidgehaltes (Konzentration 0,003 bis 0,03 mol l^{-1}, Küvettenschichtdicke $l = 1{,}0$ mm, temperierbare Küvette, Registrieren $D(\tilde{\nu})$ der $\nu_{N\equiv N}$ und Auswerten nach dem Grundlinienverfahren).
Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich im Vorversuch als günstige Ausgangskonzentration $x_{Azid} = 0{,}02$ mol l^{-1} und $x_{Norb} = 0{,}04$ mol l^{-1}. Die zugehörige Halbwertszeit $t_{1/2} = 1000$ s ist genügend groß gegenüber der Registrierdauer für die Halbwertsbreite der Bande ($t_A = 38$ s).

VORSCHRIFT. 5 ml der auf 20 °C im Maßkolben temperierten Reaktanten werden gemischt (Zeitpunkt t_0). Man füllt die Reaktionslösung in die temperierte IR-Küvette und registriert wiederholt die $\nu_{N\equiv N}$. Der Durchgang durch das Bandenmaximum zum Zeitpunkt t wird jeweils notiert. Aus den gemessenen Extinktionen werden die Gehalte zum jeweiligen Zeitpunkt t ermittelt.

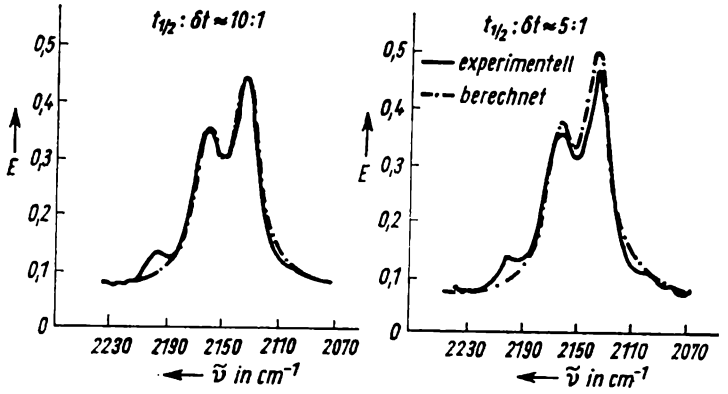


Bild 10.5.2. Azidbande bei unterschiedlichem Verhältnis von $t_{1/2}/t_A$
— gemessener Bandenverlauf
— theoretischer Bandenverlauf (rechnerisch simuliert)

RESULTAT UND BEWERTUNG. Im analytischen Experiment konnte der Bandenkomplex bis zum Umsatz von 75% vierzehnmal registriert werden. Die Auswertung erfolgte nach

$$\lg \frac{x_A(t)\, x_N(t_0)}{x_N(t)\, x_A(t_0)} = [x_A(t_0) - x_N(t_0)] \frac{kt}{2{,}303}$$

Dabei ergaben sich die Konzentrationen an Azid x_A unmittelbar aus den Messungen; die Konzentrationen an Norbornen x_N folgen aus der Umsatzvariablen. Die graphische Darstellung von $\lg (x_A(t)/x_N(t)) - f(t)$ ergibt eine Gerade mit dem Anstieg

$$b = 0{,}4343k[x_A(t_0) - x_N(t_0)]$$

Aus fünf Wiederholungen des Versuches wird die Geschwindigkeitskonstante mit zugehörigem Vertrauensintervall gefunden zu $k = (1{,}60 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-2}$ l mol^{-1} s ($P = 0{,}95$).

LITERATURVERZEICHNIS

[10.2.1] BAULE, B., u. A. BENEDETTI-PICHLER: Z. analyt. Chem. **74** (1928) 442
[10.2.2] Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute: Analyse der Metalle, Band 3. Probenahme, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1954
[10.2.3] TGL 23157
[10.2.4] BRUNCK, O., A. LISSNER u. G. SELTMANN: Quantitative Analyse. Dresden und Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff, 1958
[10.2.5] BILTZ, H., u. W. BILTZ: Ausführung quantitativer Analysen. 7. Aufl., bearbeitet von W. FISCHER. Stuttgart: S. Hirzel-Verlag, 1955
[10.2.6] Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute: Analyse der Metalle, Bd. 1 und 2. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1953
[10.2.7] Autorenkollektiv: Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, 6. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1967
[10.2.8] DOERFFEL, K.: Z. Chem. **8** (1968) 236
[10.2.9] HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, Bd. II. Stuttgart: Verlag Georg Thieme, 1953

[10.2.10] KAHANE, E.: Österr. Chemiker-Ztg. **55** (1954) 209
[10.3.1] DOERFFEL, K.: Pure appl. Chem. **44** (1975) H. 3
[10.3.2] MÜCKE, H.: Diss., Merseburg 1966
[10.3.3] BRUNCK, O., A. LISSNER u. G. SELTMANN: Quantitative Analyse. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopff, 1958
[10.3.4] WEISS, L., u. H. SIEGER: Z. analyt. Chem. **119** (1940) 245
[10.3.5] TANANAEFF, N. H., u. A. K. BABKO: Z. analyt. Chem. **82** (1930) 145
[10.3.6] DOERFFEL, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966
[10.3.7] GADDUM, J. H.: Nature **156** (1945) 463
[10.3.8] DOERFFEL, K., u. P. SCHLICHTING: Z. analyt. Chem. **217** (1966) 107
[10.3.9] GEYER, R., u. H. MÜCKE: Z. Chem. **8** (1968) 388
[10.3.10] Autorenkollektiv: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1970
[10.3.11] EMICH, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1916) 155
[10.3.12] LITEANU, C., u. I. RICA: Mikrochim. Acta [Wien] 1975, II 311
[10.3.13] DEMUTH, E.: Diss., Merseburg 1964
[10.3.14] DUFFENDACK, O. S., u. R. A. WOLFF: Ind. Engng. Chem., analyt. Ed. **10** (1938) 161
[10.3.15] POHL, F. A.: Z. analyt. Chem. **139** (1953) 214, 423; **142** (1954) 19
[10.3.16] KUSMIN, N. M., W. BELJAJEW u. a.: Zavodsk. Lab. **29** (1963) 691
[10.3.17] MITCHELL, R. L., u. R. P. SCOTT: Spectrochim. Acta [London] **3** (1948) 367
[10.3.18] SCHLEICHER, A.: Z. analyt. Chem. **101** (1935) 241
[10.3.19] SILBERSTEIN, Ch. I., und Mitarbeiter: Reinststoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin: Akademie-Verlag, 1963 S. 365
[10.3.20] EHRLICH, G.: Vortrag, Verteilungsanalytische Verfahren. Tagung »Festkörperanalytik« Karl-Marx-Stadt, 1975
[10.3.21] SKOGERBOE, R. K.: Appl. Spectroscopy **25** (1971) 259
[10.3.22] DOERFFEL, K., G. EHRLICH u. M. MERTEN: Wiss.-techn. Informationsdienst des ZGI **17** (1976) H. 6, S. 115
[10.4.1] BERTHOLD, P. H., H. RÖSNER u. C. WILDE: Strukturgruppenanalyse natürlicher und künstlicher Kohlenwasserstoffgemische. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1968
[10.4.2] KIENITZ, H.: Angew. Chem. **81** (1969) 723
[10.4.3] GRASSELLI, J. G., u. J. SNAVELY: Appl. Spectroscopy **16** (1963) 190
[10.5.1] BARDOCZ, A.: Spectrochim. Acta (London) **16** (1960) 1173
[10.5.2] FROST, A. A., u. R. G. PEARSON: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Weinheim: Verlag Chemie, 1964
[10.5.3] Vgl. [10.5.2] S. 267
[10.5.4] BUREIKO, S. F., u. G. S. DENISOW: Reactionskinetics and Catalysis letters. Vol. 1, Nr. 3 (1974) 283
[10.5.5] WELLER, A.: Z. Elektrochem. **64** (1960) 55
[10.5.6] POPLE, H. A., W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. New York: Mc-Graw-Hill.-Comp., 1959 (Kap. 10)
[10.5.7] BRDIČKA, R.: Z. Elektrochem. **64** (1960) 16
[10.5.8] NORRISH, R. G. W.: Angew. Chem. **80** (1968) 868
[10.5.9] PORTER, G.: Angew. Chem. **80** (1968) 882
[10.5.10] EIGEN, M.: Angew. Chem. **80** (1968) 892
[10.5.11] FORRESTER, A. R., u. S. P. HEPBURN: J. Chem. (C), 1971 701
[10.5.12] EIGEN, M., u. L. DE MAYER: in »Technique of Organic Chemistry« (WEISSBERGER, A. Ed.) 2nd ed. vol. VIII/2. 895
[10.5.13] HOHLFELD, M.: Diplomarbeit, Merseburg 1974

Sachwörterverzeichnis

Abfangtechnik 598
ab-initio-Verfahren 521
Abkühlungskonstante 86
Abscheidungsspannung 110
Abschirminkremente (NMR) 297
Abschirmkonstante (NMR) 293
Abschirmung eines Kerns 295
- - -, anisotrope 296
- - -, diamagnetische 295
- - -, paramagnetische 295
Absolutfehler 17, 24
Absorption 202, 287
- von Neutronen 392
Absorptionsintensität 248, 260
- bei Elektronenübergängen 260
- bei Schwingungen 248
Absorptionskanten 231, 232, 233
Absorptionskoeffizient 201, 231, 239, 241
Absorptionsmeßverfahren 402
Absorptionspipette 84
Addition 544
Additionsverfahren 23
Adsorption 54, 70
Adsorptionschromatographie 419
Adsorptionsindikator 70
Adsorptionsstrom 136
Ähnlichkeitsmaß 519
Akkumulation 490
Akkumulationsraten 491
Akrotechnik 47
Aktivator 90
Aktivierungsanalyse 389ff.
Aktivierungsenergie 37, 104
Aktivierungsquerschnitt 390
Aktivität 33, 393
Aktivitätkoeffizient 33
Alkylspaltung 322, 323
Allgegenwartskonzentration 44
Allylspaltung 322, 323
Amperometrie 120, 153ff.
- mit einer polarisierbaren Elektrode 153
Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elektroden 154
Amplitudensummation 495
Analogintegrator 488
Analogsignale 488
Analysatorkristall 234
Analysatorkristalle 236
Analyse, halbquantitative 47, 585
–, indirekte 27, 73, 80, 81
–, logarithmische 142
- mit radioaktiven Reagenzien 395
–, qualitative 30, 43, 239, 305
–, quantitative 22, 243, 289, 302, 305
–, quantitative in der NMR-Spektroskopie 302
–, spektrometrische 225
–, thermometrische 85
–, thermometrische nach SAJO 87
–, trockene 45
- von Hauptbestandteilen 24, 242, 577
- von Nebenbestandteilen 242, 577
- von Spuren 93, 242, 580
–, volumetrische 58, 548
Analysenlinien, optische Atomspektroskopie 239
Analysenplanung 31, 570
Anharmonizität 246
Anisotropieeffekte 296
Anodenmaterial 231, 235
Anreicherungsfaktor 148
Anreicherungsmethoden 582
Antibase 41
Anwendung der ^{1}H-NMR-Spektroskopie 304ff.
Äquivalentgewicht, rationales 73
Äquivalentleitfähigkeit 115
Äquivalenz, chemische 293
–, magnetische 298
Äquivalenzpunkt 59ff., 65, 66, 71, 88, 129, 153ff., 548
Arbeitselektrode 98, 149
Artefakte 182
ASTM-Kartei 366
Atomabsorptionsspektralphotometrie 226

Atomfaktor 358
Atomisierung, elektrothermische 226
ATR-Technik 272
Auflösen von Fehlern 513
Auflösung, vertikale 589
– von EPR-Signalen 313
Auflösungsvermögen 218
–, analytisches 30
–, NMR-Spektroskopie 292
–, polarographisches 192
Aufspaltung von EPR-Signalen 311
– – NMR-Signalen 298
Ausreißernachweis 507
Austauscherpapiere 47
Austauschisotherme 472
Austauschstromdichte 99, 103
Austrittspotential 316
Auswahlregel für Übergänge 208, 310
–, spektroskopische 246
–, spektroskopische (NMR-Übergänge) 287
Auswaschen 56
Automatisierung 547, 552
Autoprotolyse 39
Autoradiographie 388

Bahndrehimpuls des ungepaarten Elektrons 309
Basenbruch 40
Basispeak 332
BEERsches Gesetz 202, 231, 278
Beschleunigungsspannung 230, 328
Besetzungsunterschied 287
Besetzungsverhältnis 288
Besetzungszahlen der Energieniveaus 287ff.
Bestimmtheitsmaß 509
Beugungswinkel 236
Bezugselektroden 100, 103, 123, 134
Bindungsgrad (u. Kraftkonst.) 254
Blindbestimmung 583
Blindreaktion 583
Blindwertproben 584
Blindwertstreuung 583
BOHRsches Magneton 285
BOLTZMANN-Verteilung 200, 287
BRAGG-BRENTANO-Verfahren 354
BRAGGsche Gleichung 236, 354
Breitbandkernresonanz 292
Bremsspektrum 231
Bremsstrahlung 231
Bruttoformel 332
Bürette 72

Caesiumchloridgitter 351
chemische Verschiebung 293
– Äquivalenz (NMR) 293
Chromatogramm, äußeres 420, 434
–, inneres 420, 434
–, qualitative Auswertung 434, 437, 446, 462
–, quantitative Auswertung 438, 447, 457
Chromatographie 417
–, Entwicklungstechnik 420
–, kinetische Theorie 423
–, Separationsfunktionen 419
–, theoretische Grundlagen 422
–, Theorie der Böden 422
–, zweidimensionale 443
chromatographischer Effekt 48
Chromophor 260
Chronopotentiometrie 160
COLTHUP-Tabelle 274
COMPTON-Effekt 244
Coulogravimetrie 171
Coulometer 168, 550
Coulometrie bei konstantem Potential 169
CRAIG-Verteilung 413
cw-Spektroskopie, NMR- 289ff.

Datei 517, 518
dead-stop-Methode 154, 159
DE-BROGLIE-Beziehung 375
DEBYE-SCHERRER-Aufnahme 360, 363
DEBYE-SCHERRER-Kammer 363
dedicated Computer 488
VAN-DEEMTER-Gleichung 423
Deformationspolarisation 117
Deformationsschwingung 251, 253
Dekametrie 98, 186ff.
Dekantieren 56
Derivativmethoden 491
Derivativpolarographie 140
Detektor 219, 237, 362, 438, 453
Dialyse 477
Dicke, kritische 401
Dickenmessung durch ß-Rückstreuung 401
Dickenmessung durch Fluoreszenzanalyse 405
dielektrisches Verhalten 115
dielektrischer Verlustfaktor 116
Dielektrizitätskonstante 53, 116
Differentation 544, 545
– des Signals 491
Differentialpolarographie 141
Differenzmessung, Fehler der 23
Differenzpolarographie 141
Differenzverstärker 541

Diffusionsgeschwindigkeit 101
Diffusionsschichtdicke 110, 144, 170
Diffusionsspannung 127
Diffusionsstrom 112, 134
Diode 527, 528
Dipolmoment 53, 117
direkte Informationen aus dem Spektrum 592
Direkt-Injektionsenthalpiemetrie 87
Diskriminator 237
Dispersion, dielektrische 117, 118
Dispersionskräfte 425
Dissoziationsenergie 247
DONNAN-Gleichgewicht 125
Doppelresonanz in der NMR-Spektroskopie 300
Doppelschicht, elektrochemische 98, 105
–, –, Reaktion 99
Doppelschichtkapazität 98, 105, 173, 178
DOPPLER-Verbreiterung 203, 226
Drehkristallverfahren 368
Dreizentrenreaktion 323
DUANE-HUNTSches Gesetz 231
Durchflußküvetten 245, 284
Durchflußzähler 237
Durchstrahlungsverfahren 400, 403, 404
Durchtrittsreaktion 100, 102

Effektivwert 538
Eichfunktion 25
Eichkurve 25, 90, 91, 241, 244
Eichung der Wellenzahlangaben 268
– durch Zusatz 26, 244
– maßanalytischer Geräte 72
Eigenschwingungen 251
Einfangquerschnitt 390
Einflüsse auf das Elektronenspektrum 261
– – – Schwingungsspektrum 256
EINSTEIN-Beziehungen 201
elektrochemisches Gleichgewicht 99
Elektrode 98
–, polarisierbare 102
–, unpolarisierbare 102
Elektroden 1. Art 121
Elektroden 2. Art 121, 123
Elektrodenformen zur Spektralanalyse 221
Elektroden, ionenselektive 123, 124
Elektrodenpotential 100
Elektrodialyse 478
Elektrographie 48
Elektrogravimetrie 165ff.
elektrokapillarer Nullpunkt 139, 177
Elektrolyse 101, 165ff.
Elektronenanlagerungs-Massenspektrometer 333
Elektronenanlagerungsvermögen 406
Elektronenbeugung 375
Elektronendichteverteilung 374
Elektronenresonanzspektren 314
Elektronenspektren 259
Elektronenstoßionisation 327
Elektronenübergänge 204, 229, 259
Elektrophorese 50, 479
Elementanalyse 239
–, qualitative 239, 577
–, quantitative 243, 578ff.
Elementarzelle 351
Elutionschromatographie 420
eluotrope Reihe 429
Emission 201
–, induzierte 201, 287
–, spontane 201
γ-Emission 384ff.
Empfindlichkeit des Analysenverfahrens 25
–, spektrale 219
– der Waage 574
Empfindlichkeit, relative in der NMR-Spektroskopie 286
Empfindlichkeitsexponent 44
Energieniveaus des Spinsystems 285
Energieschema 209, 230
Entartung 202
– der Energieniveaus 285
Enthalpie, freie 32, 35
Enthalpiemetrie, dynamische 87
Entmischungserscheinungen 578
Entwicklungstechnik (Chromatographie) 420
EPR-Spektrum (symmetrisch, asymmetrisch) 308
Erfassungsgrenze 44, 584
Ersatzschaltbild einer Meßzelle 106, 108, 173
EWALDsche Ausbreitungskugel 357
Extinktion 278
Extinktionskoeffizient 260
–, integraler 260
–, maximaler 248, 278
Extinktionsmodul 281
Extraktion 410
–, Geräte 415
Extraktionskoeffizient 410
Extraktionsphotometrie 582

Fällung 54
Fällungstitration 61, 77, 78
– von H_2SiF_6 nach GEYER-MÜCKE 580
FARADAY-Impedanz 173ff.

FARADAYsche Gesetze 166
FARADAYscher Strom 99
Farbe 260
Farbkurve 261
Fehler 17
–, absoluter 17, 24, 240
–, Gesamt- der Probe 573
–, konstanter 506
–, parallaktischer 73
–, relativer 18, 24
–, systematischer 17, 74
–, zufälliger 17, 240, 244
Feldionisation 333
Feldsweep 289, 293
FERMI-Resonanz 256
Feuchtigkeitsbestimmung nach dem Neutronenverfahren 403
FICKsche Gesetze 101, 111
FID 291
Filtration 55
Flächenberechnung 495
Flächenhäufigkeitsfaktor 360
Flächenscan 587
Fläche unter der Absorptionskurve 260, 289
Flammen 213
Flammenionisationsdetektor 455
Flammenspektrometrie 225
Fließmittel 429, 441
Fluoreszenz 202
Fluoreszenzintensität 233
Fluoreszenzstrahlung 235, 405
Flüssig-flüssig-Chromatographie 410
–, Extraktion 410
Flüssigscintillationszählung 388
Fokussierungsprinzip 364
Folgereaktion 36, 324
FOURIER-Analyse 373
Fragmentation 316, 318ff.
Fragmentierung 320, 325, 326
Fragmentierungsmechanismen 320
Fragmentierungsregeln 320
Fragmentpeak 319, 326
FRANCK-CONDON-Prinzip 262
Freiheitsgrade 251, 496, 497
Frequentometrie 584
Frequenzmessung 539
Frequenzspektrum (NMR) 289
Frequenzsweep 289, 293
Frontaltechnik 421
F-Test 501
Fugazität 33
GALVANI-Spannung 97, 127, 128
Gasanalyse 82
–, exakte 83
–, Konstant-Druck- 84
–, Konstant-Volumen- 84
–, nicht-dispersive IR- 284
–, technische 83
–, volumetrische 82
Gasbürette nach HEMPEL 84
Gaschromatographie 419, 472, 563, 566
Gaskammer 45
Gaspipette nach HEMPEL 84
GAUSS-Funktion 17, 21
Gehaltsangaben 578
Gehaltsbestimmung 578
g-Faktor 308ff.
GEIGER-MÜLLER-Zählrohr 237, 362, 387
GEIGER-Schwelle 387
Gelatinepapier 48
Gelchromatographie 448
Gele zur Chromatographie 450
Gelfiltration 451
GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung 35
Gittergeräte 217
Gitterkonstantenbestimmung 365, 367, 371
Gitter, kubisch flächenzentriertes 351, 359
–, kubisch raumzentriertes 351, 359
–, reziprokes 356, 372
Glaselektrode 123
–, kaliumspezifische 123, 580
Glättung, gleitende 489
Gleichgewichtsexponent 32, 33, 34
Gleichgewichtskonstante 32
–, stöchiometrische 34
–, thermodynamische 33
Gleichgewichtspotential 62, 99, 109
Gleichrichter 527
Gleichspannungsverstärker 541
Gleichstromdauerbogen 214
Gradientenelution 437
Gradientenschichten 446
Gravimetrie 50
Grenzkonzentration 44
Grenzstrom 112
Grenzstromtitration 153
GROTRIAN-Diagramm209
Grundgesamtheit 17, 500
Grundlinienkorrektur 493
Grundlinienverfahren 279
Grundschwingung 247
Gruppenfrequenz 254

Halbstufenpotential 113, 132
–, Bestimmung 141
Halbwertsbreite einer Absorptionsbande 268
– von Signalen 21
Halbwertsdicke 384
Halbwertszeit 381
Harztüpfelmethode 47
Häufigkeit, natürliche 335ff.
Häufigkeitsfaktor 37, 360
Hauptbestandteile 577
– in Spurenanalysen 581
HEISENBERGsche Unschärferelation 203
Hochdruckflüssigchromatographie 435
Hochfrequenztitration 186
Hochspannungsfunken 215
Höhenschichtliniendiagramm 373
Hohlkatodenlampe 216
Homogenitätsprüfung 589
Horizontalchromatographie 442
Hyperfeinstruktur 309ff.

Ichnographie 49
ICP 216
ILKOVIČ-Gleichung 111, 135
Impulshöhenanalysator 237
Impulshöhenanalyse 237
Indikatoren 65
–, einfarbige 69
–, radioaktive 395
–, zweifarbige 65
Indikatorexponent 66
Indikatorsysteme 65
Induktionsfaktor 38
Information, analytische 29
Informationsgehalt von Analysenverfahren 29
Informationskette 20
Informationsmenge 517
Infrarotspektroskopie 245ff.
Innenwiderstand 525, 535
input-output-Prinzip 547
Instrumentierung 546, 549
Integralstufenkurve 301
Integration 544, 545
Intensität, absolute 248
Intensitätsverhältnis
– von NMR-Signalen 301
– innerhalb eines Signalmultipletts (NMR) 300
Interferenzen 218, 350
Ionenauffänger 329
Ionenausbeute 317, 318
Ionenaustausch 419, 466
Ionenaustauschchromatographie 475
Ionenaustauschgleichgewicht 466
Ionenaustauschisotherme 472
Ionenaustauschmaterialien 466
Ionenaustauschmembranen 472
Ionenaustauschpapiere 47, 440
Ionenaustauschselektivität 471
Ionenleitfähigkeit 115
Ionenquelle 329
Ionenreaktion 37
Ionenstärke 33
Ionenumtausch 475
Ionisation 316, 317, 386, 406
Ionisationsanalysator 406
Ionisationsdetektoren 386, 406
Ionisationsenergie 316, 263
Ionisationsgasanalyse 405ff.
Ionisationsgrad 210
Ionisationskammer 386, 406
Ionisationspotential 222
Ionotropie 40
Irrtumsrisiko 500
Isotachophorese 482
Isotopenpeak 332ff.
Isotopenverdünnungsanalyse 393
–, substöchiometrische 395
–, umgekehrte 394

Kapazitätsstrom 138, 140, 145, 176, 179
Kapazität von Ionenaustauschern 469
Kapillarsäulen 465
Katalysator 37, 38
Katalysatorwirkung als Nachweisreaktion 45
KBr-Preßtechnik 271
Keimbildung 54
Keimwachstum 54
K-Einfang 382
Kernisometrie 383
Kernmagneton 285
Kern-OVERHAUSER-Effekt (NOE) 300
Kernreaktion 389ff.
Kernreaktor 391
Kernresonanz, hochauflösende 292
Kernzerfall 382ff.
Klemmspannung 126
Kolbenbürette 550, 558
Kompensationsmeßverfahren 536
Komplexbildner in der Maßanalyse 78, 79
Komplexierungsexponent 62
Konduktometrie 185
Konvektion 100
Konzentrationsbestimmung (EPR) 314
Kopplungskonstante, EPR-Spektroskopie 310ff.

Kopplungskonstante, NMR-Spektroskopie 297
Korpuskularstrahlung 375, 376
Korrelationsrechnung 508 ff.
KOSSELscher Verschiebungssatz 209
Kraftkonstante 246, 254
Kristallfelder, EPR-Spektroskopie 309
Kristalloskopie 44
Kristallstruktur 372, 373
Kristallsystem 351
Kristallwachstum 54
Küvetten 269

LAMBERT-BEERsches Gesetz 278
LANDOLT-Effekt, Verwendung für katalytische Verfahren 93
LASER 216
Lebensdauer angeregter Zustände 203
Leckrate 333
Lecksuche 333
LEED-Technik 377
Leitelektrolyt 100, 110, 133
Leitfähigkeit 114
–, spezifische 114
Leitfähigkeitsmessungen 183 ff.
Leitisotope 395
Lineardispersion 218
Linienbreite 203
– in der NMR-Spektroskopie 288
Linienintensität 209, 232, 239, 357, 365
Linienkoinzidenzen 224
LISSAJOUS-Figuren 540
Literaturstudium 570
Logarithmentafel 486
Logarithmierung 544, 545
LORENTZ-Funktionen 21
Lösen von Proben 575
Löslichkeitsbeeinflussungen 70
Löslichkeitskonstante 50
Löslichkeitsprodukt 50
Lösungsmittel, amphiprotisches 40
–, aprotisches 40, 77
– für IR-Spektroskopie 271
– für NMR-Spektroskopie 304
– für UV-Spektroskopie 271
Lumineszenz 202

Magnetisches Moment des Elektrons 285 ff.
– – der Kerne 285 ff.
Manometrie 84
Maßanalyse 59
Massenabsorptionskoeffizient 233, 384
Massendifferenzen 339
Massenspektrometer 317, 327, 333
Massenspektrometrie 315 ff.
Massenwirkungsgesetz 33
Massenzuordnung 331
Maßkolben 71, 72
Matrixeffekte 211, 241, 367
MCLAFERTY-Umlagerung 322 ff., 326
Mechanisierung 546
Mehrfachbestimmung 498
Mehrkomponentenanalyse 281
Membranelektroden 124
Mesomerie 256, 262 ff.
Meßbereich 23
Meßdatenerfassung 487
Meßdatenverarbeitung 488 ff.
Meßfehler 58, 72
– bei Extinktionsmessungen 279
– bei Spannungsmessungen 535
– bei Strommessungen 536
Meßlösung 59
Meßumformer 560
Meßumsetzer 560
Messung radioaktiver Strahlung 386
Meßwandler 553, 560
Meßwertakkumulation 490
Meßwerterfassung 553, 560
Meßwerterzeugung 553, 558
Meßwertregistrierung 540, 560
Meßwertverarbeitung 553, 560
Meßwertverdichtung 495
Metallindikator 67, 68
metastabile Zustände 202
Methode, katalytische 89
Methoden, enthalpiemetrische 85
–, halbquantitative 224, 585
–, kinetische 89
m/e-Wert 316, 328
Migration 100
Mikrowaage, elektronische 555
MILLERsche Indizes 352
Mischindikator 70
Mischungsenthalpie 85
Mischungswärme 86
Mittelwert, linearer 498, 538
Molekülelektronenspektrum 259
Molekülion 316, 318, 332
Molekülpeak 332
Molekülreaktionen als Nachweis 49
Molekülrotation 205
Molmassenbestimmung 332 ff., 452, 478, 479
Molpolarisation 117

Monochromatisierung 361
Monochromator 217, 361
Morphologie 54
MORSE-Funktion 246
MOSELEYsches Gesetz 229
Multifaktorpläne 515
Multiplett 208, 298
Multiplizität 208, 298
multi-sweep-Methoden 143

Nachfällung 54
Nachweis im festen Zustand 45
Nachweiskriterium für ein Signal 21
Nachweismethoden 43
Nachweis organischer Stoffe 49
Nachweisvermögen 243
– der EPR-Spektroskopie 315
– bei Spurenanalysen 243, 585
Natriumchloridgitter 351, 374
Nebenbestandteile 242
–, Gehalt der Proben an 577
– in Spurenanalysen 242, 581
NERNSTsche Gleichung 41, 60, 100
NERNSTscher Verteilungssatz 411
Netzebenenabstand 235, 352, 353
Neutronenaktivierung 389
Neutronendetektor 403
Neutronenfluß 390
Neutronengenerator 391
Neutronenmeßverfahren 402
Neutronenquelle 391
Neutronen, thermische 376
Neutronenverfahren 402
NMR-Spektrometer mit Feldsweep 289
NMR-Spektrum, hochaufgelöstes 304
Normtemperatur 210

Oberflächenenergie 53
Oberflächenspannung 53
Oberschwingung 247
off-line-Betrieb 487, 565
off-Resonanz-Entkopplung 300
Okklusion 54
Oniumspaltung 322–323, 326
on-line-Betrieb 487, 565
Operationsverstärker 541
Orientierungskräfte 425
Orientierungspolarisation 117
Orsat 84
Oscillator 245, 247, 254
–, harmonischer 245
–, rotierender 206
Oscillatorstärke 212
Oscillograph 539
Oscillopolarographie nach HEYROVSKY und FOREJT 179

Paarbildungseffekte 385
Papierchromatographie 419, 439
Parallelbestimmung 18
Partialdruck 84
PAULI-Prinzip 203
Peak, chromatographischer 421
Peak, enthalpiemetrischer 87, 88
–, metastabiler 330
Peakintensität 319
Peakmatching 333
Peakvoltammetrie 143
Perforatoren 416
PFT-NMR-Spektroskopie 291 ff.
Phase 428
–, mobile 417, 429, 441
–, stationäre 433, 436, 445, 449, 459
Phasenmessung 540
Photoeffekt 385
Photoionisation 328, 334
Photometrie 278, 283
Photoneutronenquelle 391
Photoplatte 218
Photosekundärelektronenvervielfacher (PSEV) 219, 387
Pipette 72
PLANCKsches Wirkungsquantum 198, 228, 236
Plasmazustand 209
Platingefäße, Behandlung 577
Polarisation 100 ff.
Polarisations-Spannungs-Titration 160 ff.
Polarisationstitration 153 ff.
Polarographie 120, 131 ff.
–, Eichmethoden 142
–, logarithmische Analyse 142
–, Trennvermögen 192
polarographische Maxima 137
– –, Stufenhöhe 141
Potentiometrie 121 ff.
ppm 581
Präzisionsmassenbestimmung 333
Primärelement 525
Prismengeräte 217
Probe 571
–, Konzentration der – in der NMR-Spektroskopie 297, 303
Probenahme 553, 554, 572
Probenahmefehler 572

Probenahme ohne Zerstörung am Werkstück 48
Probenaufbereitung 553, 554, 573
Probendosierung 553, 555
Probengeber 557
Probenpräparation 238, 574
–, EPR-Spektroskopie 312ff.
–, NMR-Spektroskopie 303ff.
Probenteiler, mechanischer 574
Probenvorbereitung 220, 238
Produktgröße 551
Proportionalzählrohr 237, 386
Protolyse 39
Protonenaktivität 39
β-Protonen, Aufspaltung durch Protonenaktivität 39
Prototropie 40
Prozeßanalyse 546, 551
Prozeßanalytik 244, 551
Prozeßgröße 551
Prozeßmeßtechnik 551
Prozeßrechner 552, 560
Pufferung 221
Pulse-Polarographie 179
Pulveraufnahme 360, 362

Quantenzahl 203
– des Atoms 203
–, magnetische 285
–, Rotations- 248
–, Schwingungs- 246

Radikalerzeugung 312
Radikalfänger 312ff.
Radikalkinetik 312
Radikalkonzentration 313
RAMAN-Effekt 249
RAMAN-Spektrometer 270
RAMAN-Spektrum 249
Rauschentkopplung 300
Rauschspannung 541, 543
RAYLEIGH-Streuung 244, 249
Reagenzpapier 47
Reaktion, induzierte 38
–, irreversible elektrochemische 103ff.
–, reversible elektrochemische 103ff.
Reaktionsenthalpie 35, 85
Reaktionsgeschwindigkeit 35
Reaktionsmolekularität 36
Reaktionsordnung 36
Reaktionstypen 38
Rechenschieber 486
Rechentechnik 487
Rechteckwellenpolarographie 179
Redoxaustauscher 469
Redoxexponent 42, 80
Redoxindikator 68
Redoxpaar, korrespondierendes 41, 79, 80
Redoxreaktion 41, 79
Redoxtitration 60, 79
Reduktionsgrad 43
Referenzsuchverfahren 518
Reflexionskugel 356, 357
Regelung 547, 549, 552
Regressionsrechnung 508
Reichweite von α-Teilchen 383
– – β-Teilchen 384
Reihe, mixotrope 416
Reinheitsgrade 578
Relaxationseffekt 480
Relaxationsvorgänge 287ff.
Relaxationszeit 118
Resonanzabsorption 212, 308
Resonanzbedingung 287
Resonanzeffekt 285
Resonanzfrequenz 187, 287
Resonanzlinie 213
Retentionsindex 430
Retentionsvolumen 422, 449, 458
Retentionszeit 423, 458
R_f-Wert 428, 434, 443, 447
rH-Wert 42
Röntgenbeugung 350, 353
Röntgenfilm 363
Röntgenfluoreszenzspektrometer 364
Röntgenintensitäten 357
Röntgenreflexe 354, 357
Röntgenröhre 361
Röntgenspektralquelle 404
röntgenspektroskopische Methode 367
Röntgenspektrum 204
Röntgenstrahlung 349, 353, 404
Röntgenstrukturanalyse 368ff.
Rückstreumeßverfahren 401
β-Rückstreumeßverfahren 401
Runden von Ergebnissen 500
RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung 207, 308

Sättigung 287
Säulenchromatographie 431
Säure-Base-Theorie 41
Säure-Basen-Titration 61, 75
– – –, CO_2-Einfluß 77
Säurebruch 60
Scheitelwert 538

Schellbachstreifen 73
Scherenschwingung 253
Schichtdickenmessung 401
Schichtliniendiagramm 368
Schlauchpumpe 556, 558
Schlüsselbruchstück 340
Schlüsselfrequenz 254
Schlüsselsignal (NMR) 302, 305
Schmelzaufschluß 238, 576
β-Schwächung 384
γ-Schwächung 384
Schwärzungscharakteristik 219
Schwellenwert (Photoplatte), 219
Schwingungsquantenzahl 246
Schwingungsspektren 245
Scintillationszähler 237, 387
Scintillatoren 387
Sedimentation 478
Sekundärelektronenvervielfacher,219, 237, 330
Sekundärelement 526
Selbstabsorption 213, 241
Selbstindizierung 65
Selektivität 16, 471
Selektivitätskoeffizient 471
Separationsfunktion 419
Sicherheit, einseitige 20
–, zweiseitige 19
Siebglied 527
Signal 20, 553
Signaldifferentation 491
Signalform 21
Signalhalbwertsbreite 21, 203, 288
Signalintensität, magnetische Resonanzspektroskopie 288ff.
–, NMR-Signal 301
Signallage 21, 295
Signalposition (EPR) 308
Signal-Rausch-Verhältnis (SRV) 290, 300, 490
Signaltrennung 494
Signalzahl 293, 304
Signatur 519
SIMPSON-Regel oder Trapezformel 495
Simultan-Komparationsmethode 93
Simultan-Reaktion 37
Single-sweep-Methoden 143
Singulettübergänge 202
Singulettzustand 202
Software 521
Sorbentien 433, 460
Spaltbreite, geometrische 235, 267
–, spektrale 249
Spannungsmessung 534
Spannungsquelle 524
Spannungsstabilisierung 530
spd-Skala 224
Spektrenakkumulation in der NMR-Spektroskopie 290
Spektrenauswertung, synoptische 592
Spektren 1. Ordnung 300
Spektrograph 216, 234
Spektrometereichproben 589
Spektrometer für IR-Spektroskopie 266
– – magnetische Resonanz 290
Spektrum, elektromagnetisches 198
Spektrum-Struktur-Korrelation 274
Sperrflüssigkeit 83
Spezifität 44
Spin 285
Spin-Bahn-Kopplung 204, 309ff.
Spin des Elektrons 203
– der Kerne 204
Spin-Gitter-Relaxations-Zeit T_1 288, 302ff.
Spin-Gitter-Relaxations-Zeit T_2 288
Spinquantenzahl des Kerns, des Elektrons 285
Spin-Spin-Kopplung, indirekte elektronengekoppelte 297
– – –, Multiplizität 298
Spin-Spin-Relaxation 303
Spin-Spin-Wechselwirkung, indirekte 297
Spinsystem 285
Spinvektor des Elektrons 285
– – Kerns 285
Spitzenströme, voltammetrische 148
Spurenanalyse 242, 580ff.
Spuren, Bestimmung 581
Spurenfänger 582
Square-wave-Polarographie 179
Stabilisierungsfaktor 530
Standardabweichung 243
–, Berechnung 496
–, Definition 17
Standard, äußerer 304
–, EPR-Spektroskopie 314ff.
–, innerer 23, 244, 304
Standardsignal 23
Standardsubstanzen, NMR-Spektroskopie 294ff.
– zur Konzentrationsbestimmung 272
Standardwasserstoffelektrode 121
Startpipette 93
Steuerung 547, 549
Stichprobe 496
Stickstoffregel 336
STOKES-Linien 250

STOKESsches Gesetz 477
Störelemente 571
Stoßenergie 316, 320
α-Strahlung 383
β-Strahlung 384
γ-Strahlung 384
Strahlung, charakteristische 228
Strahlungsdetektoren 236, 386ff.
Strahlungsempfänger 218, 236, 269
Strahlungsmessung 386
Strahlungsquellen 234, 267
Strichplatte 45, 49
Stromausbeute 169
Strom, katalytischer 137
–, kinetischer 136
Strom-Potentialkurven 111
Stromquelle 529
Stromspannungskurven 108ff.
Stromstabilisierung 533
Strukturanalyse 591
– durch EPR-Spektroskopie 313ff.
– durch IR-Spektroskopie 273ff.
– durch NMR-Spektroskopie 304ff.
– durch Neutronenbeugung 376
– durch Röntgenbeugung 372
– durch UV-Spektroskopie 277
Strukturauflösungsvermögen, relatives in der NMR-Spektroskopie 305
Strukturentscheid (NMR) 304
Strukturfaktor 358, 374
Strukturformel 332, 339, 341
Substitutionstyp bei Aromaten 255
Subtraktion 544
Symmetrieelemente 252, 351
Symmetriezentrum 251, 351, 359

TAFELsche Gleichung 105
Tailing 460
Tastpolarographie 140
Technisierung 546
Teilchengrößenbestimmung 365
Temperaturzeitkurven 85, 88
Tensammetrie 177
Textur 365, 370
theoretischer Boden 422
Theorie der Gase, kinetische 476
thermische Leistung 86
Thermistor 87
Thermodiffusion 410
THOMPSONsche Schwingungsformel 187
Tiefenauflösung 587
Titer 74
Titerkonstanz von Eichlösungen 583
Titerstellung 73
Titrand 59
Titrand-Titrator-System 59
Titration 58ff.
–, amperometrische 153ff.
–, chelatometrische 61, 62
–, coulometrische 171, 550
– in wasserfreiem Medium 77
–, konduktometrische 185
–, potentiometrische 79, 128, 548
–, –, Auswertung 129, 130
–, –, bei konstantem Strom 160ff.
–, radiometrische 397
–, thermometrische 85
–, voltammetrische 153ff.
Titrationsgrad 59
Titrationskurve 59
–, thermometrische 88
Titrator 59
Titrierexponent 63
Torsionsschwingung 253
Totalreflexion, geschwächte (ATR) 272
t-Prüfung (Vergleich zweier Mittelwerte) 504
Tracer 389
Trägermaterialien (Chromatographie) 433, 460
Transistor 531
Transitionszeit 151
Translationsperiode 369
Trenneffekt 410
Trennfaktor 410, 413
Trennmethoden 409
Trennsäulen 432, 453
Trennstufe 410
Trennsystem 329
Trennung, elektrolytische 167
Trennungen durch Fällungen, theoretische Grundlagen 410
Trennvermögen, polarographisches 193
Triplettzustand 202
Tropyliumion 322, 323
Tropyliumspaltung 322, 323
t-Test 504
Tüpfelanalyse 46
Tüpfelpapier 46
Tüpfelplatte 46
Tüpfelreaktion 46
– organischer Stoffe 49

Übergang, strahlungsloser 202, 230
Übergangswahrscheinlichkeit 233, 261
Überschußreagenzlinie 88
Übersichtsanalyse, spektrographische 223, 239
Überspannung 43, 100ff.
Ultrafiltration 478
Umfällung 55
Umkristallisation 55
Umlagerungsreaktion 322, 323
Umschlagsintervall 66
Umschlagspotential 71, 79
Unsicherheitsgrenze 44
Urtitersubstanz 73
UV-VIS-Spektrometrie 259

Valenzschwingung 251
–, antisymmetrische 252
–, symmetrische 252
Variationskoeffizient 18
VEGARDsche Gerade 367
Verdrängungschromatographie 421
Verdünnungsenthalpie 85
Vergleichsoperationsverfahren 520
Vergleich zweier Meßserien 506
Vernetzungsgrad 472
Verschiebungspolarisation 117
Verteilung 410
–, einfache 412
–, GAUSSsche – 18
–, gleichförmige 406
–, mehrmalige 412
–, multiplikative 50, 413
–, NERNSTsche – 411
Verteilungschromatographie 419, 433
Verteilungsfunktionen 415
Verteilungszahl 412
Vertrauensintervall, Berechnung 498
–, Definition 19
Verweilzeit 317, 329
Vierteln 574
Vierzentrenreaktion 324
Viskosität 56, 477
Vollanalyse, Fehler 578
Voltammetrie 119
– bei konstantem Strom 151
– Definition 119
Voltammetrie, cyclische 147
–, Definition 119
–, inverse 148
– mit Dreieckspannung 147
– mit linear ansteigender Spannung 143
Volumenscan 587
Vorgeschichte der Probe 337, 570
Vorrichtungen zum Dosieren 554

Waage 56, 555, 575
Wägeschiffchen 86, 575
Wärmekapazität 86
Wärmeleitfähigkeitszelle 455
Wasserdampfdestillation von H_2SiF_6 580
Wasserstoffbrückenbindung 256
wave-shifter 388
Wechselspannungsverstärker 545
Wechselstrompolarographie 173, 175
Wechselwirkungsenergie 286
Wellenzahl 199, 247
–, spezifische 114
Widerstandsmessung 537
Wirkungsquerschnitt 390
WOODWARD-Regeln 264
W-Wert 406

Zählrate 386
Zählrohr 237, 364, 387
ZEEMAN-Aufspaltung 204
ZEEMAN-Effekt 204, 285, 311
ZEEMAN-Niveaus 287
Zeigerdarstellung 107, 119
Zeitauflösung 599
Zeitspektren (time domain) 291
Zellspannung 99
α-Zerfall 382
β-Zerfall 382
Zerfallsgesetz, radioaktives 380ff.
Zerfallskonstante 381
Zerfallsmechanismus 323
Zerfallsrate 386
Zugriffszeit 518
Zusatzfelder (NMR-Spektroskopie) 292ff.
Zusatzinformationen 521
Zustandssumme 210
Zwischenabbildung nach KÖHLER 217

Tabelle A 1. SI-Einheiten und SI-Vorsätze

a) Grundeinheiten

m	das Meter
kg	das Kilogramm
s	die Sekunde
A	das Ampere
K	das Kelvin
mol	das Mol
cd	die Candela

b) Ergänzungseinheiten

rad	der Radiant
sr	der Steradiant

c) Zulässige Einheiten

Zeit:	Minute (min), Stunde (h), Tag (d), Jahr (a)
Winkel:	Grad (°), Minute (′), Sekunde (″)
Volumen:	Liter (l)
Masse:	Tonne (t), atomare Masseneinheit (u)
Energie:	Elektronenvolt (eV)

d) SI-Vorsätze

E (exa)	10^{18}	d (dezi)	10^{-1}
F (peta)	10^{15}	c (centi)	10^{-2}
T (tera)	10^{12}	m (milli)	10^{-3}
G (giga)	10^{9}	μ (mikro)	10^{-6}
M (mega)	10^{6}	n (nano)	10^{-9}
k (kilo)	10^{3}	p (piko)	10^{-12}
h (hekto)	10^{2}	f (femto)	10^{-15}
da (deka)	10^{1}	a (atto)	10^{-18}

Tabelle A 2. Abgeleitete SI-Einheiten

Frequenz (f, ν)	Hertz	Hz	$1\ s^{-1}$
Kraft (F)	Newton	N	$1\ kg\ m\ s^{-2}$
Energie (W), Arbeit (A), Wärmemenge (Q)	Joule	J	$1\ N\,m = 1\ Ws = 1\ kg\ m^2\ s^{-2}$
Leistung (P), Wärmestrom (Φ), Strahlungsfluß (Φ)	Watt	W	$1\ J\ s^{-1}$
Elektrische Ladung (Q)	Coulomb	C	$1\ A\ s$
Elektrische Spannung (U)	Volt	V	$1\ W\ A^{-1}$
Elektrische Kapazität (C)	Farad	F	$1\ C\ V^{-1}$
Magnetischer Fluß (Φ)	Weber	Wb	$1\ V\ s$
Magnetische Induktion (B)	Tesla	T	$1\ Wb\ m^{-2}$
Magnetische Feldstärke (H)			$1\ A\ m^{-1}$

Tabelle A 5. Umrechnungsfaktoren

Einheit	äquivalent mit			
	Hz	cm^{-1}	eV Molekül^{-1}	cal mol^{-1}
1 MHz	10^{6}	$3{,}336 \cdot 10^{-5}$	$4{,}135 \cdot 10^{-9}$	$9{,}537 \cdot 10^{-5}$
1 cm^{-1}	$2{,}998 \cdot 10^{10}$	1	$1{,}239 \cdot 10^{-4}$	2,858
1 eV Atom^{-1}	$2{,}418 \cdot 10^{14}$	$8{,}066 \cdot 10^{3}$	1	$2{,}305 \cdot 10^{4}$
1 cal mol^{-1}	$1{,}049 \cdot 10^{10}$	0,35	$4{,}336 \cdot 10^{-5}$	1
1 J mol^{-1}	$2{,}506 \cdot 10^{9}$	$8{,}359 \cdot 10^{-2}$	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$	0,239
1 erg Molekül^{-1}	$1\,509 \cdot 10^{26}$	$5{,}035 \cdot 10^{15}$	$6{,}242 \cdot 10^{11}$	$1{,}44 \cdot 10^{16}$

Tabelle A 3. *Unzulässige* Einheiten und Umrechnungen

Länge (l)	$1\,\mu = 1\,\mu m = 10^{-6}\,m$
	$1\,m\mu = 1\,nm = 10^{-9}\,m$
Masse (m)	$1\,\gamma = 1\,\mu g = 10^{-6}\,g$
Magnetische Feldstärke (H)	$1\,Oe = \frac{10^3}{4\pi} A\,m^{-1}$
Magnetische Induktion (B)	$1\,G = 10^{-4}\,T = 0{,}1\,mT$
Kraft (F)	$1\,dyn = 10^{-5}\,N$
Arbeit, Energie (W)	$1\,erg = 10^{-7}\,J$
Wärmemenge (Q)	$1\,cal = 4{,}1868\,J$
Druck (p)	$1\,atm = 1{,}01325 \cdot 10^5\,Pa$
	$1\,Torr = 1{,}333224 \cdot 10^2\,Pa$
Dichte (ϱ)	$1\,g\,cm^{-3} = 10^3\,kg\,m^3$
Trägheitsmoment (I)	$1\,g\,cm^2 = 10^{-7}\,kg\,m^2$
Kraftkonstante (k)	$1\,mdyn\,Å^{-1} = 10^5\,dyn\,cm^{-1} = 100\,N\,m^{-1}$
Elektrisches Dipolmoment (μ)	$1\,D = 10^{-18}\,esu\,cm = 3{,}335 \cdot 10^{-30}\,C\,m$
Elektrische Polarisierbarkeit (α)	$1\,Å^3 = 10^{-24}\,cm^3 = 1{,}115 \cdot 10^{-39}\,C\,m^2\,V^{-1}$
	$1\,cm^3 = 1{,}115 \cdot 10^{-15}\,C\,m^2\,V^{-1}$
Molpolarisation (P)	$1\,cm^3\,mol^{-1} = 10^{-6}\,m^3\,mol^{-1} = 1{,}115 \cdot 10^{-15}\,C\,m^2\,V^{-1}$
Molarer Extinktionskoeffizient (ε)	$1\,l\,mol^{-1}\,cm^{-1} = 10^{-1}\,m^2\,mol^{-1}$
Absolute Intensität (A)	$1\,l\,mol^{-1}\,cm^{-2} = 1$ »dark« $= 10\,m\,mol^{-1}$
Elektrisches Quadrupolmoment (Q)	$1\,esu\,cm^2 = 3{,}335 \cdot 10^{-14}\,C\,m^2$
Dipol-Übergangsmoment ($\hat{\mu}$)	$1\,D\,Å^{-1} = 3{,}335 \cdot 10^{-20}\,C$

Tabelle A 4. Naturkonstanten [Z. Chem. 16 (1976) 46]

Größe	Symbol	Wert
Lichtgeschwindigkeit	c	$2{,}99792458 \cdot 10^{10}\,cm\,s^{-1}$
PLANCKsche Konstante	h	$6{,}626176 \cdot 10^{-34}\,J\,s$
	$\hbar$	$1{,}05459 \cdot 10^{-34}\,J\,s$
BOLTZMANN-Konstante	k	$1{,}380662 \cdot 10^{-23}\,J\,K^{-1}$
Gaskonstante	R	$8{,}31441\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$
AVOGADROsche Zahl	N_L, N_A	$6{,}022045 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}$
Elektronenladung	e	$1{,}6021892 \cdot 10^{-19}\,C$
Elektronen-Ruhemasse	m_e	$9{,}109534 \cdot 10^{-28}\,g$
Protonenmasse	m_p	$1{,}6726485 \cdot 10^{-24}\,g$
RYDBERG-Konstante	R	$1{,}097373177 \cdot 10^7\,m^{-1}$
BOHRsches Magneton	$\beta(\mu_B)$	$9{,}274078 \cdot 10^{-24}\,J\,T^{-1}$
Kernmagneton	$\beta_K(\mu_N)$	$5{,}050824 \cdot 10^{-27}\,J\,T^{-1}$
Gyromagnetisches Verhältnis	γ_H	$2{,}6751301 \cdot 10^8\,s^{-1}\,T^{-1}$
Atomare Masseneinheit	u	$1{,}660565 \cdot 10^{-27}\,kg$
Elektrische Feldkonstante	ε_0	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}\,A\,s\,V^{-1}\,m^{-1}$
Induktionskonstante	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}\,V\,s\,A^{-1}\,m^{-1}$

ISBN 3-342-00191-7