

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner · Zürich
U. Hofmann · Heidelberg
Kl. Schäfer · Heidelberg
G. Wittig · Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke · Heidelberg

Band 5, Heft 3, Jan. 1966

NEUERE METHODEN

E. Fluck

Mößbauer - Spektroskopie

K. Heyns

Massenspektrometrie

organ. Verbindungen

H. Weisz

Die Ringofenmethode

R. Herrmann

Atomabsorptions -

Flammenphotometrie

K. Grosskopf

Die Röhrenmethode

Die Fortschritte der chemischen Forschung

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Die „Fortschritte“ wenden sich an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht, doch sind die Herausgeber für Anregungen hinsichtlich geeigneter Themen jederzeit dankbar. Beiträge können in deutscher, englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Heften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. E. Heilbronner, Zürich 6, Universitätsstraße 6 (Organische Chemie).

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie).

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Organische Chemie).

Dipl. Chem. F. Boschke, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30 (Springer-Verlag)

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 3027

Fernsprecher 4 91 01

Fernschreib-Nr. 04-61 723

New York, Fifth Avenue 175

Fernschreib-Nr. 0023-222 235

1 Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 83 03 01

Fernschreib-Nr. 01-83 319

Inhaltsverzeichnis

5. Band

3. Heft

<i>Fluck, E.</i>	Mößbauer - Spektroskopie als Hilfsmittel des Chemikers	395
<i>Heyns, K., H. F. Grützmacher, H. Scharmann, D. Müller</i>	Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten	448
<i>Weisz, H.</i>	Die Ringofenmethode	491
<i>Herrmann, R.</i>	Atomabsorptions-Flammenphotometrie	515
<i>Grosskopf, K. †</i>	Die Röhrenmethode im analytischen Laboratorium	530

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Heft berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Mößbauer-Spektroskopie als Hilfsmittel des Chemikers

Doz. Dr. Ekkehard Fluck

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Inhaltsübersicht

I. Einleitung	395
II. Der Mößbauer-Effekt	396
A. Theorie der Resonanzfluoreszenz	396
1. Allgemeines	396
a) Rückstoß	397
b) Linienbreite	399
c) Energieverhältnisse bei der Resonanzfluoreszenz	401
2. Mößbauers Experimente	403
B. Die Isomerieverschiebung	411
C. Der Doppler-Effekt zweiter Ordnung	415
D. Die Quadrupolaufspaltung	416
E. Die magnetische Aufspaltung	418
F. Die Linienasymmetrie	420
G. Apparatur	422
III. Anwendungen des Mößbauer-Effektes auf chemische Probleme	424
A. Eisen	424
1. Strahlungsquelle	424
2. Isomerieverschiebung	425
3. Quadrupolaufspaltung	429
4. Biochemische Probleme	430
B. Zinn	432
1. Strahlungsquelle und Resonanzabsorber	432
2. Isomerieverschiebung	432
3. Quadrupolaufspaltung	434
4. Organo-Zinnverbindungen	435
C. Edelgase	439
D. Aktiniden-Elemente	439
E. Andere Elemente	442
F. Zusammenfassung und Ausblick	443
Literatur	444

I. Einleitung

Das Studium der Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung, die mit Übergängen zwischen verschiedenen Energiezuständen von Molekülen, Atomen oder Atomkernen verbunden ist, wird in

zunehmendem Maße zur Lösung der mannigfaltigsten chemischen Probleme benützt. Die untersuchte Strahlung ist verschiedenen Ursprungs und ihre Wellenzahlen unterscheiden sich um viele Zehnerpotenzen. Zur Beobachtung der Emissions- oder Absorptionsvorgänge sind dementsprechend ganz verschiedene Versuchsanordnungen notwendig, so daß methodisch zwischen einer Reihe verschiedener Spektroskopien unterschieden wird. Die jüngste unter den in Tab. 1 verzeichneten Spektroskopien ist die Mößbauer-Spektroskopie, mit deren Grundlagen und deren Anwendung auf chemische Probleme wir uns im folgenden befassen werden. In der Mößbauer-Spektroskopie wird die Absorption von Gammaquanten beim Übergang eines Atomkerns aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand oder die Emission entsprechender Quanten beim umgekehrten Übergang beobachtet.

Tabelle 1. *Spektroskopische Methoden, mittlere Wellenzahlen und Energieübergänge*

	[cm ⁻¹]	Übergänge zwischen
NMR	~0,002	verschiedenen Kernspinzuständen in einem Magnetfeld
ESR	~0,3	verschiedenen Elektronenspinzuständen in einem Magnetfeld
IR	~1000	Grundzustand und angeregten Schwingungszuständen der Atome in Molekülen
sichtbares Licht, UV	~30000	Grundzustand und angeregten Zuständen des Elektronensystems von Atomen und Molekülen
Mößbauer	~10 ⁸	Grundzustand und erstem angeregtem Zustand von Atomkernen

II. Der Mößbauer-Effekt

A. Theorie der Resonanzfluoreszenz

1. Allgemeines

Es ist seit langem bekannt, daß Atome durch Einstrahlung von Lichtquanten geeigneter Energie angeregt werden können. Kehren die Atome aus dem angeregten Zustand wieder in den Grundzustand zurück, so wird die absorbierte Energie im allgemeinen wieder in Form von Lichtquanten in Freiheit gesetzt. Eine besondere Form dieser als Fluoreszenz bezeichneten Erscheinung ist die Resonanzfluoreszenz. Haben die einstrahlten Lichtquanten nämlich gerade nur die Energie, die dem Abstand von Grundzustand und *erstem* angeregtem Zustand eines Atoms

entspricht, so können bei der Rückkehr der von ihnen angeregten Atome in den Grundzustand nur Lichtquanten emittiert werden, deren Energie einheitlich und gleich groß wie die Energie der eingestrahlten Lichtquanten ist: es tritt die sogenannte Resonanzfluoreszenzstrahlung auf. Diese von Lord *Rayleigh* am Ende des letzten Jahrhunderts vorausgesagte Strahlung wurde 1904 von *R. W. Wood* zum ersten Mal beobachtet.

Die Bohrsche Atomtheorie bot eine einfache Erklärung für das Phänomen. Kehrt ein Atom aus dem angeregten Zustand (Strahlungsquelle) in den Grundzustand zurück, so wird ein Photon mit einer ganz definierten Energie emittiert. Trifft dieses Photon auf ein anderes entsprechendes Atom (Resonanzabsorber), das sich im Grundzustand befindet, so kann es absorbiert werden und dieses Atom anregen. Bei der Rückkehr des zweiten Atoms in den Grundzustand wird wieder ein Photon mit der gleichen Energie, eben die Resonanzfluoreszenzstrahlung, emittiert.

Da die Energie von Atomkernen ebenso wie die von Atomen oder Molekülen gequantelt ist, sollten auch bei ihnen Resonanzfluoreszenzphänomene beobachtet werden können. Tatsächlich unternahm *W. Kuhn* schon 1929 Versuche zur Beobachtung einer nuklearen Resonanzfluoreszenz (62), ohne daß es jedoch gelang, ihre Existenz nachzuweisen. Auch spätere Experimente ließen bestenfalls vermuten, daß eine nukleare Resonanzfluoreszenz möglich sei. Daß die beobachteten Effekte im Gegensatz zur optischen Resonanzfluoreszenz so klein waren, ließ sich gut verstehen, wenn man die Energiegrößen, die bei der Resonanzfluoreszenz eine Rolle spielen, näher betrachtete. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die bei der Emission und Absorption von Photonen auftretenden Rückstoßprozesse und die natürlichen Linienbreiten von Spektrallinien.

a) *Rückstoß*

In Abb. 1 sind die Energieniveaus des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes eines atomaren oder nuklearen Systems dargestellt. Ihr Abstand entspricht der Energiedifferenz E_r . Befindet sich das System im angeregten Zustand und kehrt es in den Grundzustand zurück, so erfolgt dieser Übergang unter Emission eines Photons. Die Energie des Photons E_γ ist jedoch kleiner als E_r , da das emittierende System bei der Emission des Quants einen Rückstoß erfährt, für den Energie aufgewendet werden muß. Nach dem Impulssatz muß gelten, daß der Impuls p des Photons und der Impuls P des den Rückstoß erleidenden Systems dem Betrage nach gleich groß und entgegengesetzt gerichtet sind. Bezeichnet man die Lichtgeschwindigkeit mit c , und die Energie des emittierten Photons mit E_γ , so ist der Impuls p des Photons durch Gl. 1 ge-

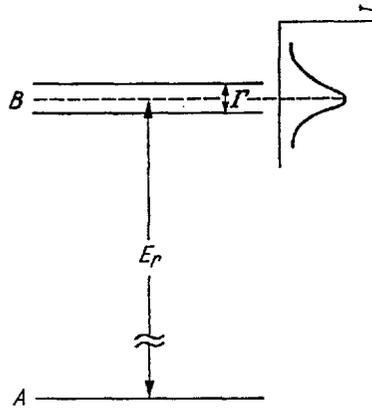


Abb. 1. Energieniveau des Grundzustandes A und des angeregten Zustandes B eines atomaren oder nuklearen Systems

geben, wenn noch die Einsteinsche Beziehung zwischen Energie und Masse, $E = m \cdot c^2$, berücksichtigt wird:

$$p = m \cdot c = \frac{E_\gamma}{c} \tag{1}$$

Der Betrag R der Rückstoßenergie des atomaren oder nuklearen Systems mit der Masse M beträgt demnach

$$R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2M} = \frac{P^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{2}$$

Hierbei ist die Annahme gemacht, daß die Energie der emittierten Quanten im Verhältnis zur Energie Mc^2 des strahlenden Systems vernachlässigbar klein ist und das Rückstoßsystem daher nicht relativistisch behandelt zu werden braucht.

Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muß die Übergangsenergie E_r , die dem Abstand der beiden Energieniveaus entspricht, gleich der Summe der Energie des Photons und der Rückstoßenergie R sein:

$$E_r = E_\gamma + R \tag{3}$$

Beachtet man, daß die Rückstoßenergie R klein gegen E_γ ist, so errechnet sich R schließlich nach Gl. 4:

$$R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{4}$$

Als nächstem wollen wir uns der Breite einer Spektrallinie zuwenden.

b) *Linienbreite*

Ganz allgemein gilt, daß die Linienbreite Γ einer Spektrallinie durch die Heisenbergsche Unschärferelation mit der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes zusammenhängt. Danach ist das Produkt dieser beiden Größen durch Gl. 5 gegeben, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ($h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg · sec) ist.

$$\Gamma \cdot \tau = \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

Dies bedeutet, daß die Energie eines angeregten Zustandes nicht genau, sondern, in Abhängigkeit von dessen Lebensdauer, nur mit einer gewissen Unbestimmtheit gemessen werden kann. Die Energie des angeregten Zustandes ist in anderen Worten nicht genau definiert, sondern um ein Zentrum verteilt, wie es in Abb. 2a schematisch dargestellt ist.

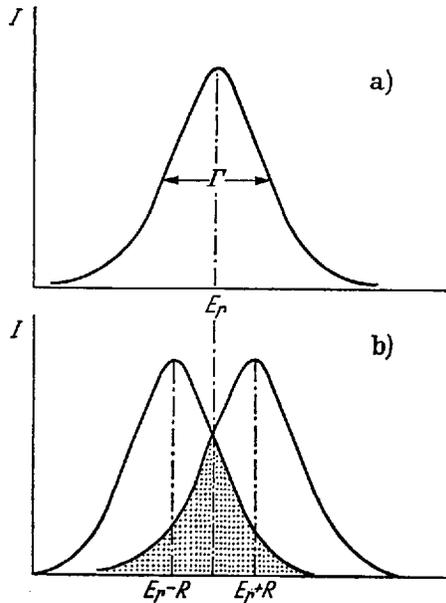


Abb. 2 a u. b. a) Emissions- oder Absorptionslinie; b) Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie

Die Energie des langlebigen Grundzustandes ist dagegen nach Gl. 5 ganz definiert. Wird deshalb beim Übergang eines Atoms vom angeregten Zustand in den Grundzustand ein Photon emittiert, so zeigt es eine gewisse Energieverteilung, die Strahlung hat eine „natürliche Linienbreite“. Die Energieverteilungskurve hat im Idealfall eine Lorentz-Gestalt, d. h. die

Wahrscheinlichkeit W der Emission (oder Absorption) von Quanten einer Energie E , die sich von der Energie E_r unterscheidet, ist durch Gl. 6 gegeben:

$$W(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_r)^2 + 1/4\Gamma^2} \quad (6)$$

Danach hat die Linie bei der Energie $E = E_r \pm \Gamma/2$ nur die halbe Intensität. Ist der Energieunterschied noch größer, so nimmt die Intensität rasch ab, wie es in Abb. 2a dargestellt ist.

Wegen des Rückstoßverlustes bei der Emission eines Photons hat die Energieverteilung der beim Übergang unseres oben betrachteten Systems aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand emittierten Linie ihr Maximum bei der Energie $E_r - R$ (vgl. Abb. 2a).

Trifft das Photon mit der Energie E_γ und dem Impuls p auf ein anderes gleichartiges System, das sich in Ruhe befindet, so wird der gesamte Impuls auf dieses übertragen. Es erfährt einen Rückstoß und die Rückstoßenergie ist wieder durch Gl. 4 gegeben. Diese Energie muß von dem Photon zur Verfügung gestellt werden. Soll demnach ein atomares oder nukleares System aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand gebracht werden, so muß das Photon die Energie $E_r + R$ haben. Man wird also eine Resonanzerscheinung nur dann beobachten können, wenn wenigstens einige der emittierten Photonen eine genügend große Energie besitzen, um das Niveau des angeregten Zustandes zu erreichen und gleichzeitig die Energie R für den Rückstoß zu liefern.

Resonanzfluoreszenz wird in anderen Worten nur zustande kommen, wenn die Energieverteilungskurve der Photonen mit der für die Anregung erforderlichen Energie und die Energieverteilungskurve der zur Verfügung stehenden Photonen überlappen. Damit dies der Fall ist, muß Gl. 7 gelten,

$$\Gamma \geq 2R \quad (7)$$

d. h. die Linienbreite Γ muß gleich groß oder größer als $2R$ sein. Vgl. hierzu Abb. 2b.

Bis hierher wurde angenommen, daß sich das strahlende und das absorbierende System in Ruhe befänden. In Wirklichkeit sind sie jedoch in thermischer Bewegung, d. h. sie bewegen sich relativ zueinander. Dies bewirkt eine weitere Verbreiterung der Linie, die als Doppler-Verbreiterung bezeichnet wird. Die Frequenz ν einer Strahlung erfährt relativ zu bewegten Körpern eine Doppler-Verschiebung

$$\Delta\nu = -\nu(v/c)\cos\theta, \quad (8)$$

wenn v die Geschwindigkeit und θ der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Körpers und der Fortpflanzungsrichtung der Strahlen ist. Gehen von einer Strahlungsquelle beispielsweise Lichtquanten mit der Energie E_r

aus und bewegt sich das absorbierende System mit der Geschwindigkeit v direkt auf die Strahlungsquelle zu, so beträgt die Energie der ankommenden Quanten $E_r[1 + (v/c)]$. Bewegt sich das System dagegen von der Strahlungsquelle weg, so werden Quanten mit der Energie $E_r[1 - (v/c)]$ ankommen. Selbst wenn eine Strahlungsquelle streng monochromatische Quanten mit der Energie E_r emittierte, würden diese also in eine Linie verwandelt werden, in der sie über einen Bereich von $2(v/c)E_r$ gestreut sind. Da für die thermische Bewegung gilt, daß $mv^2/2 = kT$ ist, wenn m die Masse der bewegten Teilchen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur bedeuten, ergibt sich für die Doppler-Breite D (in halber Höhe der maximalen Amplitude) der Resonanzlinie die Beziehung Gl. 9

$$D = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} E_r \quad (9)$$

Im allgemeinen ist die Doppler-Breite einer Linie viel größer als die Linienbreite Γ .

c) *Energieverhältnisse bei der Resonanzfluoreszenz*

Da nun bei optischen Übergängen die natürliche Linienbreite sehr viel größer als die Rückstoßenergie R ist, überlappen sich die Energieverteilungskurven der für die Anregung zur Verfügung stehenden Photonen und der für die Anregung erforderlichen Photonen in erheblichem Maße, obwohl ihre Zentren, wie oben ausgeführt worden ist, um den Betrag $2R$ gegeneinander verschoben sind (vgl. hierzu Abb. 2b).

Bei nuklearen Übergängen ist eine solche Voraussetzung jedoch nicht mehr gegeben. Dies geht z. B. aus einem Vergleich der Energiedaten bei atomaren und nuklearen Übergängen hervor, wie er in Tab. 2 für die Na_D -Linie und den isomeren Übergang $^{57}\text{Fe}^* \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ angestellt ist (47,

Tabelle 2. *Energiedaten bei der Emission und Absorption von Photonen und Gammaquanten*

	Na_D -Linie	Isomerer Übergang $^{57}\text{Fe}^* \rightarrow ^{57}\text{Fe}$
Energie (eV)	2,1	$14,4 \cdot 10^3$
R (eV)	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Γ (eV)	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$4,55 \cdot 10^{-9}$
R/Γ	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^5$

35). Während die Rückstoßenergie bei einem optischen Übergang sehr klein ist, ist sie bei einem nuklearen Übergang nach Gl. 4 sehr viel größer, so daß die der Emission und der Absorption entsprechenden Linien nicht mehr überlappen. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch dann noch,

wenn die Doppler-Verbreiterung der Linien berücksichtigt wird. Die Abhängigkeit der Rückstoßenergie R und der Dopplerbreite D von der Übergangsenergie E_r ist von *Frauenfelder* (32) für einen Kern mit der Massenzahl $A = 100$ in einem Diagramm dargestellt, das in Abb. 3 wiedergegeben ist. Die Größen R und D ergeben sich als Funktion von E_r (E_r in eV) aus den Gll. 10 und 11. Die Doppler-Verbreiterung entspricht

$$R = 5,37 \cdot 10^{-10} \frac{E_r^2}{A} \tag{10}$$

$$D = 4,3 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{300}{A}} E_r \tag{11}$$

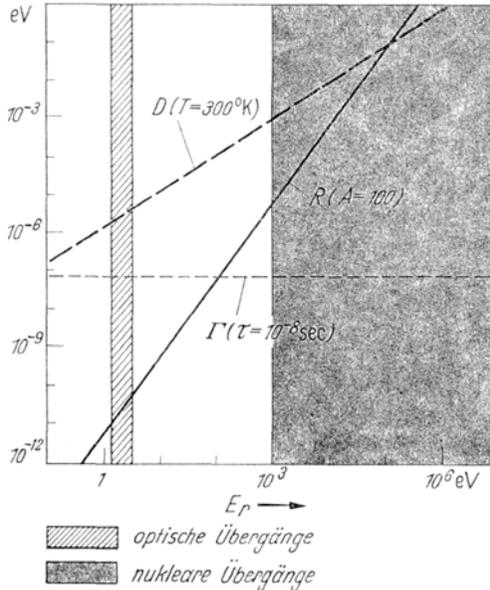


Abb. 3. Rückstoßenergie R und Dopplerverbreiterung D als Funktion der Übergangsenergie E_r für einen Kern mit der Massenzahl 100

dabei etwa der einer gasförmigen Quelle bei 300 °K. Die gestrichelte Linie parallel zur Abszisse stellt eine Linienbreite dar, die einer Lebensdauer von 10^{-8} sec entspricht, wie sie in dieser Größenordnung bei niedrig liegenden Anregungszuständen von Atomkernen oft beobachtet wird.

Um die nukleare Resonanzfluoreszenz trotzdem beobachten zu können, wurden eine Reihe von Experimenten ausgeführt, bei denen den von der Strahlungsquelle emittierten Gammaquanten die Energie von $2R$, die ihnen für die Anregung entsprechender Kerne fehlte, mitgeteilt

wurde. Dies ist zum Beispiel dadurch möglich, daß man die Strahlungsquelle mit einer ausreichenden Geschwindigkeit in Richtung auf den Resonanzabsorber zu bewegt. Ein solcher Vorgang ist mit einer Dopplerverschiebung E_{Doppler} der Gammaquanten nach höheren Energien verbunden:

$$E_{\text{Doppler}} = \frac{v \cdot E}{c} \quad (12)$$

Die erforderlichen Geschwindigkeiten v sind außerordentlich groß (bis zu etwa 10^5 cm/sec) und wurden z. B. dadurch verwirklicht, daß die Strahlungsquelle (^{198}Au) auf einer rotierenden Scheibe montiert wurde (69).

In anderen Experimenten wurden ausreichende Geschwindigkeiten auf thermischem Wege erzeugt. Hierzu sind sehr hohe Temperaturen notwendig. Im Falle von ^{198}Hg , bei dem die Rückstoßenergie 0,46 eV beträgt, liegt die entsprechende Temperatur bei 5200°C . Diese Größe ergibt sich aus der Beziehung zwischen der Translationsenergie und der Temperatur für ein einatomiges Gas, Gl. 13.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad \text{oder} \quad v = \left[\frac{3kT}{m} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Optimale Überlappung der Emissions- und Absorptionslinie ist nach dem oben Gesagten zu erwarten, wenn $E_{\text{Doppler}} = 2R$ ist. Dazu ist eine Temperatur von

$$T = \frac{4mc^2R^2}{E_\gamma^2 \cdot k} \quad (14)$$

notwendig. Experimentell wurde die Strahlungsquelle auf 1100°C erhitzt.

In speziellen Fällen kann die erforderliche Doppler-Geschwindigkeit der Strahlungsquelle auch dadurch erteilt werden, daß der Emission des Gammaquants ein anderer Zerfallsakt vorangeht, und der Impuls einer Partikel-Emission gerade vom richtigen Betrag ist. Dieser Fall wurde z. B. beim Zerfall von ^{152}Eu in ^{152}Sm beobachtet.

2. Mößbauers Experimente

Mößbauer untersuchte die Transmission von 129-keV-Gammaquanten durch kristallines natürliches Iridium, das zu 38,5 % aus ^{191}Ir besteht (67). Die 129-keV-Gammaquanten entstanden beim Zerfall von ^{191}Os nach dem in Abb. 4 gezeigten Schema. ^{191}Os zerfällt mit einer Halbwertszeit von 16 Tagen unter Aussendung von β -Strahlen in den zweiten angeregten Zustand von ^{191}Ir , dessen Lebensdauer 5,6 sec beträgt. Durch Abgabe eines 42-keV-Gammaquants wird schließlich der erste angeregte Zu-

stand von ^{191}Ir mit einer mittleren Lebensdauer von $1,4 \cdot 10^{-10}$ sec erreicht. Der Übergang in den Grundzustand erfolgt dann unter Abgabe eines 129-keV-Gammaquants.

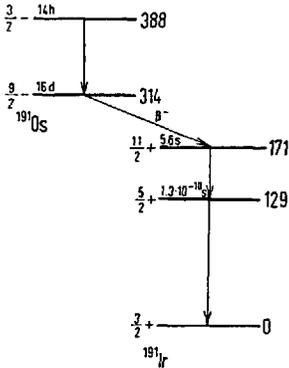


Abb. 4. Zerfallsschema von ^{191}Os -Kernen

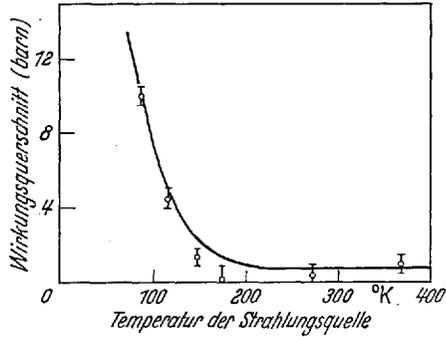


Abb. 5. Wirkungsquerschnitt für die Kernresonanzabsorption in ^{191}Ir als Funktion der Temperatur der Strahlungsquelle (Resonanzabsorbertemperatur 88°K)

Es zeigte sich nun in *Mößbauers* Experiment, daß die Transmission der Strahlung mit der Temperatur der Strahlungsquelle variierte, wenn der Resonanzabsorber bei 88°K gehalten wurde. Der Wirkungsquerschnitt der Kerne¹ nahm, wie es in Abb. 5 gezeigt ist, mit abnehmender Temperatur rasch zu. Dieser zunächst unerwartete Anstieg der Absorption (bei gasförmigen Strahlungsquellen und Absorbern würde man einen Abfall des Wirkungsquerschnittes mit abnehmender Temperatur beobachten) ließ sich mit der Zunahme der Wahrscheinlichkeit einer „rückstoßfreien“ Emission von Gammaquanten mit fallender Temperatur der Strahlungsquelle erklären. Der Effekt wurde von *Mößbauer* durch die Modifizierung einer Theorie von *Lamb* (64) erklärt, die die Resonanzabsorption von Neutronen durch Kerne, die im Kristall gebunden sind, behandelt. Die Anwendung dieser Theorie auf die Absorption von Gammaquanten zeigte, daß der Effekt in Festkörpern bei tiefen Temperaturen und Gammaquanten von niedriger Energie ganz allgemein zu erwarten ist.

Zum Verständnis der „rückstoßfreien“ Emission und Absorption von Gammaquanten ist im folgenden ein qualitatives Bild skizziert, das zwar sehr vereinfacht ist, das aber zu richtigen Schlüssen führt.

¹ Die Ausbeute von Kernprozessen wird oft durch den Wirkungsquerschnitt ausgedrückt, der von der kinetischen Energie der schnellen Teilchen, oder wie in unserem Fall, von der Energie der Gammaquanten abhängt. Der Wirkungsquerschnitt bezeichnet die Fläche, die der Kern besitzen müßte, wenn jedes Teilchen bzw. jedes Gammaquant zu einer Kernumwandlung oder Kernanregung führen soll. Er wird oft in der Einheit 1 barn = 10^{-24} cm² angegeben.

Die beiden physikalischen Gesetze, die eine wesentliche Rolle spielen, sind der Impulssatz und der Energiesatz. Ist ein Atomkern in ein Gitter eingebaut, so ist zwar der Impuls bei der Emission oder Absorption des Gammaquants unverändert, aber er wird vom Gitter als Ganzes aufgenommen. Der Impuls kann nicht etwa in eine Translationsbewegung des emittierenden oder absorbierenden Kerns übergehen, da die Energie, die notwendig ist, damit ein Atom seinen Gitterplatz verlassen kann, größenordnungsmäßig wenigstens 10 eV beträgt, andererseits aber nur eine Energie von einigen Zehntel eV zur Verfügung steht. Der Impuls kann daher nur in eine Translationsbewegung des ganzen Kristalls übergehen.

Dieser Schluß ist für die nun folgende Betrachtung der energetischen Verhältnisse wichtig. Da das einzelne Atom seinen Gitterplatz nicht verlassen kann, kann es auch keine Translationsenergie verbrauchen. Die Energie, die für die Bewegung des ganzen Kristalls aufgewendet wird, ist andererseits extrem klein. Die Übergangsenergie eines zerfallenden Kerns kann sich deshalb nur auf das emittierte Gammaquant und auf evtl. emittierte Phononen², d.h. auf die Anregung von Gitterschwingungen verteilen. Erfolgt ein Übergang, ohne daß Gitterschwingungen angeregt werden, so behält das Gammaquant die gesamte Übergangsenergie: es erfolgt eine rückstoßfreie Emission eines Gammaquants. Analoges gilt für die Absorption.

Nicht alle in ein Kristallgitter eingebauten Atome emittieren oder absorbieren jedoch rückstoßfrei Gammaquanten. In *Einsteins* Festkörpermodell werden die Atome als unabhängige lineare Oszillatoren aufgefaßt, die mit einer Frequenz ν_E um ihren Gitterplatz schwingen. Die kleinste Energiemenge, die auf den Festkörper übertragen werden kann, ist dann gegeben durch Gl. 15:

$$E_E = h \cdot \nu_E = k\theta_E \quad (15)$$

Ist die Rückstoßenergie verglichen mit der Anregungsenergie klein, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Anregung erfolgt, d.h. daß ein Phonon emittiert wird, ebenfalls klein. Das Gammaquant wird also häufig mit der vollen Energie emittiert werden. Die Wahrscheinlichkeit f für einen Übergang ohne Energieverlust ist durch Gl. 16 gegeben:

$$f = \exp\left(-\frac{R}{k \cdot \theta_E}\right) \quad (16)$$

Für den Debye-Festkörper, der den wirklichen Verhältnissen gerechter wird, ist die Situation komplizierter. *Debye* ersetzte die Frequenz

² Kommt es durch einen einmaligen Akt zu einer Anregung von Gitterschwingungen, so betrachtet man diesen Vorgang oft als Erzeugung von Gitterschwingungsquanten bzw. Phononen. Die Phononen entsprechen den im Kristall sich fortpflanzenden Gitterschwingungen wie Photonen den Lichtwellen.

der Einsteinschen Oszillatoren durch ein Kontinuum von Oszillatorfrequenzen von null bis zu einer Maximalfrequenz ν_D , die der Verteilungsfunktion $f(\nu) = k \cdot \nu^2$ gehorchten. Die Rechnung ergibt aber auch hier, daß der Bruchteil der Übergänge ohne Änderung der Gitterzustände durch einen ähnlichen Ausdruck wie Gl. 16 wiedergegeben wird, wenn die der Schwingung mit maximaler Energie entsprechende Frequenz mit ν_D bezeichnet wird und $\theta_D = h \cdot \nu_D/k$ ist:

$$f = \exp\left(-\frac{3R}{2k\theta_D}\right) \quad (17)$$

Die beiden Gl. 16 und 17 haben nur am absoluten Nullpunkt Gültigkeit, wenn sich alle Gitteroszillatoren im Grundzustand befinden. Bei höheren Temperaturen sind einige der Oszillatoren angeregt und es werden Übergänge mit induzierter Emission von Phononen möglich. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ohne Energieverlust ist dann durch den Faktor e^{-T^2} reduziert. In vielen Fällen ist die Debye-Temperatur θ_D genügend groß und damit das für den f-Wert maßgebliche Verhältnis T^2/θ_D^2 genügend klein, um die Resonanzabsorption auch bei Zimmertemperatur beobachten zu können³. Dies gilt für die meisten Eisenverbindungen und für zahlreiche Zinnverbindungen. Bei anderen Verbindungen dieser beiden Elemente und anderen Isotopen ist es jedoch notwendig, Strahlungsquelle und/oder Resonanzabsorber auf tiefe Temperaturen abzukühlen, um einen genügend großen Effekt zu erhalten!

Neben der oben erwähnten Untersuchung der Transmission von 129-keV-Gammaquanten durch Iridium in Abhängigkeit von der Temperatur führte *Mößbauer* ein weiteres Experiment durch, in der er die rückstoßfreien Emissions- und Absorptionslinien dadurch nachgewiesen hat, daß Strahlungsquelle und Resonanzabsorber relativ zueinander bewegt wurden (66, 68). Eine Relativbewegung der Strahlungsquelle zu einem feststehenden Absorber bewirkt durch den Doppler-Effekt, Gl. 8, eine Verschiebung der Emissionslinie nach größeren oder kleineren Energien. Sind Strahlungsquelle und Resonanzabsorber relativ zueinander in Ruhe, so überdecken sich Emissions- und Absorptionslinien der rückstoßfreien Strahlung. Bei einer Relativbewegung ist aber die Resonanzbedingung verletzt und die starke Resonanzabsorption aufgehoben. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 6 dargestellt, in der die Änderung der Transmission der Strahlung als Funktion der Relativgeschwindigkeit von Strahlungsquelle und Resonanzabsorber aufgetragen ist. Die maximale Resonanzabsorption tritt ein, wenn Strahlungsquelle und Re-

³ Ein Resonanzeffekt kann natürlich nur beobachtet werden, wenn sowohl die Strahlungsquelle wie auch der Resonanzabsorber einen genügend großen rückstoßfreien Anteil der emittierten bzw. der absorbierten Strahlung haben.

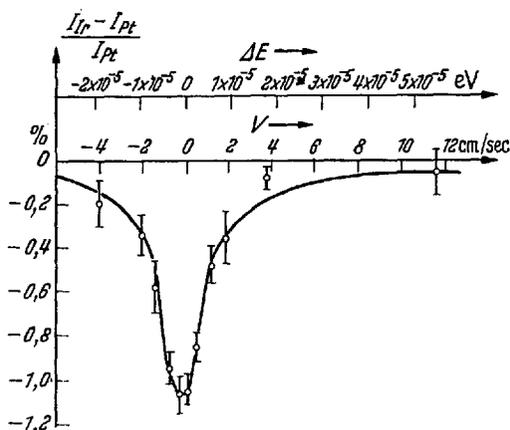


Abb. 6. Relatives Intensitätsverhältnis $(I_{Ir} - I_{Pt})/I_{Pt}$ der hinter Iridium- bzw. Platinabsorbern gemessenen Gammastrahlung als Funktion der Geschwindigkeit der ^{191}Os -Strahlungsquelle relativ zu den Absorbern

sonanzabsorber relativ zueinander in Ruhe sind. Bei großen Relativgeschwindigkeiten verschwindet die Resonanzabsorption ganz. Für einige Kerne sind die Geschwindigkeiten, die notwendig sind, um die Gammaquanten-Energie einer Linie um eine Linienbreite zu verschieben, von Herber (47) tabelliert worden.

Tabelle 3. Doppler-Geschwindigkeiten, die einer Linienbreite* entsprechen, für verschiedene Kernsorten

Isotop	E_r (keV)	$T_{1/2}$ (sec)	Γ (eV)	$v = \frac{\Gamma \cdot c}{E_r}$ (mm/sec)
^{57}Fe	14,4	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,55 \cdot 10^{-9}$	0,0945
$^{119\text{m}}\text{Sn}$	23,8	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,303
^{191}Ir	129	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	7,53
^{197}Au	77	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	0,94

* Die beobachtete Linienbreite ist 2Γ .

Die Möglichkeit, den Mößbauer-Effekt für die Lösung chemischer Probleme zu verwenden, ergab sich aus der Beobachtung, daß die Lage und die Form der Resonanzlinien von der chemischen Bindung (und gegebenenfalls von der Gitterposition) der Atome abhängen, denen die fraglichen Kerne angehören.

Tabelle 4. *Physikalische Daten von Atomkernen*

Kerne	Natürliche Häufigkeit %	E_{γ} keV	$T_{1/2}$ sec	Q	$\alpha, e/\gamma$	R 10^{-2} eV	σ'_{α} 10^{-19} cm ²	Eff.
Fe ⁵⁷	2,17	14,4	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{12}$	9,5	0,19	23	X
Ni ⁶¹	1,25	71	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	K 0,11	4,4	6,6	X
Zn ⁶⁷	4,11	93	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{15}$	K 0,63	6,9	1,2	X
Ge ⁷³	7,67	13,5	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	3600	0,13	0,022	
Kr ⁸³	11,55	9,3	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{12}$	10	0,055	21,0	X
Ru ⁹⁸	12,7	89				4,3	1,0	
Ru ¹⁰¹	17,0	127	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	K 0,4	8,5	0,97	
Ag ¹⁰⁷	51,35	93	44,3	$9,0 \cdot 10^{21}$	16	4,3	0,67	
Ag ¹⁰⁸	48,65	88	39,2	$7,6 \cdot 10^{21}$	14	3,8	0,85	
Sn ¹¹⁷	7,57	161			K 0,13	12,0	1,7	
Sn ¹¹⁹	8,58	24	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	7,3	0,26	10,0	X
Sb ¹²³	42,75	161	$6 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{11}$		11,0	0,71	
Te ¹²³	0,87	159	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$6,6 \cdot 10^{10}$	K 0,17	11,0	1,7	
Te ¹²⁶	6,99	35	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	K 12	0,52	3,1	X
J ¹²⁷	100	59			K 2,7	1,5	2,5	
J ¹²⁹	instabil	26,8	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	5	0,30	25,6	X
Xe ¹²⁹	26,44	40	$7 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{10}$	K 7,5	0,67	30,0	X
Xe ¹³¹	21,18	80	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{10}$	K 1,73	2,6	0,70	
Cs ¹³³	100	81	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	K 1,5	2,7	1,1	
La ¹³⁷	instabil	10	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	140	0,039	1,3	
La ¹³⁹	99,9	163	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{11}$	K 0,22	10,0	0,56	
Nd ¹⁴⁵	8,29	67	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	K 3,3	1,7	0,63	
		72	$< 1 \cdot 10^{-9}$		K 3,3	1,9	0,82	
Sm ¹⁴⁹	13,8	22	$> 2,8 \cdot 10^{-9}$			0,17		X
Sm ¹⁵²	26,63	122	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	K 0,7	5,3	4,8	
Eu ¹⁵¹	47,77	22	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	L 12	0,17	5,2	

Tabelle 4. Fortsetzung

Kerne	Natürliche Häufigkeit %	E_γ keV	$T_{1/2}$ sec	Q	$\alpha, e/\gamma$	R 10^{-9} eV	σ'_0 10^{-19} cm ²	Eff.
Hf ¹⁷⁸	27,1	93,1	$1 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{11}$		2,6	14,0	
Hf ¹⁸⁰	35,22	93	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	KL 4,0	2,6	2,8	
Ta ¹⁸¹	100	6,25	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{13}$	44	0,012	17	X
		136,1	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	K 1,5	5,5	0,66	
W ¹⁸⁰	0,135	102			5	3,1	2,0	X
W ¹⁸²	26,4	100	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	4,5	2,9	2,2	X
W ¹⁸³	14,4	46,5			9	0,63	2,3	X
		99,1			3,5	2,9	1,7	X
W ¹⁸⁴	30,6	111	$5,2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{11}$		3,6	5,0	
W ¹⁸⁶	28,4	123	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	K 0,99	4,4	5,6	
Re ¹⁸⁵	37,07	125	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{11}$	K 0,45	4,5	0,61	
Re ¹⁸⁷	62,93	134	$2 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{11}$	K 2,4	5,2	0,58	X
Os ¹⁸⁶	1,59	137	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	K 2,1	5,4	4,5	
Os ¹⁸⁸	13,3	155	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	K 0,45	6,8	3,6	
Os ¹⁸⁹	16,1	69,5			K 0,40	1,4		
Os ¹⁹⁰	26,4	187	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	K 0,2	9,9	2,9	
Os ¹⁹²	41,0	206	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	K 0,16	12,0	2,5	
Ir ¹⁹¹	38,5	82,6	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$7,1 \cdot 10^{11}$		1,9	1,8	
		129	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$	K 2,9	4,7	0,56	X
Ir ¹⁹³	61,5	73	$6 \cdot 10^{-9}$	$9,6 \cdot 10^{11}$		1,5	2,3	X
		139	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	K 2,2	5,4	0,59	
Pt ¹⁹⁵	33,8	99	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	9,0	2,7	0,50	
		129	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{11}$		4,6	4,4	
Au ¹⁹⁷	100	77	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	2,5	1,6	0,59	X
Hg ¹⁹⁹	16,84	158	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{11}$	K 0,2	6,7	2,4	
Hg ²⁰¹	13,22	32,1			K 1,5	0,27	24,0	
		167,6	$< 2 \cdot 10^{-9}$			7,5	0,18	

Q bedeutet in Tab. 4 das Verhältnis der Gammaquantenenergie E_γ zur Linienbreite $\Gamma = \hbar \cdot \ln 2/T_{1/2}$.

α bezeichnet den jeweiligen Konversionskoeffizienten. Dieser Koeffizient gibt das Verhältnis der Zerfälle durch Konversionselektronen zu denen durch Gammaquantenemission an. Ein Kern kann nämlich nicht nur durch Emission eines Gammaquants aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zurückkehren, sondern es kann auch ein Elektron der inneren Elektronenschalen (K oder L) die Anregungsenergie aufnehmen und anschließend das Atom verlassen. Diese Konversion ist besonders bei kleinen Gammaquantenenergien groß.

R bezeichnet die Rückstoßenergie eines freien Kerns in Einheiten von 10^{-2} eV.

σ'_0 ist der Absorptions-Wirkungsquerschnitt. Die letztere Größe wurde unter Annahme der natürlichen Linienbreite und unter Verwendung der tabellierten Konversionskoeffizienten berechnet. In den Fällen, in denen der Konversionskoeffizient unbekannt ist, wurde dieser gleich null gesetzt. Hat er in Wirklichkeit einen endlichen Wert, so muß die tabellierte Größe σ'_0 mit $1/(1 + \alpha)$ multipliziert werden, um den richtigen Absorptionsquerschnitt zu erhalten. Bei den in der letzten Spalte mit einem X versehenen Isotopen wurde der Mößbauer-Effekt experimentell beobachtet.

Die Ursachen für diese Erscheinungen sind in den Abschn. II, B bis II, F erläutert. Vorher sei aber noch ein Wort zu den Isotopen gesagt, die für die Untersuchung des Mößbauer-Effektes (und damit für chemische Untersuchungen) überhaupt in Frage kommen. Neben ^{191}Ir sind bis heute hauptsächlich ^{57}Fe und ^{119}Sn studiert worden. Daneben gibt es jedoch eine ganze Reihe anderer Isotope, die für derartige Experimente in Frage kommen. Für ihre Brauchbarkeit sind die physikalischen Kerndaten entscheidend, die für eine große Zahl von Isotopen tabelliert worden sind. Eine von *Frauenfelder* (32) veröffentlichte und durch persönliche Mitteilungen ergänzte Zusammenstellung interessanter Kerne ist in Tab. 4 wiedergegeben.

B. Die Isomeriewerschiebung

Die Übergangsenergie eines Kerns hängt, wie zuerst von *Kistner* und *Sunyar* (61) an ^{57}Fe -Kernen beobachtet worden ist, vom chemischen Bindungszustand des emittierenden und des absorbierenden Atoms ab. Man bezeichnet diese Erscheinung als Isomeriewerschiebung. Sie mißt den Unterschied des gleichen Energieüberganges in zwei Atomkernen, die chemisch verschiedenartig gebundenen Atomen (in der Strahlungs-

quelle und im Resonanzabsorber) angehören. Der Einfluß, den die Chemie des fraglichen Atoms auf die Größe der Übergangsenergie hat, ist sehr klein und liegt beispielsweise im Falle der ^{57}Fe -Kerne in der Größenordnung von 10^{-9} eV, bei einer Übergangsenergie von insgesamt 14400 eV.

Die Ursache der Isomerieverschiebung ist eine Folge der verschiedenen Radien, die ein Kern im Grundzustand und im angeregten Zustand hat, und der von der Chemie des Atoms beeinflussten Elektronenwellenfunktionen, die mit den Kernwellenfunktionen überlappen.

Hat man ein System vorliegen, das aus einem Atomkern und seiner Elektronenhülle besteht, so ist die Gesamtenergie am geringsten, wenn das Kernvolumen minimal ist. Mit wachsender Ausdehnung der Kernladung nimmt diese Energie bei der gleichen Elektronenstruktur zu. Ist daher z. B. das Volumen des angeregten Kerns größer als das Volumen des Kerns im Grundzustand, so wird die Übergangsenergie größer sein. Betrachtet man andererseits ein System mit konstanter Kerngröße, aber verschiedener Elektronendichte am Kernort, so wächst die Gesamtenergie mit zunehmender Elektronendichte. Die Elektronendichte am Kernort wird im wesentlichen durch die s-Elektronen bestimmt. Bei schwereren Kernen spielen allerdings auch die p-Elektronen eine merkliche Rolle und können bei Betrachtungen über die Elektronendichte am Kernort eines Atoms nicht vernachlässigt werden. Im übrigen üben p-, d- und f-Elektronen dadurch einen Einfluß auf die Elektronendichte am Kernort aus, daß sie die s-Elektronen mehr oder weniger stark abschirmen.

Zum besseren Verständnis der Isomerieverschiebung seien noch einige halbquantitative Betrachtungen angestellt. Dazu sei zuerst ein punktförmiger Kern mit der Ladung $Z \cdot e$ und zwei Energieniveaus A und B betrachtet, die einen Abstand von E_0 haben sollen. Das elektrostatische Potential der Punktladung ist durch Gl. 18 gegeben.

$$V(r) = -Z \cdot e/r \quad (18)$$

Um nun z. B. die Verschiebung ΔE_A nach höheren Energien beim Übergang vom punktförmigen Kern zu einem Kern mit endlichem Volumen (A) zu finden, wird zunächst angenommen, daß der letztere eine gleichförmig geladene Kugel mit dem Radius R_A sei⁴. Das Potential vom Abstand R_A bis unendlich ist für den Kern mit endlichem Volumen das gleiche wie für den punktförmigen Kern. Für die Energieverschiebung ist daher nur das Volumen 0 bis R_A maßgeblich. Um die Rechnung zu vereinfachen, wird weiter angenommen, daß die Wellenfunktion $\psi(r)$

⁴ Die in der vorliegenden Ableitung gemachten Annahmen über die Form der Ladungsverteilung sind für das Ergebnis nicht maßgeblich. Rechnungen ohne diese Annahmen führen zum gleichen Ergebnis (*H. Frauenfelder*, Privatmitteilung).

der in Frage kommenden Elektronen im wesentlichen über die Entfernungen, die hier eine Rolle spielen, konstant ist und durch $\psi(0)$ ersetzt werden kann, so daß die Ladungsdichte der Elektronen durch $-e|\psi(0)|^2$ gegeben ist. Die Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen den Elektronen und dem endlichen Kern A einerseits und den Elektronen und dem punktförmigen Kern andererseits, wird dann durch Gl. 19 beschrieben.

$$\Delta E = - \frac{4\pi Ze^2 |\psi(0)|^2}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (19)$$

Ein entsprechender Ausdruck gibt die Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen einem Kern mit anderem Radius, z. B. dem Kern im angeregten Zustand B. Natürlich können die Differenzen ΔE_A und ΔE_B nicht beobachtet werden, es wird vielmehr stets nur die Übergangsenergie zwischen zwei Niveaus A und B gemessen. Sie ist durch Gl. 20 gegeben (vgl. Abb. 7).

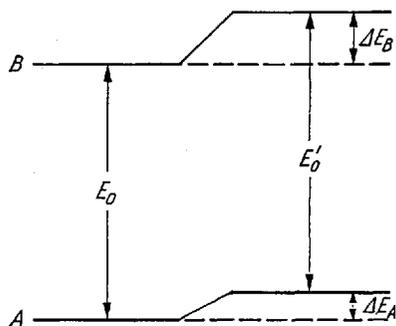


Abb. 7. Isomerieverschiebung. Energieniveaus für eine Punktladung und für einen Kern mit endlichem Volumen ($R_A \neq R_B$)

$$E'_0 = E_0 + \Delta E_B - \Delta E_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_B^2 - R_A^2) |\psi(0)|^2 \quad (20)$$

Bezeichnet man die Differenz der Radien R_B und R_A mit δR und den mittleren Radius mit R , so ergibt sich

$$E'_0 = E_0 + \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\psi(0)|^2 \quad (21)$$

Auch die Größe

$$\frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\psi(0)|^2$$

kann nicht selbst bestimmt werden. Es wird lediglich E'_0 für ein bestimmtes Paar von Strahlungsquelle und Resonanzabsorber gemessen. Sind in einem solchen Paar die Elektronenwellenfunktionen am Kernort der Atome der Strahlungsquelle und des Resonanzabsorbers verschieden, d. h. befinden sich diese Atome nicht in gleichen chemischen Bindungszuständen, so unterscheiden sich die Übergangsenergien um die Energie der sogenannten Isomerieverschiebung δ .

$$\delta = \frac{4\pi Z e^2}{5} R^2 \frac{\delta R}{R} \left[|\psi(0)|_{\text{abs}}^2 - |\psi(0)|_{\text{str}}^2 \right] \quad (22)$$

In Gl. 22 sollen $|\psi(0)|_{\text{abs}}$ die Wellenfunktion am Kernort im Resonanzabsorberatom und $|\psi(0)|_{\text{str}}$ die Wellenfunktion am Kernort des Strahlers darstellen (23, 61, 85, 91).

Befinden sich danach die fraglichen Atome in der Strahlungsquelle und im Resonanzabsorber im gleichen chemischen Bindungszustand (und an analogen Gitterplätzen) und haben ihre Kerne also die gleichen Übergangsenergien, so wird die optimale Resonanzabsorption gefunden, wenn sich Strahlungsquelle und Resonanzabsorber relativ zueinander in Ruhe befinden. Dies ist jedoch nach dem oben Gesagten nicht mehr länger der Fall, wenn die Atome in der Strahlungsquelle und im Resonanzabsorber verschiedenartig gebunden sind. Die Übergangsenergie derartiger Kerne ist etwas verschieden, und die Energie der von der Strahlungsquelle ausgehenden Gammaquanten muß verändert werden, um die Resonanzbedingung wieder zu erfüllen. Die Energieunterschiede sind, wie eingangs gesagt worden ist, sehr klein. Sie können aber trotzdem beobachtet werden, da die natürliche Breite der Resonanzlinien sehr klein ist. Das Verhältnis Γ/E_T beträgt beispielsweise im Falle von ^{57}Fe nur $3,1 \cdot 10^{-13}$. Stimmt deshalb die Energie der von der Strahlungsquelle rückstoßfrei emittierten Gammaquanten mit der Übergangsenergie der Kerne im Resonanzabsorber nicht genau überein, so sind die Resonanzbedingungen nicht mehr erfüllt. Die Energie der emittierten Gammaquanten kann aber schon durch die Anwendung des Doppler-Effektes, d. h. durch eine relative Bewegung von Strahlungsquelle und Resonanzabsorber, in ausreichendem Maße verändert werden. Wird die Strahlungsquelle auf den Resonanzabsorber zu bewegt, so wird die Energie erhöht, wird sie von ihm weg bewegt, so wird die Energie erniedrigt. Die den auftretenden Energieunterschieden entsprechenden Geschwindigkeiten sind klein und liegen meist in der Größenordnung von mm/sec bis cm/sec. Abb. 8 zeigt ein typisches Mößbauer-Spektrum. Die Größe $\delta R/R$ in den Gl. 21 und 22 kann positiv oder negativ sein, je nachdem der Radius eines Kerns im Grundzustand kleiner oder größer als im angeregten Zustand ist. Ersteres ist z. B. der Fall bei ^{197}Au -Kernen ($\delta R/R = \sim 3 \cdot 10^{-4}$) (86), letzteres bei ^{57}Fe -Kernen ($\delta R/R = -1,8 \cdot 10^{-3}$) (23);

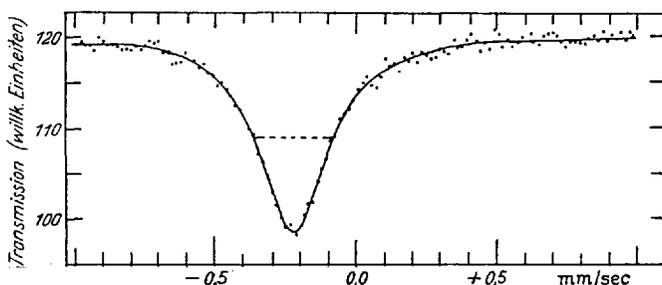


Abb. 8. Mößbauer-Spektrum von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Isomerieverschiebung $\delta = -0,229$ mm/sec bei $+25^\circ C$ (bezogen auf ^{57}Co in Pd)

$-1,4 \cdot 10^{-3}$ (89a)) und wahrscheinlich, entgegen früheren Annahmen (12), bei ^{119}Sn -Kernen (64a).

C. Der Doppler-Effekt zweiter Ordnung

Die beobachtete Verschiebung einer Resonanzlinie setzt sich aus der eigentlichen (gegebenenfalls temperaturabhängigen) Isomerieverschiebung und einer Verschiebung zusammen, die ihren Ursprung in einem relativistischen Effekt, dem sogenannten Doppler-Effekt zweiter Ordnung, hat (Temperaturverschiebung). Beschreibt man die Frequenzänderung $\Delta\nu$ der Gammaquanten durch den Doppler-Effekt in der relativistischen Form und berücksichtigt die Verkürzung der Zeit, so erhält man für den Fall, daß die Geschwindigkeiten v klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c sind

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{v}{c} \cos\theta - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2}, \quad (23)$$

wobei θ der Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Gammaquants und der Geschwindigkeit v ist. In einem Kristall schwingt nun der emittierende Kern mit einer gewissen Geschwindigkeit $v(t)$ um seine Gleichgewichtslage im Gitter. Sind diese Schwingungen periodisch und sind die Perioden viel kürzer als die Lebensdauer des angeregten Zustandes, so wird der lineare Term in Gl. 23 herausgemittelt. Dagegen bleibt der quadratische Term in der Gleichung erhalten und verursacht eine Linienverschiebung der emittierten Gammaquanten. Bezeichnet M die Masse des zerfallenden Atoms und \bar{E}_{kin} seine mittlere kinetische Energie, so findet man wegen $\frac{1}{2}M\bar{v}^2 = \bar{E}_{kin}$ für die Verschiebung der Resonanzlinie

$$\delta_{Doppler} = \frac{\bar{E}_{kin}}{Mc^2} E_r - \frac{1}{2} \frac{\bar{v}^2}{c^2} E_r \quad (24)$$

Befinden sich Strahlungsquelle und Resonanzabsorber im gleichen chemischen Bindungszustand und auf gleicher Temperatur, so ist δ_{Doppler} für beide gleich groß und kann nicht beobachtet werden. Sind die Bindungszustände der Atome in der Strahlungsquelle und im Resonanzabsorber jedoch verschieden, und ist insbesondere ihre Temperatur verschieden, so daß sie nicht die gleiche mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} haben, so wird neben der Isomerieverschiebung eine zusätzliche Linienverschiebung beobachtet.

D. Die Quadrupol-Aufspaltung

Weitere für die Chemie wertvolle Aufschlüsse liefert eine oft beobachtete Aufspaltung einer Resonanzlinie. Sie kommt zustande durch die Wechselwirkung eines Kerns, der ein Quadrupolmoment (29) besitzt, mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort.

Hat ein Atomkern z.B. in einem bestimmten Zustand einen Drehimpuls von $I \cdot h/2\pi$, wobei I , die sogenannte Kernspinzahl, eine ungerade halbe Zahl bedeutet, so ist das entsprechende Energieniveau in einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld $(I + 1/2)$ -fach entartet. Ist das elektrische Feld jedoch nicht kugelsymmetrisch, sondern ist am Kernort ein elektrischer Feldgradient vorhanden, so tritt eine Aufspaltung des Niveaus ein. Der Feldgradient kann durch die drei Komponenten $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ und $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ (oft abgekürzt V_{xx} , V_{yy} und V_{zz}) charakterisiert werden, die jedoch nicht unabhängig sind. Gewöhnlich wird er deshalb durch zwei unabhängige Komponenten ausgedrückt, und zwar durch $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = e \cdot q$ und den Asymmetrieparameter

$$\eta = \frac{\partial^2 V / \partial y^2 - \partial^2 V / \partial x^2}{\partial^2 V / \partial z^2} \quad (25)$$

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators, der die Wechselwirkung zwischen einem Kernquadrupolmoment Q und dem elektrischen Feldgradienten beschreibt, sind durch Gl. 26 gegeben.

$$\Delta E_Q = e^2 q Q \frac{[3m_I^2 - I(I + 1)]}{4I(2I - 1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (26)$$

m_I bedeutet in Gl. 26 die magnetischen Quantenzahlen, die die Werte I , $I-1$, $I-2$, ... $-I$ annehmen können. Da m_I nur im Quadrat in Gl. 26 eingeht, sind die Zustände mit $+m_I$ und $-m_I$ entartet (vgl. Abb. 9).

Befindet sich der Kern in einem axial-symmetrischen elektrischen Feld, so sind $\partial^2 V / \partial x^2$ und $\partial^2 V / \partial y^2$ gleich groß. Da η jetzt gleich null ist,

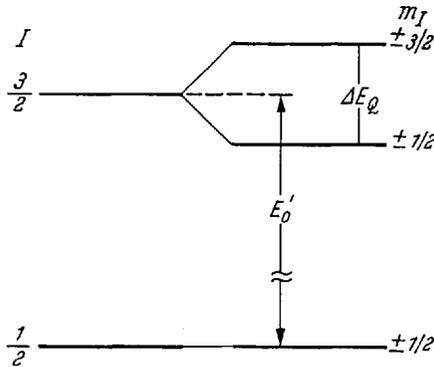


Abb. 9. Quadrupolaufspaltung. Energieniveauschema für einen Kern ($I_{\text{Grund}} = 1/2$; $I_{\text{angeregt}} = 3/2$) in Gegenwart eines elektrischen Feldgradienten

vereinfacht sich Gl. 26 für diesen häufig vorkommenden Fall zu Gl. 27. Einige der für die Mößbauer-Spektroskopie interessantesten Kerne haben im Grundzustand die Kernspinzahl $I = 1/2$ und im angeregten Zustand die Kernspinzahl $I = 3/2$. Für den Grundzustand ist ΔE_Q nach

$$\Delta E_Q = e^2 q Q \frac{[3m_I^2 - I(I + 1)]}{4I(2I - 1)} \quad (27)$$

Gl. 27 gleich null. Die angeregten Zustände mit $I = 3/2$ sind dagegen in zwei Unterniveaus aufgespalten, die durch die magnetischen Quantenzahlen $m = \pm 3/2$ und $m = \pm 1/2$ gekennzeichnet sind. Der Unterschied zwischen den zwei Eigenwerten der Hamilton-Operatoren, die die Quadrupolwechselwirkung beschreiben, ist dann durch Gl. 28 gegeben.

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (28)$$

Im Spektrum tritt danach ein Dublett auf, wobei eine Linie dem Übergang $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ (σ -Übergang) und die andere dem Übergang $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$ (π -Übergang) entspricht. Dieser Fall ist in Abb. 9 graphisch dargestellt. Abb. 10 zeigt das Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das eine charakteristische Quadrupolaufspaltung aufweist.

Die Symmetrie des elektrischen Feldes am Kernort wird im wesentlichen durch die Symmetrie der Elektronenverteilung bestimmt, die ihrerseits von der Besetzung der Orbitale des betreffenden Atoms und von der Natur und der Anordnung seiner Bindungspartner abhängt.

Die Abwesenheit eines elektrischen Feldgradienten am Kernort erfordert im allgemeinen, daß bezüglich der Elektronenverteilung mindestens zwei senkrecht aufeinander stehende Symmetrieachsen mit der

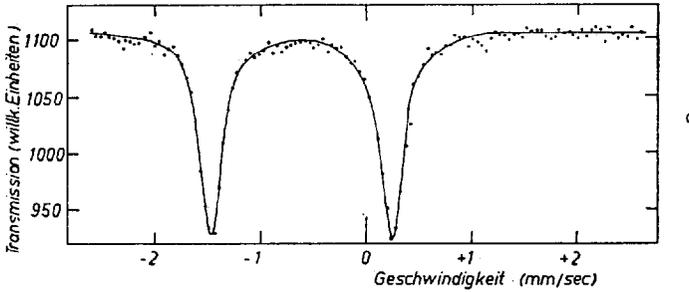


Abb. 10. Mößbauer-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\Delta E_Q = 1,73$ mm/sec bei -130°C (Strahlungsquelle ^{57}Co in Pt)

Zähligkeit ≥ 3 vorhanden sind. Entsprechendes gilt für die Anordnung der Liganden, deren Ladungen gewöhnlich einen erheblichen Einfluß auf die Elektronen-Wellenfunktionen des betrachteten Atoms haben. Auch bei abgeschlossenen oder halbabgeschlossenen Elektronenschalen, die an und für sich eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung zur Folge haben, führt deshalb eine Ligandenanordnung mit niedriger Symmetrie zu einer Aufspaltung der Resonanzlinie. Führt andererseits schon eine unvollständige Besetzung der Orbitale zu einem elektrischen Feldgradienten, so wird dieser durch den äußeren Einfluß noch verstärkt (vgl. hierzu die Beispiele in Abschnitt III, A, 3).

E. Die magnetische Aufspaltung

In einem Magnetfeld werden die entarteten Zustände eines Kerns mit einem endlichen magnetischen Moment in $(2I + 1)$ äquidistante Zeeman-Niveaus aufgespalten, wenn I die Kernspinzahl bedeutet. Der Abstand der Niveaus ist gegeben durch

$$E = g \cdot \mu_K \cdot H, \tag{29}$$

wenn μ_K das Kernmagneton, das dem Bohrschen Magneton beim Elektron entspricht, und g den Kern- g -Faktor darstellen.

Tabelle 5. Kernspins für einige Mößbauer-Kerne

Isotop	I_{grund}	I_{angereg}
^{57}Fe	$1/2$	$3/2$
^{119}Sn	$1/2$	$3/2$
^{166}Er	0	2
^{197}Au	$3/2$	$1/2$

Ist der in Abschn. II, D definierte Asymmetrieparameter des elektrischen Feldes η gleich null und ist das magnetische Feld parallel zur z-Achse gerichtet, so erhält man z.B. für den ^{57}Fe -Kern ($I_{\text{grund}} = 1/2$, $I_{\text{angeregt}} = 3/2$) das in Abb. 11 gezeigte Energieniveau-Diagramm. Beachtet man noch die Auswahlregel, daß nur solche Übergänge zwischen den Niveaus des angeregten Zustandes und des Grundzustandes möglich sind, bei denen die Differenz zwischen den magnetischen Quantenzahlen

$$\Delta m = + 1,0 \text{ oder } -1$$

ist, so ergeben sich die in Abb. 11 eingezeichneten sechs Übergänge, die im Mößbauer-Spektrum vom metallischen Eisen (Abb. 12) zu sechs Resonanzlinien führen. Das magnetische Feld kann entweder von außen angelegt werden oder aber, wie z.B. in metallischem Eisen und in zahlreichen paramagnetischen Materialien eine unterhalb des Curiepunktes der

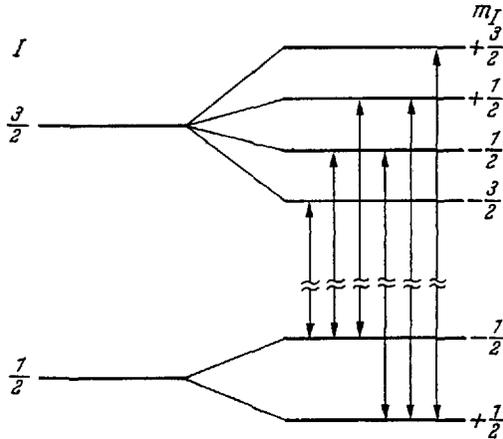


Abb. 11. Magnetische Aufspaltung. Energieniveauschema für einen Kern ($I_{\text{grund}} = 1/2$; $I_{\text{angeregt}} = 3/2$) in Gegenwart eines magnetischen Feldes

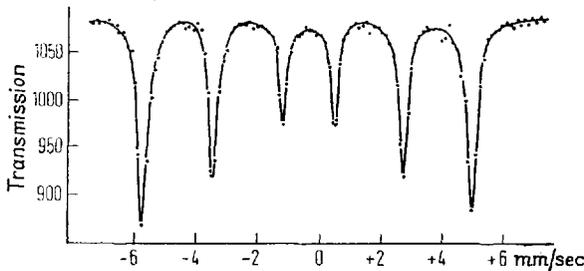


Abb. 12. Mößbauer-Spektrum von metallischem Eisen (Strahlungsquelle ^{57}Co in Pt)

Substanz innewohnende Eigenschaft sein. Die Intensitäten der Resonanzlinien verhalten sich in polykristallinem Eisen oder Eisenkomplexen, die keine Quadrupolaufspaltung aufweisen, wie $3:2:1:1:2:3$, d.i. $\frac{3}{4}(\cos^2\theta + 1) : \sin^2\theta : \frac{1}{4}(\cos^2\theta + 1) : \frac{1}{4}(\cos^2\theta + 1) : \sin^2\theta : \frac{3}{4}(\cos^2\theta + 1)$. Die Durchschnittswerte von $\sin^2\theta$ und $\cos^2\theta$ sind $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}$. Ist der betreffende Kern dagegen orientiert, so verhalten sich die relativen Intensitäten wie $3:\beta:1:1:\beta:3$, wobei $\beta = 4/(1 + \cot^2\theta)$ und $0 \leq \beta \leq 4$ ist.

Ist neben der magnetischen Wechselwirkung noch eine elektrische Quadrupolwechselwirkung vorhanden, so tritt ebenfalls eine Aufspaltung in sechs Resonanzlinien ein, deren Abstände jetzt jedoch von den Größen der Felder abhängig ist. Die Aufspaltung des Spektrums von ^{57}Fe -Kernen für verschiedene Verhältnisse der Gradienten von magnetischem und elektrischem Feld geht aus einem von *Duncan* und *Golding* (24) entwickelten Diagramm hervor, das in Abb.13 gezeigt ist (vgl. hierzu (28, 30, 31)).

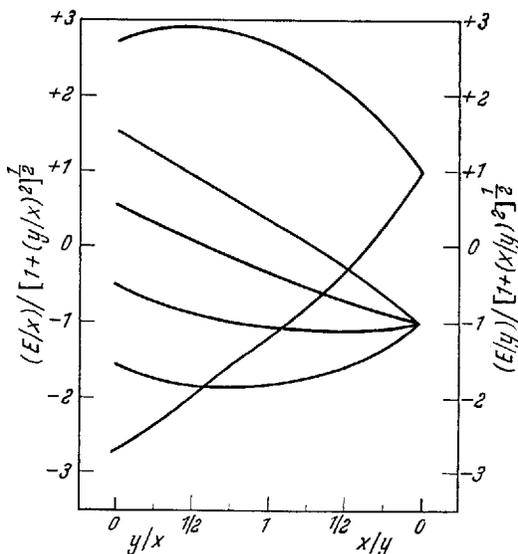


Abb. 13. Aufspaltung des mehrkomponentigen Spektrums für den ^{57}Fe -Kern bei verschiedenen Verhältnissen des magnetischen und elektrischen Feldgradienten: $x = \gamma_{\text{grund}} \cdot \hbar H/2$; $y = 3e^2qQ/4I(2I-1)$; $\gamma_{\text{angeregt}}/\gamma_{\text{grund}} = -0,572$ [γ_{grund} , γ_{angeregt} = gyromagnetische Verhältnisse des Kerns im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand] [nach *Duncan* und *Golding* (24)]

F. Linienasymmetrie

In manchen Fällen wird beobachtet, daß das Spektrum einer Substanz, das infolge von Quadrupolwechselwirkungen oder infolge von magnetischer Aufspaltung aus mehreren Komponenten besteht, nicht symmetrisch ist.

Hat man ein aus einem Dublett bestehendes Spektrum vorliegen, so können die verschiedenen Intensitäten der Komponenten auf zwei Effekte zurückzuführen sein. Zunächst kann die untersuchte Substanz kristallographisch orientiert sein, d. h. die Kristallachsen der Partikel des untersuchten Stoffes sind bezüglich der Achse von Strahlungsquelle und Detektor nicht statistisch-zufällig verteilt. Dieser Effekt wurde zuerst von *Kalvius et al.* (53) im Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet, das eingefroren und auf 78°K abgekühlt worden war. Eine Orientierung kann aber in manchen Fällen auch bei feinkristallinen Pulvern auftreten.

Die unterschiedlichen Intensitäten der beiden Resonanzlinien sind auf die Winkelabhängigkeit der Linienintensität zurückzuführen, die für $m_I = 0$ und $m_I = 1$ verschieden ist. Diese Winkelabhängigkeiten sind für den Übergang

$$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2 \text{ durch Gl. (30) } I(\theta) = 3/2(1 + \cos^2\theta) \cdot f' \quad (30)$$

und für den Übergang

$$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2 \text{ durch Gl. (31) } I(\theta) = (1 + 3/2 \sin^2\theta) \cdot f' \quad (31)$$

gegeben, wobei θ den Winkel zwischen der Symmetrieachse und der optischen Achse des Experiments darstellt.

Es wurde von *Wertheim* (92, 93) darauf hingewiesen, daß die Intensität einer einzelnen Komponente bei keinem möglichen Winkel null wird, daß der größte Intensitätsunterschied zwischen den beiden Linien auftritt, wenn die Symmetrieachse parallel zur optischen Achse liegt, und daß $\int_0^{2\pi} I(\theta) d \cos \theta$ für die beiden Linien gleich groß ist⁵. Letzteres hat zur Folge, daß in einem feinkristallinen Pulver, in dem die Kristallite nicht bevorzugt geordnet sind, die beiden Komponenten eines Dubletts die gleiche Intensität aufweisen, Tatsächlich besteht das Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, das sehr rasch abgeschreckt worden ist, aus zwei symmetrischen Linien (53). Ebenso beobachtet man in Lösungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in einem organischen Lösungsmittel ein symmetrisches Spektrum (30).

Eine zweite mögliche Ursache für eine Linienasymmetrie in einem durch Quadrupolwechselwirkung beeinflussten Resonanzspektrum ist eine Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der Emission oder Absorption eines Gammaquants bei einem rückstoßfreien Übergang. Dieser Effekt tritt auch auf, wenn die Kristallachsen im Resonanzabsorber nicht orientiert sind. Die Wahrscheinlichkeit eines rückstoßfreien Überganges hängt mit dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude $\langle x^2 \rangle$ zusammen. Es gilt $\langle x^2 \rangle \approx \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle$, wenn $\langle x_1 \rangle$ und $\langle x_2 \rangle$ die Schwingungsamplituden des Kerns im Molekül bzw. des Moleküls im Kristall sind.

⁵ Wenn der rückstoßfreie Teil isotrop ist und die Linienbreiten der Komponenten nicht von magnetischen Wechselwirkungen beeinflusst werden (35).

Da $\langle x^2 \rangle$ von der Stärke der chemischen Bindung in einer gegebenen Richtung abhängt, gibt es eine Winkelabhängigkeit von f (Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission) oder f' (Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Absorption) und daher der zwei Funktionen $I(\theta)$. Bei stark asymmetrischen Bindungsverhältnissen, d. h. wenn etwa die Liganden in *einer* Richtung starke π -Bindungen ausbilden, oder wenn große Unterschiede in den Donor- bzw. Acceptoreigenschaften verschiedener Liganden bestehen, kann die Linienasymmetrie stark betont sein. Solche Asymmetrien sind in Organozinn-Verbindungen (15, 38, 39) und in einer Reihe von Eisencarbonyl-Derivaten (49) beobachtet worden, die sowohl π - wie auch σ -gebundene Liganden enthalten, wie z. B. $C_8H_8Fe(CO)_3$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2(CH_2)_4$.

G. Apparatur

Die zu untersuchende Substanz wird gewöhnlich als Resonanzabsorber verwendet, dessen Transmission als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Resonanzabsorber und Strahlungsquelle gemessen wird.

Die Erzeugung der Dopplerbewegung der Strahlungsquelle kann entweder auf rein mechanischer Grundlage erfolgen, wobei Antriebe beschrieben sind, die mit konstanten Geschwindigkeiten arbeiten und solche, die die Geschwindigkeiten sägezahnartig variieren (54, 32), oder es wird ein elektrodynamischer Antrieb verwendet. Im folgenden ist die zuerst von Ruby et al. (82) angewandte Methode skizziert, die heute immer weitere Verbreitung findet. Abb. 14 zeigt das Blockschaltbild der in Heidelberg benützten, nach dieser Methode arbeitenden Meßanordnung (28, 55, 57, 63). Dabei wird die Strahlungsquelle auf der Membran eines Lautsprechers befestigt. Ihre Bewegung erfolgt durch die akustische Kopplung mit einem zweiten Lautsprecher, der durch einen Frequenzgenerator angeregt wird. In der Schwingspule des Meßlautsprechers, der die Quelle trägt, wird eine Spannung induziert, die der Geschwindigkeit der Schwingspule und damit der Strahlungsquelle proportional ist.

Die Gammaquanten, die von der Strahlungsquelle ausgehen, werden hinter dem Absorber in einem 1 mm dicken NaJ(Tl)-Kristall mit abgeschlossenem Photomultiplier registriert. Aus dem verstärkten Impulsspektrum werden in einem Differentialdiskriminator die zu der resonanten Strahlung gehörenden Impulse aussortiert. Das Spektrum wird zugleich noch in einem zweiten Differentialdiskriminator analysiert, der auf einen anderen Teil des Gammasppektrums mit höherer Energie eingestellt ist. Die Ausgangsimpulse beider Differentialdiskriminatoren werden nun im Modulator mit der von der Schwingspule des Meßlautsprechers kommenden, verstärkten Spannung moduliert, so daß ihre Amplitude eine

lineare Funktion der augenblicklichen Geschwindigkeit wird. Sie werden dann in einem Vielkanal-Analysator gespeichert.

Wegen des sinusförmigen Antriebs ist die Zählrate bei großen Geschwindigkeiten der Quelle höher als bei kleinen Geschwindigkeiten, so daß die Verteilung der Zählraten im Analysator U-förmig ist. Um das

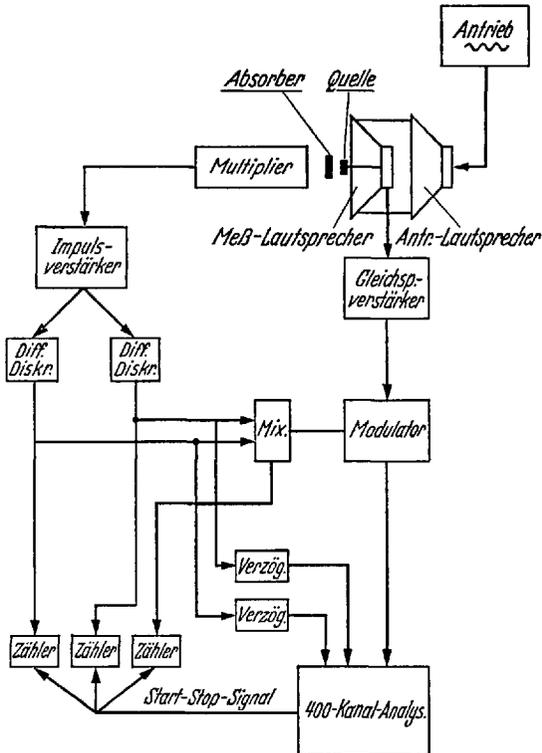


Abb. 14. Blockschaltbild eines Mößbauer-Spektrometers

Spektrum zu normieren, werden die Impulse der resonanten Strahlung in der einen Gedächtnishälfte des Analysators gespeichert, während die andere Hälfte die Impulse einer nichtresonanten Strahlung speichert. Durch Division der Impulszahlen entsprechender Kanäle erhält man schließlich das normierte Mößbauer-Spektrum der untersuchten Substanz.

III. Anwendungen des Mößbauer-Effektes auf chemische Probleme

A. Eisen

1. Strahlungsquelle

Als Strahlungsquelle wird für die Untersuchung von Eisen, Eisenlegierungen und Eisenverbindungen ^{57}Co verwendet, das nach dem in Abb. 15 gezeigten Schema zerfällt. Die ^{57}Co -Atome sind in ein Kristallgitter, wie etwa Platin oder Palladium, eingebaut. Die Herstellung der Strahlungsquelle kann durch elektrolytische Abscheidung des radioaktiven

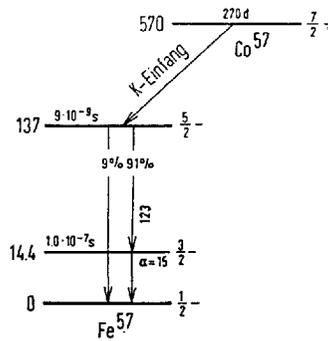


Abb. 15. Zerfallsschema von ^{57}Co -Kernen

Kobalts auf einer Platin- oder Palladiumfolie erfolgen. Beim anschließenden mehrstündigen Erhitzen der belegten Folie auf 900–1000 °C diffundieren die Kobaltatome in das Wirtsgitter hinein. Neben Co in Platin und Palladium sind anfänglich viele andere Strahlungsquellen benutzt worden, wie z. B. ^{57}Co in Chrom, Kupfer, rostfreiem Stahl, usw. Platin und Palladium haben jedoch den Vorteil, daß die Emissionslinie sehr schmal ist und der natürlichen Linienbreite nahekommt. Die Verwendung verschiedener Strahlungsquellen hatte zur Folge, daß die in der Literatur verzeichneten Isomerieverschiebungen von Eisenverbindungen sich bis heute jeweils auf die vorgegebene Strahlungsquelle beziehen, so daß ein direkter Vergleich der Werte oft sehr erschwert wird. Einige relative Verschiebungen verschiedener Strahlungsquellen sind tabelliert (37). Eine weitere Schwierigkeit tritt beim Vergleich von Literaturwerten dadurch auf, daß auch nominell gleiche Strahlungsquellen, bei denen ^{57}Co in das gleiche Metall oder in die gleiche Metallegierung eingebaut ist, verschiedene Isomerieverschiebungen ergeben, da diese, wenn auch in geringem Maße, von der Geschichte der Quelle, d. h. ihrer Herstellungsart,

ihrem Alter, usw. abhängen. Es ist deshalb von *Wertheim* und *Herber* vorgeschlagen worden, die Isomerieverschiebungen in der Eisenspektroskopie auf Natriumnitrosylprussiat, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zu beziehen, das mit großem Reinheitsgrad erhalten werden kann, stabil ist, eine kleine Linienbreite und einen großen f' -Wert besitzt.

2. Isomerieverschiebung

Bei Verbindungen, die hauptsächlich ionisch gebaut sind, gibt die Isomerieverschiebung direkte Auskunft über die Oxydationszahl des Eisens. Die Isomerieverschiebungen von Verbindungen, in denen Eisen die Oxydationszahlen +2, +3 und +6 aufweist, fallen in ganz charakteristische Bereiche. Sie sind, bezogen auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, für die Temperatur von -120°C in Abb. 16 graphisch dargestellt. Die Verschiebung der Resonanzlinie nach niedrigeren oder negativen

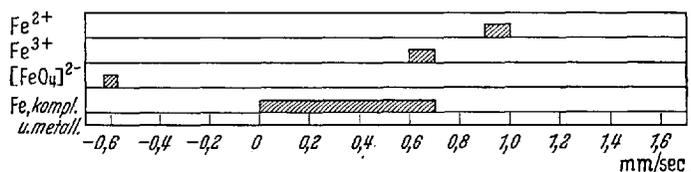


Abb. 16. Charakteristische Bereiche der Isomerieverschiebungen für Eisenverbindungen, bezogen auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei -120°C

Geschwindigkeiten mit zunehmender Oxydationszahl ist eine Folge der zunehmenden s -Elektronendichte am Eisenkern, die wiederum auf die abnehmende Abschirmung der s -Elektronen durch die $3d$ -Elektronen zurückzuführen ist. Der Einfluß der s -Elektronendichte und der Abschirmung auf die Isomerieverschiebung ist schematisch in Abb. 17 gezeigt.

Komplexverbindungen des Eisens, in denen die Bindungen zwischen dem zentralen Eisenatom und den Liganden hauptsächlich kovalent sind, haben unabhängig von der formalen Oxydationszahl des Eisens vergleichbar große Isomerieverschiebungen. Bezogen auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fallen sie in einen Bereich von etwa 0,0 bis 0,7 mm/sec (bei -120°). Den gleichen Bereich umfassen die Verschiebungen von metallischem Eisen und Eisenlegierungen. Der Befund, daß die beiden Verbindungsgruppen ähnliche Isomerieverschiebungen aufweisen, ist auf Grund des Elektroneutralitätsprinzips von *Pauling* zu erwarten, nach dem das zentrale Metallatom in allen stabilen Metallkomplexen nie eine Ladung haben soll, die größer als ± 1 ist. Die Oxydationszahl des Eisens in Kom-

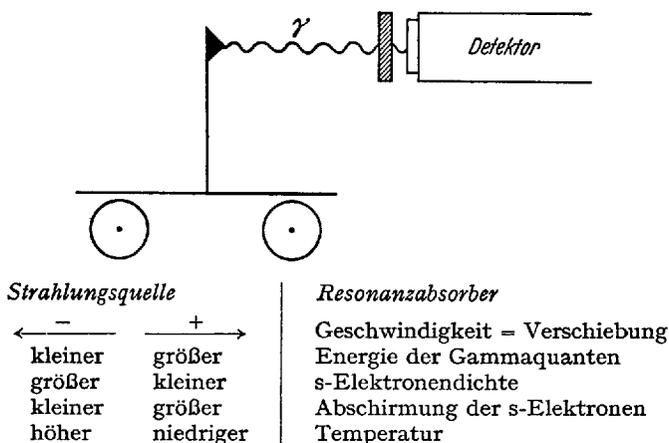


Abb. 17. Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Isomerieverschiebungsdaten und ihrer Ursache

plexverbindungen ergibt sich aus der Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinien und ihrer Temperaturabhängigkeit (vgl. Abschn. III, A, 3).

Die Bestimmung des Oxydationszustandes des Eisens in homogenen Verbindungen ist in vielen Fällen ohne weiteres mit klassischen Methoden möglich. Sie kann jedoch bei weniger gut definierten Materialien, wie z. B. biologischen Substanzen, sehr schwierig werden. Andererseits mag die Kenntnis der Oxydationsstufe gerade hier sehr wichtig sein, da der Wechsel zwischen zwei Oxydationsstufen vielfach für die besondere biologische Wirkung verantwortlich ist (vgl. Abschn. III, A, 4). Weiter kann die Mößbauer-Spektroskopie bei der Untersuchung komplexer Mineralien interessant sein, die Eisen in verschiedenen Oxydationsstufen nebeneinander enthalten. Die Ergebnisse von Untersuchungen an Eisensilikaten zeigten, daß dieses Problem zufriedenstellend gelöst werden kann (25, 34, 77). Die Methode erlaubt weiter die quantitative Bestimmung des Verhältnisses Eisen(II)/Eisen(III) in solchen Materialien.

In Organo-Eisenverbindungen kann die Isomerieverschiebung als Summe partieller Isomerieverschiebungen behandelt werden, die den einzelnen Liganden zukommen (26). Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß cis-trans-Isomere die gleiche Isomerieverschiebung aufweisen (48). In zahlreichen Fällen wurde bei Organo-Eisenverbindungen eine ungleiche Intensität der beiden Komponenten eines durch Quadrupolaufspaltung verursachten Dubletts beobachtet, die auf die Anisotropie der rückstoßfreien Strahlung relativ zu den kristallographischen Achsen der einzelnen Kristallite zurückzuführen ist, wie sie in Abschn. II, F beschrieben ist (26).

Da die d-Elektronen die s-Elektronen abschirmen und dadurch einen Einfluß auf die s-Elektronendichte am Kernort ausüben, liefert die Isomerieverschiebung in manchen Fällen Informationen über Bindungszustände, an denen d-Elektronen teilhaben. So hängt z. B. die Isomerieverschiebung bei den Prussiaten, d. h. den Derivaten des Hexacyanoferrats, in denen eine Cyanogruppe durch einen anderen Liganden ersetzt ist, hauptsächlich von der π -Bindungsstärke des einzelnen Liganden ab. Mit zunehmender π -Bindungsstärke wird die d-Elektronendichte nach dem in Abb. 18 dargestellten Bindungsschema geringer. Als Folge davon nimmt die d-Elektronendichte am Eisen und also die Abschirmung

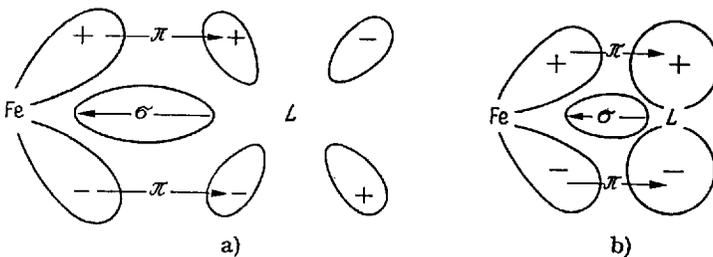


Abb. 18. Graphische Darstellung der σ - und π -Bindungen zwischen Eisen und einem Liganden, a) $d_{\pi}-\Delta_{\pi}$, b) $d_{\pi}-p_{\pi}$

der s-Elektronen ab. Dies bewirkt nach Abb. 17 eine Verschiebung der Resonanzlinie nach negativen Geschwindigkeiten, wie sie z. B. in der folgenden Reihe beobachtet worden ist (22, 27, 30):

	Isomerie- verschiebung	π -Bindungs- stärke
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	↓	↓
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	↓	↓
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$	↓	↓
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	↓	↓
$\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$	↓	↓
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$	↓	↓
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	↓	↓
	negativer	

In Nitrito- und Amminprussiat können keine π -Bindungen zwischen dem zentralen Eisenatom und den Stickstoffatomen der Liganden mehr ausgebildet werden, da der Stickstoff für diesen Zweck keine Orbitale mehr zur Verfügung hat. Dementsprechend sind die Isomerieverschiebungen dieser Verbindungen gleich groß. Sie sollten gleichzeitig die positivsten in der Reihe sein, wenn man annimmt, daß die Cyanogruppen in allen Prussiaten die gleiche π -Bindungsstärke aufweisen. Ähnlich groß wie die Verschiebung der letztgenannten Prussiate ist auch der δ -Wert von

Natrium-triphenylarsinoprussiat. Hier scheint die verschiedene Größe der ihrer Symmetrie nach für eine π -Bindung in Frage kommenden Orbitale eine solche zu verhindern. Die gemachten Annahmen über die π -Bindungsstärken setzen natürlich voraus, daß die σ -Bindungen der sechsten Liganden in allen Prussiaten in gleichem Maße zur Isomerieverschiebung beitragen. Diese Voraussetzung ist wahrscheinlich nicht vollkommen erfüllt; andererseits beeinträchtigt sie auch nicht die nützlichen qualitativen Schlüsse bezüglich der π -Bindungsstärke der verschiedenen Liganden.

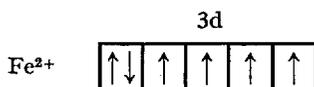
In einer Anzahl von Fällen erlaubt die Isomerieverschiebung die Frage zu entscheiden, welche Hybridisierung ein Eisenatom für die Ausbildung des σ -Bindungssystems benützt. In Kaliumferrat(VI), K_2FeO_4 , in dem Eisen die Oxydationszahl +6 hat, wären die 3d-Orbitale des Eisens nur durch zwei Elektronen besetzt, wenn das $[FeO_4]^-$ vollkommen ionisch gebaut wäre. Dies müßte zu einer sehr geringen Abschirmung der s-Elektronen und damit zu einer starken Verschiebung nach negativen Geschwindigkeiten führen. In Wirklichkeit wird jedoch eine Isomerieverschiebung von $-0,6$ mm/sec (bezogen auf $Na_2[Fe(CN)_5NO]$) beobachtet. Diese Verschiebung spricht dafür, daß die d-Elektronendichte tatsächlich beträchtlich größer ist, und zwar sowohl nach einem Diagramm von *Walker, Wertheim* und *Jaccarino* (91), in dem die gesamte s-Elektronendichte des Eisenatoms für verschiedene d-Elektronenkonfigurationen mit der Isomerieverschiebung in Beziehung gesetzt ist, wie auch nach dem von *Danon* (22) vorgeschlagenen korrigierten Diagramm. Danach scheint von den beiden, bei tetraedrischer Bindungsanordnung möglichen Konfigurationen sp^3 und d^3s die letztere für das $[FeO_4]^-$ in Frage zu kommen (30, 31, 95). Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Resonanzlinie nicht aufgespalten ist, wie es für eine sp^3 -Konfiguration zu erwarten wäre (die im Kristallfeld aufgespaltenen d-Elektronenterme sollten in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenem Maße besetzt sein).

Die beobachteten Linienverschiebungen sind temperaturabhängig. Sie setzen sich aus der Isomerieverschiebung und der Temperaturverschiebung (vgl. Abschn. II, C) zusammen. Die letztere ist der inneren Energie des Kristalls (52, 78) und ihre Änderung mit der Temperatur der spezifischen Wärme proportional. Um die Werte von δ bezüglich der Isomerieverschiebung bei verschiedenen Substanzen zu vergleichen, geht man zweckmäßigerweise zu tiefen Temperaturen, wo der ohnehin kleine Anteil der Temperaturverschiebung am kleinsten ist. Eine Aussage über die Temperaturverschiebung ergibt sich aus $\frac{\partial \delta}{\partial T}$, wenn die Isomerieverschiebung nicht von der Temperatur abhängt. Eine, wenn auch geringe, Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung ist jedoch zu erwarten, wenn stark temperaturabhängige innere Felder vorhanden sind, die die Elektronenverteilung beeinflussen, bzw. deren starke Änderung an-

zeigen. Die Anteile der Temperaturverschiebung an der gesamten Linienverschiebung liegen bei Komplexverbindungen des Eisens zwischen 0,03 und 0,04 (mm/sec)/100°, bei Eisensalzen in einem Bereich von 0,05 bis 0,06 (mm/sec)/100°.

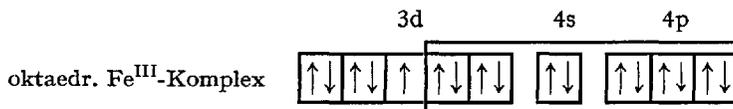
3. Quadrupolaufspaltung

Die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments der Eisenkerne im angeregten Zustand mit einem elektrischen Feldgradienten in der Elektronenhülle vermag eine Reihe für die Chemie interessanter Aussagen zu machen. Im freien Fe³⁺-Ion ist die Ladungsverteilung der Elektronen kugelsymmetrisch und man beobachtet deswegen nur eine einzelne Resonanzlinie. In einem Kristallfeld ist die Entartung der 3d-Orbitale jedoch aufgehoben, es entsteht ein elektrischer Feldgradient, und es wird eine Aufspaltung der Resonanzlinie in zwei Komponenten beobachtet. Während die Aufspaltungen bei Fe³⁺-Salzen im allgemeinen verhältnismäßig klein sind und meist 0,6 mm/sec nicht überschreiten, zeigen Fe²⁺-Salze sehr große Aufspaltungen (etwa 1,7–3,6 mm/sec). Sie sind auf das über die Halbschale hinaus vorhandene einzelne Elektron



zurückzuführen, das die im Kristallfeld aufgespaltenen Elektronenterme in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenem Maße besetzt.

In Komplexverbindungen, in denen Eisen die Oxydationszahlen +2 und 0 hat, tritt bei genügend hoher Symmetrie der Ligandenanordnung (oktaedrisch oder tetraedrisch) keine Aufspaltung der Resonanzlinie auf. Während in Komplexverbindungen mit Eisen der Oxydationszahl +2 oder 0 alle 3d-Orbitale besetzt sind, fehlt in Komplexverbindungen mit Eisen der Oxydationszahl +3 ein Elektron in den 3d-Orbitalen:



Es liegen jetzt Verhältnisse vor, die denen des Fe²⁺-Ions vergleichbar sind. Dem dort über die Halbschale hinaus vorhandenen Elektron entspricht hier ein Elektronenloch. Komplexverbindungen mit Eisen der Oxydationszahl +3 zeigen deshalb auch bei hoher Symmetrie der Ligandenanordnung schon eine Quadrupolaufspaltung. So hat z. B. K₃[Fe(CN)₆] eine Quadrupolaufspaltung von 0,37 mm/sec bei -130°C. Das „Elektronenloch“ besetzt die im Kristallfeld aufgespaltenen Elektronenterme in

Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedener Weise und verursacht dadurch eine Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie. Mit zunehmender Temperatur wird die Besetzung gleichmäßiger und der Feldgradient kleiner. Bei sehr hohen Temperaturen sollte die Quadrupolaufspaltung schließlich ganz verschwinden, wengleich dieser Fall wegen der thermischen Instabilität der Verbindungen meist nicht beobachtet werden kann.

Große Quadrupolaufspaltungen beobachtet man in Eisen(II)-Komplexverbindungen, wenn das zentrale Eisenatom von verschiedenen Liganden umgeben ist. Dies ist beispielsweise bei den Prussiaten der Fall. Allerdings muß hier bemerkt werden, daß auch chemisch verschiedenartige Liganden manchmal einen äquivalenten Effekt auf die Elektronenschale des Eisenatoms ausüben und nicht unbedingt einen Feldgradienten verursachen müssen. Ein Beispiel hierfür bietet Hämoglobin, das mit CO beladen ist, d. h. ein Eisenatom, bei dem vier der oktaedrisch angeordneten Koordinationsstellen durch die Stickstoffatome des Porphyrinsystems besetzt sind, die fünfte vom Globinrest eingenommen wird und die sechste zur Bindung des CO-Moleküls dient. Das Mößbauer-Spektrum von CO-Hämoglobin zeigt trotz der verschiedenen Liganden nur eine einzelne Resonanzlinie. Im Gegensatz dazu besteht das Spektrum von Hämoglobin, das mit anderen Gasen wie zum Beispiel O_2 beladen ist, aus einem stark aufgespaltenen Dublett.

In Eisenverbindungen, die hauptsächlich kovalent gebaut sind, erlaubt die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung eine Aussage über den Oxydationszustand des Eisens. Oktaedrische Eisen(II)-Komplexverbindungen zeigen keine Aufspaltung der Resonanzlinie, wenn die sechs Liganden gleich oder bezüglich ihres Einflusses auf das elektrische Feld des Zentralatoms äquivalent sind. Ist die Resonanzlinie aber wegen der Verschiedenartigkeit der Liganden aufgespalten, so ist diese Aufspaltung praktisch temperaturunabhängig. Andererseits hängt die Quadrupolaufspaltung von Eisen(III)-Komplexverbindungen aus den oben angeführten Gründen sehr stark von der Temperatur ab.

In vielen Fällen dienen die aus der Größe der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung gezogenen Schlüsse zur Lösung von Struktur- (1, 2, 17, 20, 21, 28, 30, 31, 50) und Bindungsproblemen (2, 19, 44, 51, 79, 89a, 95, 96).

4. Biochemische Probleme

In diesem Abschnitt soll auf den Wert der Mößbauer-Spektroskopie für die Lösung biochemischer Fragen hingewiesen werden, obwohl die Zahl der Untersuchungen auf diesem Feld noch verhältnismäßig klein ist.

Systeme, die Eisen in irgendeiner Form enthalten, sind in der Biochemie von besonderem Interesse. Lange Zeit waren Häm und seine Verwandten die einzigen bekannten eisenhaltigen Systeme in der Biochemie. Untersuchungen von *Beinert*, *Sands* und anderen (9, 83) führten vor einigen Jahren aber zur Entdeckung von Proteinen, die ebenfalls Eisen enthalten. Ein solches Protein wurde beispielsweise in den Mitochondrien von Rinderherz gefunden. Ähnlich enthalten viele Enzyme, die im lebenden Organismus wichtige Katalysatoren darstellen, Eisen.

Da bei der Mößbauer-Spektroskopie das untersuchte Material nicht verändert wird, ist es denkbar, daß Übergangszustände des Eisens in derartigen Systemen erkannt werden können. In vielen Fällen sind Enzyme Teile eines größeren und komplexeren Gebildes, so daß es von Bedeutung sein kann, Enzymsysteme als Ganzes in den Mitochondrien zu untersuchen.

Obwohl der Eisengehalt in biochemischem Material sehr klein ist, sind doch eine Reihe von Untersuchungen an Systemen mit dem natürlichen Eisen-57-Gehalt unternommen worden. Vorteilhafter ist jedoch eine Anreicherung von ^{57}Fe . Dies ist mit Erfolg bei Ferredoxin gelungen, einem elektronentransportierenden Protein, das sieben nicht-hämartig gebundene Eisenatome enthält, und das ein Molekulargewicht von ca. 6000 aufweist. In ihm konnte ^{57}Fe durch Austauschprozesse auf 80 % angereichert werden (10). In einem anderen eisenhaltigen Protein, das von *azotobacter vinelandii* produziert wird, konnte dadurch eine Anreicherung von ^{57}Fe erreicht werden, daß das Bakterium in einem Medium kultiviert wurde, das $^{57}\text{FeCl}_2$ an Stelle von natürlichem FeCl_2 enthielt. In diesem Falle gelang es, ^{57}Fe auf etwa 70 % anzureichern (84). Bei derartigen Konzentrationen von ^{57}Fe sind Untersuchungen in vielen Fällen trotz des geringen Eisengehaltes der biochemischen Substanzen möglich.

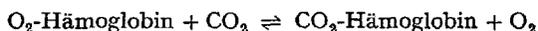
Nach einer persönlichen Mitteilung von *H. Beinert* enthalten etwa die folgenden Mengen des biochemischen Materials 1 Grammatom, d. h. 57 g Eisen, wenn das Eisen vollkommen durch ^{57}Fe ersetzt wird:

- 12000 g Cytochrom
- 1000–6000 g Ferredoxin
- 6000 g Hämerythrin
- 30000 g eisenhaltiges Protein aus *azotobacter vinelandii*
- 30000 g Eisenflavoprotein (Dihydroorotsäure-Dehydrogenase)
- 25000 g Bernsteinsäure-Dehydrogenase

Die meisten Proteine können auf etwa 10 % und bestenfalls auf 20 % in Lösung angereichert werden.

Verschiedene Eisenporphyrine (Hämchlorid, -bromid, -jodid und Hämatin) und Hämproteine, nämlich Oxyhämoglobin, Cytochrom C und Katalase sind von *Karger* (54) untersucht worden. Andere Autoren stu-

dierten Hämoglobin und Hämin (26, 40, 41, 42). Hämoglobin enthält vier Hämgruppen. In der Hämgruppe ist Eisen, wie oben erwähnt, mit vier Stickstoffatomen verbunden, die zum Porphyrinring gehören. Die fünfte Koordinationsstelle ist vom Globinmolekül besetzt, wobei gewöhnlich angenommen wird, daß die Bindung über ein Stickstoffatom erfolgt. Die sechste Koordinationsstelle ist schließlich von einem Liganden besetzt, der leicht ausgetauscht werden kann. So können z. B. Sauerstoff und CO₂ leicht gegenseitig ersetzt werden:



Gonser, Grant und Kregzde (41) untersuchten menschliche Blutkörperchen und Rattenblut, in dem ⁵⁷Fe auf etwa 3,5 % angereichert war. In beiden Fällen wurden zwei Dubletts beobachtet, die O₂-Hämoglobin und CO₂-Hämoglobin zugeordnet werden konnten. Ihre Intensitäten erlauben Rückschlüsse auf das Mengenverhältnis der beiden im chemischen Gleichgewicht stehenden Produkte. Im Spektrum des menschlichen Blutes tritt daneben eine weitere schwache Resonanzlinie auf, deren Herkunft noch ungeklärt ist.

B. Zinn

1. Strahlungsquelle und Resonanzabsorber

Als Strahlungsquelle wird gewöhnlich ^{119m}SnMg₂ oder ^{119m}SnO₂ benützt. Letzteres ist dabei mit B₂O₃ und Na₂CO₃ zu einer keramischen Masse verschmolzen. Der Resonanzeffekt bei 78 °K beträgt mit diesen Quellen etwa 10 %. Beide Strahlungsquellen zeigen aber auch noch bei Zimmertemperatur einen für praktische Zwecke genügend großen Effekt. Viele anorganische Zinnverbindungen, wie z. B. SnCl₄ · 5H₂O oder SnF₄, können ebenfalls bei Zimmertemperatur untersucht werden. Bei den meisten Organo-Zinnverbindungen muß der Resonanzabsorber hierzu jedoch auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt werden, um f' ausreichend groß zu machen.

Zinnverbindungen wurden bisher vor allem von Goldanskii (15, 35, 36, 37), Boyle (12), Bryukhanov (14), Cordey Hayes (18, 19), Greenwood (43), Herber (50a), Kistner (60) und anderen (3) untersucht.

2. Isomeriewerschiebung

Bezieht man die bei anorganischen und organischen Zinnverbindungen beobachteten Isomeriewerschiebungen auf graues Zinn, so fallen die Werte für Zinn(II)-Verbindungen in einen Bereich mit positiven Geschwindigkeiten, die für Zinn(IV)-Verbindungen in einen solchen mit negativen Geschwindigkeiten.

Im grauen Zinn, das Diamantstruktur hat, betätigt jedes Zinnatom vier kovalente Bindungen zu seinen Nachbaratomen. Jedes der vier, für die Bindungen verwendeten Hybride

$$\psi_{\text{hybr.}} = \frac{1}{2} \psi_s + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_p \quad (32)$$

trägt mit $1/4 |\psi_s(0)|^2$ zur Elektronendichte am Kernort bei, wenn man den Einfluß der 5p-Elektronen vernachlässigt. Die vier kovalenten Bindungen ergeben demnach eine Elektronendichte, die *einem* 5s-Elektron entspricht. Ist die Zinn(IV)-Verbindung dagegen mehr oder weniger ionisch gebaut, so ist die 5s-Elektronendichte am Kernort kleiner, die Isomerieverschiebung relativ zu grauem Zinn also negativ. Aus Vergleichen der Isomerieverschiebungen von Zinn(IV)-Verbindungen mit der Elektonegativität der Liganden und dem Ionencharakter der Bindungen, die auf anderen Wegen, z.B. durch die Kernquadrupolresonanz bestimmt worden war, erhielt *Goldanskii* (35) durch Extrapolation für ein Sn^{4+} -Ion, d.h. für eine hypothetische, vollkommen ionisch gebaute Verbin-

Tabelle 6. *Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen von Zinnverbindungen bei 80°K (bezogen auf graues Zinn; Genauigkeit 0,1 mm/sec)*

Verbindung	Isomerieverschiebung (mm/sec)	Quadrupolaufspaltung (mm/sec)
SnCl_2	2,4	
SnBr_2	2,1	
SnSO_4	1,8	1,0
SnC_2O_4	1,7	1,4
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,6	1,0
SnF_2	1,6	1,7
SnS	1,4	1,0
$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	1,1	1,6
SnO	0,7	1,5
Sn, weiß	0,6	
Sn, grau	0,0	
SnJ_4	-0,3	
SnS_2	-0,8	
SnBr_4	-1,0	
SnCl_4	-1,3	
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	-1,9	
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1,9	
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	-2,0	
SnO_2	-2,2	
SnF_4	-2,5	1,8

dung SnX_4 , eine Isomerieverschiebung $\delta = -(5,6 \pm 0,5) \text{ mm/sec} = -(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ eV}$. Aus den beobachteten Isomerieverschiebungen kann deshalb der Ionencharakter der Bindungen in den untersuchten Stoffen abgeschätzt werden. Dieser Zusammenhang wird aus den in Tab. 6 zusammengestellten Daten verschiedener Zinn(IV)-Verbindungen deutlich.

Bei Zinn(II)-Verbindungen ist der Zusammenhang zwischen den beobachteten Isomerieverschiebungen und der Elektronegativität der Bindungspartner dagegen sehr viel komplizierter, da die Hybridisierung der für die Bindung benützten Orbitale variieren kann. Eine weitere Komplikation tritt durch Abschirmeffekte hinzu. Ein 5s-Elektron schirmt die s-Elektronen der tiefer liegenden Elektronenschalen ab, so daß mit seiner Entfernung eine Vergrößerung der Bindungsenergie dieser inneren Elektronen verbunden ist. Bildhaft ausgedrückt bedeutet dies, daß die inneren s-Elektronen zusammenschrumpfen; ihr Beitrag zur Elektronendichte am Kernort wird größer. Bezeichnet man die theoretische Verschiebung, die bei der Entfernung eines 5s-Elektrons auftritt, mit δ_{5s} , so kann die tatsächlich beobachtete Verschiebung durch $\delta_{\text{beob.}} = (1 - \alpha)\delta_{5s}$ beschrieben werden, wobei α einen Abschirmfaktor darstellt. Über die Größe dieses Faktors sind Berechnungen angestellt worden (12, 13, 37), die aber noch zu keinem endgültigen Ergebnis geführt haben. Insgesamt betrachtet, stößt die Deutung der Isomerieverschiebungen von Zinn(II)-Verbindungen augenblicklich noch auf erhebliche Schwierigkeiten.

3. Quadrupolaufspaltung

Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldgradienten am Kernort beobachtet man bei Zinnverbindungen wieder das Auftreten von Quadrupolaufspaltungen der Resonanzlinien. Der Grundzustand von ^{119}Sn mit der Kernspinzahl $1/2$ bleibt durch das elektrische Feld unbeeinflusst, der angeregte Zustand mit $I = 3/2$ wird dagegen in zwei Unterniveaus aufgespalten. Die Aufspaltung ist durch $\frac{e^2qQ}{2}$ gegeben.

Eine Reihe von Quadrupolaufspaltungen anorganischer Zinnverbindungen sind in Tab. 6 verzeichnet. Sie können in der üblichen Weise interpretiert werden, indem man den einfachen Zusammenhang zwischen den Atomwellenfunktionen und einem elektrischen Feldgradienten benützt, wie er zuerst von Townes und Dailey (90) vorgeschlagen worden ist.

Der Einfluß der Orbitalbesetzung auf den elektrischen Feldgradienten ist in Abschn. II, D behandelt. Danach ist eine Quadrupolaufspaltung bei kovalenten Zinnverbindungen mit einer ungleichmäßigen 5p-Elektronendichte verbunden. Der Feldgradient für ein 5p-Elektron in

Zinn beträgt $-\frac{4}{5}e\langle 1/r^3 \rangle = -3,0 \cdot 10^{16}$ elektrostatische Ladungseinheiten. Die in Ionenkristallen zusätzlichen Beiträge zu einem Feldgradienten, die durch die nächste Umgebung eines Zinnatoms verursacht sein können, sind gegenüber dieser Größe klein. *Cordey Hayes* berechnet für eine einzelne Elektronenladung an einem Nachbaratom im Abstand von 2 Å vom betrachteten Kern einen Feldgradienten von $-10^{14} \gamma$ elektrostatischen Ladungseinheiten, wenn γ den Sternheimerschen Antishielding-Faktor bedeutet, der für Sn^{4+} zu etwa -10 geschätzt wird (11).

Aufspaltungen sind deshalb nur bei kovalenten Zinnverbindungen gefunden worden. Anorganische Zinn(IV)-Verbindungen, deren Struktur vielfach sp^3 -Hybride am Zinn mit vier äquivalenten Bindungen zugrunde liegen, zeigen erwartungsgemäß in diesen Fällen keine Quadrupolaufspaltungen. Die einzige wichtige ionische Verbindung, die im Spektrum eine Aufspaltung zeigt, ist Zinntetrafluorid. Die Quadrupolaufspaltung beträgt 1,8 mm/sec. In dieser Verbindung ist Zinn jedoch oktaedrisch von seinen Bindungspartnern umgeben. Es handelt sich um eine koordinationspolymere Verbindung, in der jedes Zinnatom sechs Fluoratome als nächste Nachbarn hat. Vier dieser Fluoratome bilden Brücken zu benachbarten Zinnatomen, während zwei Fluoratome nur zu jeweils einem Zinnatom gehören. Die beobachtete Quadrupolaufspaltung ist hier mit der Nichtäquivalenz der Fluoratome verknüpft und stützt die vorgeschlagene Struktur.

Bei Zinn(II)-Verbindungen steht die Quadrupolaufspaltung im Einklang mit dem normalen s^2p^2 -Zustand oder einer hybridisierten Struktur mit einem freien Elektronenpaar oder einem leeren p-Orbital. In SnS oder $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ benützt Zinn drei sp^3 -Orbitale für die Bindungen, während das vierte Orbital mit einem freien Elektronenpaar besetzt ist. Im Gegensatz zu Verbindungen, in denen die sp^3 -Orbitale und damit auch die drei p-Orbitale gleichmäßig besetzt sind, verursachen die Elektronen des freien Paares eine unregelmäßige Verteilung der p-Elektronen und damit einen elektrischen Feldgradienten.

4. Organo-Zinnverbindungen

Den Organo-Zinnverbindungen, die an sehr zahlreichen Beispielen untersucht worden sind, sei abschließend noch ein besonderer Abschnitt gewidmet. Die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen für einige Verbindungen dieser Klasse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Symmetrische Zinnverbindungen SnR_4 zeigen einzelne Resonanzlinien mit negativen Isomerieverschiebungen, wie es für eine regulär-tetraedrische Struktur zu erwarten ist. Unterschiede in den Isomerieverschiebungen für verschiedene organische Zinnverbindungen sind auf die verschiedenen Elektronegativitäten der Liganden zurückzuführen. So

Tabelle 7. *Isomeriewerschiebungen und Quadrupolaufspaltungen von Organozinnverbindungen bei 80°K (bezogen auf graues Zinn)*

Verbindung	Isomeriewerschiebung (mm/sec)	Quadrupolaufspaltung (mm/sec)
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	-0,56	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$	-0,80	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Sn}$	-0,98	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	-0,75	2,55
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$	-0,68	2,98
$(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$	-0,63	3,19
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$	-0,65	3,40
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	-0,70	3,55
$(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$	-0,85	4,03
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}$	-1,2	1,9
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnSO}_3$	-0,6	4,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnSO}_4$	-0,3	4,7

macht sich z. B. die abnehmende Elektronegativität der Liganden in der Reihe $(\text{C}_6\text{F}_5) > (\text{C}_6\text{H}_5) > (\text{CH}_3)$ durch eine Verschiebung nach positiveren Geschwindigkeiten deutlich bemerkbar.

Wird eine der organischen Gruppen in Verbindungen des Typs SnR_4 durch ein Halogenatom ersetzt, so tritt eine große Quadrupolaufspaltung auf, die z. B. im Falle von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 2,6 mm/sec beträgt. Diese Aufspaltung ist so zu interpretieren, daß zwar die tetraedrische Struktur im wesentlichen beibehalten wird, daß jedoch eine der vier Bindungen, und zwar die Bindung zum Halogenatom, einen verschiedenen Ionencharakter hat. Ein Halogenatom, das bezogen auf Zinn elektronegativer ist, entfernt elektrische Ladung vom Zinnatom. Der elektrische Feldgradient, der mit der Ladung am elektronegativen Substituenten verbunden ist, beträgt $-\frac{\delta e}{r^3} \gamma$, wenn γ den Sternheimerschen Antishielding-Faktor und r die Bindungslänge Sn-Ligand bedeutet. Einen weiteren Beitrag zu einem Feldgradienten leistet das mit der Übertragung der Ladung an den einzelnen Liganden entstehende Ungleichgewicht der sp^3 -Hybridorbitale, mit dem ein Ungleichgewicht der drei p-Valenzelektronen verknüpft ist. Der dadurch am Zinnkern entstehende Feldgradient ist δe proportional und von der Größe $C\delta e \langle 1/R^3 \rangle$, wenn $\langle 1/R^3 \rangle$ einen Durchschnittswert für die radiale Wellenfunktion eines 5p-Elektrons bedeutet und C eine Konstante ist. Der gesamte Feldgradient ist danach durch $\delta e [C \langle 1/R^3 \rangle - \gamma/r^3]$ gegeben, wenn andere Effekte keine Rolle spielen, bzw. unberücksichtigt bleiben. Die Daten der Quadrupolaufspaltungen für Triphenyl- und Trifluorphenyl-Zinnhalogenide lassen sich tatsächlich auf den Wert null extrapolieren, wenn sie gegen die Elektronegativitätsunterschiede zwi-

schen Zinn und Halogen aufgetragen werden (vgl. Abb.19). Die Daten stehen somit im Einklang mit einem Molekülkristall, der aus tetraedrischen Molekülen aufgebaut ist, in dem die Bindung zwischen Halogen und

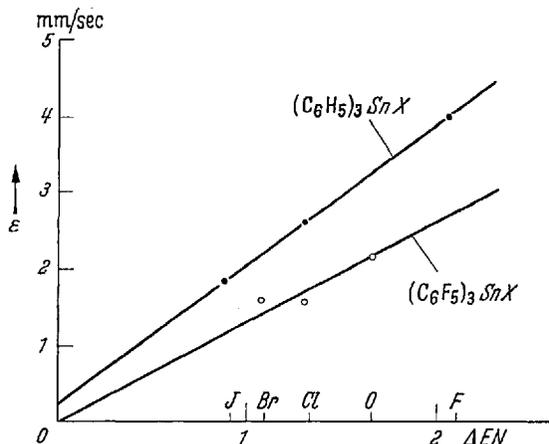


Abb. 19. Quadrupolaufspaltungen von Triorganylzinnhalogeniden als Funktion des Elektronegativitätsunterschiedes ΔEN zwischen Zinn und Halogenatom

Zinn jedoch einen beträchtlichen Ionencharakter hat. Letzterer ergab sich aus den obigen Überlegungen (15, 19) zu

$$F \ 1,0 \quad O \ 0,85 \quad Cl \ 0,65 \quad Br \ 0,65 \quad J \ 0,50$$

Bei den Methyl-Zinnhalogeniden reicht das im vorigen benutzte einfache Modell nicht zur Interpretation der Meßdaten aus. Hier scheinen weitere Faktoren für die Größe des elektrischen Feldgradienten maßgeblich zu sein, wie z.B. die Änderung der Hybridisierung der Zinnorbitale, ungleiche Bindungen wie in SnF_4 , d_π - p_π -Doppelbindungen und dergl. Clark und O'Brien (16) fanden bei der Kristallstrukturuntersuchung an Trimethylzinnfluorid, daß Zinn im wesentlichen die Koordinationszahl 5 hat.

Anscheinend besteht die Struktur aus nahezu ebenen $(CH_3)_3Sn$ -Gruppen, die durch Brückenfluoratome miteinander verbunden und in langen Ketten angeordnet sind. Obwohl die Analyse der Mößbauer-Spektren der übrigen Methylzinnhalogenide noch nicht vollständig ist, scheinen die ersten Ergebnisse doch darauf hinzuweisen, daß auch im festen Chlorid, Bromid und Jodid Zinn die Koordinationszahl 5 hat.

C. Edelgase

Den Mößbauer-Effekt in Edelgasen untersuchten *Perlow* (72, 73, 74, 75, 76), *Ruby* und *Hillman* (45). Im Falle eines freien Edelgases ist es notwendig, die Atome z. B. durch Klathratbildung oder durch Adsorption festzuhalten, um den Effekt beobachten zu können. Edelgasverbindungen können dagegen in der üblichen Weise untersucht werden. Die meisten Versuche wurden bisher mit ^{129}Xe vorgenommen, jedoch wurden auch Experimente mit ^{83}Kr und ^{131}Xe durchgeführt. So studierte *Perlow* die Mößbauer-Spektren von Xenon-Hydrochinonklathraten, sowie Natriumperxenat, Xenontetrafluorid, Xenondifluorid und Xenontrioxyd. Als Quelle diente ^{129}J , das unter Aussendung von β -Strahlen (Halbwertszeit $1,6 \cdot 10^7$ Jahre) in den angeregten Zustand von ^{129}Xe zerfällt, und das in Form von Na^{129}J eingesetzt wurde. Strahlungsquelle und Resonanzabsorber werden auf die Temperatur des flüssigen Heliums abgekühlt.

Natriumperxenat, $\text{Na}_4\text{XeO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2,5$ oder 8) zeigt im Mößbauer-Spektrum eine einzelne, unaufgespaltene Resonanzlinie. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Röntgenstrukturuntersuchungen, nach denen Xenon oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist (Abstand $\text{Xe}-\text{O}$ $1,9 \text{ \AA}$).

Die Spektren von Xenontetrafluorid, XeF_4 , und Xenondifluorid, XeF_2 , bestehen dagegen aus Dubletts mit weit auseinander liegenden Komponenten. Die Quadrupolaufspaltungen sind in beiden Fällen gleich groß. Da letztere das Produkt aus dem elektrischen Feldgradienten am Kernort und dem Kernquadrupolmoment darstellen, gelang es durch Vergleich der Aufspaltungen in den Verbindungen $^{129}\text{XeF}_4$ und $^{131}\text{XeF}_4$ das Kernquadrupolmoment von ^{129}Xe zu bestimmen, nachdem dasjenige von ^{131}Xe aus optischen und Atomstrahl-Untersuchungen schon bekannt war. Die große Quadrupolaufspaltung von $e^2qQ/2 = 41,9 \pm 1,1 \text{ mm/sec}$ wird in dem eben gebauten Molekül des Xenontetrafluorids dadurch verursacht, daß das p_z -Orbital doppelt besetzt ist, während die Ladungsverteilung in der bindenden xy -Ebene so weit nach den Fluoratomen hin ausgedehnt ist, daß sie nicht merklich zu dem Gradienten beiträgt. Dazu braucht die Bindung nicht vollkommen ionisch zu sein, da sich die Größe q sehr rasch mit dem Radius ändert. Eine analoge Betrachtung macht den Feldgradienten im Molekül des Xenondifluorids, das linear gebaut ist, verständlich. Ist die z -Achse die Molekülachse, so wird die Bindung den Elektronen im p_z -Orbital zugeschrieben. Es treten dann in diesem Orbital zwei Löcher auf, da die bindenden Elektronen sich in der Nähe der Fluoratome aufhalten und nicht wesentlich zum Feldgradienten beitragen. Xenontrioxyd, XeO_3 , zeigt ebenfalls eine Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie, die jedoch kleiner als bei den Fluoriden ist und nur etwa 40 % eines Elektronenloches im p_z -Orbital entspricht.

Hydrochinonklathrate des Xenons und Kryptons, die eine dreidimensionale Raumnetzstruktur mit nahezu kugelförmigen Löchern besitzen, in denen die Edelgasatome untergebracht sind, und die Grenzzusammensetzung $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{X}$ (X = Fremdatom) haben, wurden mehrfach untersucht, um Aufschluß über die Natur der Wechselwirkung des Edelgasatoms mit der Umgebung zu erhalten. Hier wie in anderen Fällen kann die Beobachtung des Anteils der rückstoßfreien Strahlung an der Gesamtintensität als Funktion der Temperatur, d.h. die Bestimmung von $f(T)$ nützlich sein, die im wesentlichen eine Messung von $\langle r^2 \rangle$ darstellt, wobei r in Richtung der Gammastrahlen gemessen wird. In manchen Fällen steht $\langle r^2 \rangle$ in einfacher Beziehung zu den Zelldimensionen und Gitterkonstanten, so daß die Ergebnisse derartiger Untersuchungen verwendet werden können, um die Kraftkonstanten zwischen dem MöBbaueratom und seinen Nachbarn zu ermitteln. Bezüglich der Schlüsse, die aus solchen Experimenten an ^{83}Kr -Klathraten im einzelnen gezogen wurden, muß hier auf die Originalarbeit (87) verwiesen werden.

D. Aktiniden-Elemente

In zunehmendem Maße wird die MöBbauer-Spektroskopie für das Studium der Eigenschaften der Aktinidenelemente und ihrer Verbindungen in Betracht gezogen, da zahlreiche Gammaübergänge von Aktinidenisotopen für die Kernresonanzabsorption brauchbar sind. Allerdings ist bei diesen Elementen mit einer Reihe von Schwierigkeiten zu rechnen, die aber andererseits die Durchführung der Untersuchungen nicht unmöglich machen. So sind z. B. alle Aktinidenisotope radioaktiv. Ist die mittlere Lebensdauer jedoch verglichen mit der Dauer des Experiments lang, so können die Isotope trotzdem ohne weiteres für die Herstellung eines Absorbers verwendet werden. Die Radioaktivität des Absorbers macht im allgemeinen eine Korrektur der Meßergebnisse notwendig. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Zerfälle in der Reihe der Aktiniden oft durch Emission eines α -Teilchens erfolgen. Die Rückstoßenergie nach einem solchen Zerfall liegt in der Größenordnung von 100 keV und ist damit genügend groß, um das Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen und lokale kristalline Bindungskräfte zu lösen. Trotzdem reicht die Wahrscheinlichkeit für eine rückstoßfreie Emission von Gammaquanten aus, um den MöBbauer-Effekt beobachten zu können. Die physikalischen Daten einer Reihe von Aktinidenisotopen, die in den Tab. 8 und 9 verzeichnet sind, erlauben eine erste Entscheidung, in welchem Maße die Untersuchung derartiger Isotope fruchtbar sein kann.

Bis heute ist das Isotop ^{237}Np das einzige Aktinidenisotop, an dem Untersuchungen tatsächlich durchgeführt worden sind. Ein teilweises

Tabelle 8. Mögliche Mößbauer-Kerne bei Isotopen der Aktiniden mit ungerader Massenzahl (nach J. A. Stone)

Absorber Isotop	Grundzustand			Angeregter Zustand			Gammastrahlen			Elkern	
	Größen- ordnung d. Vorrats [g]	Halbwerts- zeit	Spin	Energie [keV]	T _{1/2} [nsec]	Spin	Multi- polarität	Konv.- Koeff.	Isotop	Zerfall	Halbwerts- zeit
²²⁷ Ac	10 ⁻¹	22 J	3/2+	27,5 29,9	4	3/2+	E1 M1	L: 2,8	²³¹ Pa	α	3,4·10 ⁴ J
²²⁸ Th		74-30 J	5/2+	29,1 42,4 71,4		5/2+	(7/2) 7/2+ 3/2 0. 5/2 9/2+	M1 [?] M1 + E2	²²⁸ Pa ²³³ U	EE α	1,5 T 1,62·10 ⁵ J
²³¹ Pa	1	3,43·10 ⁴ J	3/2-	97,3 58,5 76,6 84,2	41	3/2-	E2 E2 M1 E1	2,8	²³¹ Th ²³¹ U	β ⁻ EE	25,64 h 4,3 T
²³³ Pa		27 T	3/2-	57 86,3	37	3/2-	E2 E1	1,9	²³³ Th ²³⁷ Np	β ⁻ α	22,4 m 2,2·10 ⁶ J
²³⁵ U	1000	1,62·10 ⁵ J	5/2+	40	0,37	5/2+	E2 + M1		²³⁵ Pa	β ⁻	27 T
²³⁷ Np	1000	2,2·10 ⁶ J	5/2+	33,2 59,6	63	5/2+	M1 + E2 E1	1,0	²³⁷ U ²³⁷ Pu ²⁴¹ Am	β ⁻ EC α	6,75 T 45,6 T 458 J
²³⁹ Pu	1000	24413 J	1/2+	57		1/2+	E2		²³⁹ Np ²³⁹ Am	β ⁻ EC	2,35 T 12 h
²⁴³ Am	100	7591 J o. 7650 J	5/2-	83,9	2	5/2+	E1	0,20	²⁴³ Pu ²⁴⁷ Bk	β ⁻ α	4,98 h 10 ⁶ J
²⁴⁵ Cm	100	1,2·10 ⁴ J [?]	7/2+	36		7/2+			²⁴⁵ Am	β ⁻	2 h
²⁴⁹ Bk	1	314 T	7/2+	42		7/2+	M1		²⁴⁹ Es	α	20 T

Tabelle 9. $2+ \rightarrow 0 + E2$ Gamma-Übergänge in gg-Isotopen von Aktiniden (nach J. A. Stone)

Absorber Isotop	Grundzustand		Angeregter Zust.		EE, β + -Eltern		β^- -Eltern		α -Eltern	
	Größenordnung d. Vorrats [g]	Halbwerts- zeit	Energie [keV]	$T_{1/2}$ [nsec]	Isotop	$T_{1/2}$	Isotop	$T_{1/2}$	Isotop	$T_{1/2}$
²²⁶ Ra	1	1622 J o. 1590 J	68	0,63	²²⁶ Ac	29 h			²³⁰ Th	810 ⁴ J
²³⁰ Th	10 ⁻³ -1	8 · 10 ⁴ J	53		²³⁰ Pa	17 T			²³⁴ U	2,48 · 10 ⁵ J
²³² Th	unbegrenzt	1,39 · 10 ¹⁰ J	50	0,345	²³² Np	13 m		²³³ Pa	²³⁸ Pu	2,39 · 10 ⁷ J
²³² U		74 J	47,5	0,254	²³⁴ Np	4,40 T		²³⁴ Pa	²³⁸ Pu	2,85 J
²³⁴ U	10 ⁻³	2,48 · 10 ⁵ J	44	0,266				^{234m} Pa	²³⁸ Pu	86,4 J
²³⁶ U	10 ⁻³	2,39 · 10 ⁷ J	45	0,232	²³⁶ Np	22 h			²⁴⁰ Pu	6580 J
²³⁸ U	unbegrenzt	4,56 · 10 ⁹ J	44	0,225					²⁴² Pu	3,79 · 10 ⁵ J
²³⁸ Pu	1000	86,4 J	44	0,183				²³⁸ Np	²⁴² Cm	163 T
²⁴⁰ Pu	10 ⁻³ u. mehr	6580 J	43	0,173	²⁴⁰ Am	51 h		²⁴⁰ Np	²⁴⁴ Cm	17,9 J. o. 19,2 J
²⁴² Pu	1-100	3,79 · 10 ⁵ J	44,6		²⁴² Am	16 h				
²⁴² Cm	100	163 T	42,2					²⁴² Am	²⁴⁶ Cf	37,5 h
²⁴⁴ Cm	1-100	17,9 J o. 19,2 J	45	0,097					²⁴⁸ Cf	340 T
²⁴⁶ Cm	1-100	4000 J [?]	42,9						²⁵⁰ Cf	10,9 J
²⁴⁸ Cm	10 ⁻³ -10 ⁻¹	4,7 · 10 ⁵ J	42						²⁵² Cf	2,6 J
²⁵⁰ Cf	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	10,9 J	41					²⁵⁰ Bk	²⁵⁴ Fm	3,24 h

Zerfallsschema der beiden Quellen, die bisher in Mößbauer-Experimenten mit ^{237}Np benützt worden sind, nämlich ^{237}U und ^{241}Am ist in Abb. 20 dargestellt. Es ist jedoch noch nicht gelungen, eine Strahlungsquelle oder einen Resonanzabsorber zu finden, der eine einzelne schmale Resonanzlinie liefert. Ist es jedoch möglich, geeignete Materialien zu finden, so kann die Mößbauer-Spektroskopie ohne Zweifel in erheblichem Maße

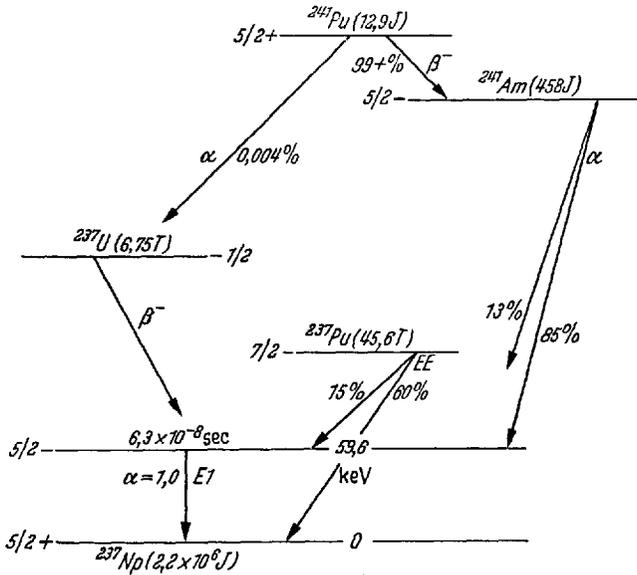


Abb. 20. Zerfallsschema von ^{241}Pu -, bzw. ^{241}Am - und ^{237}U -Kernen

dazu beitragen, die Chemie des Neptuniums zu erhellen. Ähnliches gilt für viele der anderen Aktiniden. Insgesamt bietet die Untersuchung der Chemie der Aktiniden ein viel weiteres Feld als etwa die der Lanthaniden, da die letzteren in ionischen Verbindungen hauptsächlich die Oxydationszahl +3 aufweisen. Die Aktiniden zeigen dagegen eine ganze Reihe stabiler Oxydationsstufen. So kann Neptunium z. B. in den Oxydationsstufen 0, +3, +4, +5 und +6 vorliegen, wobei in den beiden letzten Fällen vorzugsweise NpO_2^- - und NpO_2^{2+} -Ionen auftreten.

E. Andere Elemente

Neben den in den vorigen Abschnitten erwähnten Isotopen wurden bis heute vor allem Lanthaniden untersucht. So wurden die Isomerieveränderungen zwischen den metallischen Elementen, verschiedenen Legierungen und Verbindungen mit zwei- und dreiwertigen Ionen der Metalle ge-

messen. Bezüglich der Interpretation der experimentellen Ergebnisse muß hier auf eine Reihe von Arbeiten verwiesen werden, die sich mit der MöBbauer-Spektroskopie von seltenen Erden befassen (4, 5, 6, 7, 13, 59, 70, 71, 80, 87, 89).

In jüngster Zeit wurde der MöBbauer-Effekt an den 81-keV-Gammastrahlen von ^{133}Cs beobachtet (65, 88). Als Strahlungsquelle dient ^{133}Ba , das durch Elektroneneinfang in den angeregten Zustand von ^{133}Cs zerfällt. Bezüglich des Anteils der rückstoßfreien Emission erwies sich in CaF_2 eingebautes Barium als zweckmäßig. Während metallisches Caesium wegen der niedrigen Debyetemperatur keinen Resonanzeffekt zeigte, wurden bei den Verbindungen CsCl , Cs_2SO_4 , CsClO_3 und $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Resonanzlinien mit den in Tab. 10 verzeichneten Isomerieverschiebungen be-

Tabelle 10. *Isomerieverschiebungen und maximale Resonanzabsorption a von ^{133}Cs -Verbindungen*

Verbindung	δ (mm/sec)	a (%)
CsBi_2	$+0,095 \pm 0,022$	0,4
CsCl	$0,00 \pm 0,008$	1,3
Cs_2SO_4	$-0,030 \pm 0,006$	1,6
CsClO_3	$-0,035 \pm 0,006$	1,5
$\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$-0,039 \pm 0,008$	1,3

obachtet. Die in der vorigen Reihenfolge zunehmend nach negativeren Geschwindigkeiten verschobenen Resonanzlinien spiegeln den in dieser Richtung wachsenden Ionencharakter der Bindung zwischen Caesium und den Anionen wieder. Quadrupolaufspaltungen wurden in keinem Fall beobachtet.

F. Zusammenfassung und Ausblick

Außer den bisher genannten Elementen wurden Untersuchungen an einer Reihe anderer Elemente ausgeführt oder zumindest in Aussicht genommen, so z. B. bei Ni, Zn, Ge, Rb, Ru, Sb, Te, Sc, Ba, verschiedenen Lanthaniden, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl und Ra.

Die neue Methode liefert, wie in den vorigen Abschnitten zu zeigen versucht worden ist, wertvolle Informationen über die Natur der chemischen Bindung und über den Molekülbau und kann zur Stützung und Ergänzung der Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden dienen. Andere Untersuchungen befaßten sich mit den Diffusionsgeschwindigkeiten in viscosen Systemen, Lösungsmittelleffekten in gefrorenen Lösungen und den chemischen Wirkungen von Kernumwandlungen.

Technische Probleme und Probleme der angewandten Chemie, zu deren Bearbeitung die Mößbauer-Spektroskopie einen wesentlichen Beitrag leisten kann, liegen auf dem Gebiet der Katalyse, der Analyse von Mineralien, der Untersuchung von keramischen Materialien, Gläsern, Legierungen usw. Ein in Rußland konstruiertes tragbares Mößbauer-Spektrometer wird zur geochemischen Prospektion eingesetzt und vermag Zinngehalte ab 0,03 % zu registrieren. Schließlich sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, die Mößbauer-Spektroskopie für das Studium der chemischen Zusammensetzung der Mond- und Planetenoberflächen einzusetzen.

Für die Erlaubnis, bisher unveröffentlichte Versuchsergebnisse und Datentabellen zu verwenden, danke ich an dieser Stelle den Herren Dr. Cordey Hayes (Birmingham) und Dr. Stone (Aiken, USA). Den Herren Prof. Frauenfelder (Urbana), Dr. Makarov (Moskau) und Prof. Beinert (Madison) danke ich für wertvolle Hinweise.

Literatur

1. *Ablou, A. V., G. N. Belozerskii, V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, V. A. Trukhtanov u. V. V. Khrapov: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 151, 1352 (1963).*
2. – *I. B. Bersuker u. V. I. Goldanskii: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 152, 1391 (1963).*
3. *Aleksandrov, A., N. N. Delyagin, K. P. Mitrofanov, L. S. Polak u. V. S. Shpinel: Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 43, 1242 (1962).*
4. *Atzmony, U., u. S. Ofer: Phys. Letters 14, 284 (1965).*
5. *Barret, P. H., u. D. A. Shirley: Physic. Rev. 131, 123 (1963).*
6. *Bauminger, B. R., L. Grodzins u. A. J. Freeman: Rev. mod. Physics 36, 392 (1964); Bull. Amer. physic. Soc. 9, 451 (1964).*
7. – *S. G. Cohen, A. Marinov u. S. Ofer: Proc. 2nd Internat. Conference on the Mössbauer Effect, Saclay, herausgeg. v. D. M. J. Compton u. A. H. Schoen, J. Wiley, New York, 1962, S. 177; der gleiche Band enthält weitere Arbeiten über die Untersuchung des Mößbauer-Effekts an seltenen Erden.*
8. *Beinert, H., u. W. Lee: Biochem. biophysic. Res. Commun. 5, 40 (1961).*
9. – *u. R. H. Sands: Biochem. biophysic. Res. Commun. 3, 41 (1960).*
10. *Blomstrom, D. C., E. Knight, W. D. Phillips u. J. F. Weiher: Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 1085 (1964).*
11. *Borsa, F., u. R. G. Barnes: Physic. Rev. Letters 12, 281 (1964).*
12. *Boyle, A. J. F., D. St. P. Bunbury u. C. Edwards: Proc. physic. Soc. [London] 79, 416 (1962).*
13. *Brix, P., S. Hufner, P. Kienle u. D. Quitman: Phys. Letters 13, 140 (1964).*
14. *Bryukhanov, V. A., N. N. Delyagin, A. A. Opalako u. V. S. Shpinel: Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 43, 432 (1962).*
15. – *V. I. Goldanskii, N. N. Delyagin, L. A. Korytko, E. F. Makarov, P. I. Suzadalev u. V. S. Shpinel: Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 43, 448 (1962).*
16. *Clark, H. C., R. J. O'Brien u. J. Trotter: J. chem. Soc. [London] 1963, 85.*

17. *Cooper, J. D., T. C. Gibb, N. N. Greenwood u. R. V. Parish*: Trans. Faraday Soc. 60, 2097 (1964).
18. *Cordey Hayes, M.*: J. inorg. nuclear Chem. 26, 915 (1964).
19. – J. inorg. nuclear Chem. 26, 2306 (1964).
20. *Costa, N. L., J. Danon u. R. Moreira Xavier*: Internat. J. Physics and Chem. of Solids 23, 1783 (1962).
21. *Danon, J.*: J. chem. Physics 39, 236 (1963).
22. – Proc. of the 8th Internat. Conference on Coordination Chemistry, Springer-Verlag, Wien, 1964, S. 5.
23. *deBenedetti, S., G. Lang u. R. Ingalls*: Physic. Rev. Letters 6, 60 (1961).
24. *Duncan, J. F., u. R. M. Golding*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) XIX, 36 (1965).
25. *de Coster, M., H. Pollak u. S. Amelinckx*: Physica Status solidi [Berlin] 3, 283 (1963).
26. *Epstein, L. M.*: J. chem. Physics 36, 2731 (1962).
27. *Fluck, E.*: Proc. of the 8th Internat. Conference on Coordination Chemistry, Springer-Verlag, Wien, 1964, S. 1.
28. – Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, herausgeg. v. H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe, Band 6, (1964), S. 433.
29. Vgl. hierzu: *E. Fluck*: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, (1963), S. 7.
30. *Fluck, E., W. Kerler u. W. Neuwirth*: Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963); Kagaku-no-Ryoiki [J. Jap. Chem.] 1965, 195.
31. – *W. Kerler u. W. Neuwirth*: Z. anorg. allg. Chem. 333, 235 (1964).
32. *Frauenfelder, H.*: The Mößbauer Effect. W. A. Benjamin, Inc. New York, 1962, S. 5.
33. – op.cit. S. 37.
34. *Gibb, T. C., u. N. N. Greenwood*: Trans. Faraday Soc. 61, 1317 (1965).
35. *Goldanskii, V. I.*: Atomic Energy Review 1, Nr. 4 (1963); Mößbauer Effect and its Application in Chemistry, Consultants Bureau, New York, 1964.
36. – Dokl. Akad. Nauk. SSSR 147, 127 (1962).
37. – u. *E. F. Makarov*: Phys. Letters 2, 111 (1965).
38. – – u. *V. V. Khrapov*: Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 44, 752 (1963).
39. – – – Physic. Rev. Letters 3, 344 (1963).
40. *Gonser, U.*: Proc. 2nd Mößbauer Conference, J. Wiley, New York, 1962, S. 281.
41. – *R. W. Grant u. J. Kregzde*: Science [Washington] 143, 680 (1964).
42. – – – Appl. Phys. Letters 3, 189 (1963).
43. *Greenwood, N. N.*: Privatmitteilung.
44. *Harris, A. D., R. H. Herber, H. E. Jonassen u. G. K. Wertheim*: J. Amer. chem. Soc. 85, 2927 (1963).
45. *Hazon, Y., u. P. Hillman*: Physic. Rev., im Druck.
46. – – *M. Pasternak u. S. Ruby*: Phys. Letters 2, 337 (1962).
47. *Herber, R. H.*: J. chem. Educat. 42, 180 (1965).
48. – u. *R. G. Hayler*: J. Amer. chem. Soc. 86, 301 (1964).
49. – *R. B. King u. G. K. Wertheim*: Inorg. Chem. 3, 101 (1963).
50. – *W. R. Kingston u. G. K. Wertheim*: Inorg. Chem. 2, 153 (1963).

- 50a. – u. *H. A. Stöckler*: *Trans. New York Acad. Sci.* 26, 929 (1964).
51. *Ito, A., K. Ono* u. *Y. Ishikawa*: *J. physic. Soc. Japan* 18, 1465 (1963).
52. *Josephson, B. D.*: *Physic. Rev. Letters* 4, 341 (1960).
53. *Kalvius, M., U. Zahn, P. Kienle* u. *H. Eicher*: *Z. Naturforsch.* 17a, 494 (1962).
54. *Karger, W.*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68, 793 (1964); *Z. Naturforsch.* 17b, 137 (1962); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 842 (1963).
55. *Kerler, W.*, u. *W. Neuwirth*: *Z. Physik* 167, 176 (1962).
56. – – u. *E. Fluck*: *Z. Physik* 175, 200 (1963).
57. – Dissertation, Universität Heidelberg, 1963.
58. – *W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn* u. *B. Zimmermann*: *Z. Physik* 173, 321 (1963).
59. *Kienle, P.*: *Rev. mod. Physics* 36, 372 (1964).
60. *Kistner, O. C., V. Jaccarino* u. *L. R. Walker*: *Proc. 2nd Internat. Conference on the Mößbauer Effect, Saclay, herausgeg. v. D. M. J. Compton* u. *A. H. Schoen, J. Wiley, New York, 1962, S. 264.*
61. – u. *A. W. Sunyar*: *Physic. Rev. Letters* 4, 412 (1960).
62. *Kuhn, W.*: *Phil. Mag.* 8, 625 (1929).
63. *Kuhn, P.*: Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1965.
64. *Lamb, W. B.*: *Physic. Rev.* 55, 190 (1939).
- 64a. *Makarov, E. F.*: Privatmitteilung.
65. *Marshall, J. H., G. J. Perlow* u. *S. L. Ruby*: *Bull. Amer. physic. Soc., Series II*, 10, 64 (1965).
66. *Mößbauer, R. L.*: *Naturwissenschaften* 45, 538 (1958).
67. – *Z. Physik* 151, 124 (1958).
68. – *Z. Naturforsch.* 14a, 211 (1959).
69. *Moon, P. E.*: *Proc. physic. Soc.* 63, 1189 (1950).
70. *Nowik, I.*, u. *S. Ofer*: *Rev. mod. Physics* 36, 392 (1964).
71. *Ofer, S., E. Segal, I. Nowik, E. R. Bauminger, L. Grodzins, A. J. Freeman* u. *M. Schieber*: *Physic. Rev.* 137, 627 (1965).
72. *Perlow, G. J., C. E. Johnson* u. *R. M. Perlow*: *Noble-Gas Compounds, herausgeg. v. H. H. Hyman, University of Chicago Press, 1963, S. 279.*
73. – *Physic. Rev.* 131, 676 (1963).
74. – u. *M. R. Perlow*: *J. chem. Physics* 41, 1157 (1964).
75. – – *Argonne Report SM-57/83* (1965).
76. – – *Rev. mod. Physics* 36, 353 (1964).
77. *Pollak, H., M. de Coster* u. *S. Amelinckx*: *Physica Status solidi [Berlin]* 2, 1653 (1962).
78. *Pound, R. V.*, u. *G. A. Rebka*: *Physic. Rev. Letters* 4, 274 (1960).
79. *Ono, K., A. Ito* u. *T. Fujita*: *J. physic. Soc. Japan* 19, 2119 (1964).
80. *Quitman, D., S. Hufner* u. *P. Kienle*: *Phys. Verhandl.* 5, 101 (1965).
81. *Ruby, S.*: *Noble-Gas Compounds, herausgeg. v. H. H. Hyman, University of Chicago Press, 1963, S. 284.*
82. – *L. M. Epstein* u. *K. H. Sun*: *Rev. sci. Instruments* 31, 580 (1960).
83. *Sands, R. H.*, u. *H. Beinert*: *Biochem. biophysic. Res. Commun.* 3, 47 (1960).
84. *Shethna, Y. I., P. W. Wilson, R. E. Hansen* u. *H. Beinert*: *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 52, 1263 (1964).
85. *Shirley, D. A.*: *Rev. mod. Physics* 36, 339 (1964).
86. – *Physic. Rev.* 124, 354 (1961).

87. – *R. B. Frankel* u. *H. H. Wickmann*: *Rev. mod. Physics* 36, 392 (1964).
88. *Steichele, E., W. Henning, D. Quitmann, S. Hüfner* u. *P. Kienle*: *Phys. Verhandl.* 5, 102 (1965).
89. – *S. Hüfner* u. *P. Kienle*: *Phys. Letters* 14, 321 (1965).
- 89a. *R. A. Stukan*, Dissertation, Chem.-Physik. Institut der Akademie der Wissenschaften, Moskau, 1965.
90. *Townes, C. H.*, u. *B. P. Dailey*: *J. chem. Physics* 17, 782 (1949).
91. *Walker, L. R.*, *G. K. Wertheim* u. *V. Jaccarino*: *Physic. Rev. Letters* 6, 98 (1961).
92. *Wertheim, G. K.*: *An Introduction to the Mößbauer Effect*, Academic Press, New York, 1964.
93. – *J. appl. Physics* 32, 1105 (1961).
94. – u. *R. H. Herber*: *J. chem. Physics* 38, 2106 (1963).
95. – u. *R. H. Herber*: *J. chem. Physics* 36, 2497 (1962).
96. – *W. R. Kingston* u. *R. H. Herber*: *J. chem. Physics* 37, 687 (1962).

(Eingegangen 17. August 1965).

Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten

Prof. Dr. K. Heyns, Priv.-Doz. Dr. H. F. Grützmacher
Dr. H. Scharmann und Dipl.-Chem. D. Müller

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

Inhaltsübersicht

I. Methylglykoside der Pentosen und Hexosen	452
II. Permethylierte Methyl-pentoside und Methyl-hexoside	454
1. Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- β -pentopyranoside	454
2. Methyl-2,3,5-tri-O-methyl- β -pentofuranoside	459
3. Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-hexopyranoside	461
4. Methyl-2,3,5,6-tetra-O-methyl-hexofuranoside	465
III. Peracetylierte Pentosen und Hexosen	465
1. Tetra-O-acetyl-pentopyranosen und Penta-O-acetyl-hexopyranosen	465
2. Tetra-O-acetyl-pentofuranosen und Penta-O-acetyl-hexofuranosen	468
IV. Partiell methylierte Pentosen und Hexosen und deren Acetate	469
V. O-Isopropyliden-Derivate der Pentosen und Hexosen	471
VI. Peracetylierte Dithioacetale und Dithioketale der Pentosen und Hexosen	472
VII. Massenspektrometrie zur Strukturanalyse einfacher Monosaccharide	473
VIII. Aminozucker	478
IX. Anhydrozucker	482
X. Permethylierte Oligosaccharide	485
Literatur	489

Die durch Elektronenstoß im Massenspektrometer induzierten Zerfallsreaktionen von Kohlenhydraten und deren Derivate werden besprochen. Die Massenspektren folgender Zuckerderivate können durch diese Reaktionen gedeutet werden:

Methyläther,
Acetate,
Isopropyliden-Verbindungen und
peracetylierte Dithio-acetale.

Die unter Energiezufuhr auftretenden und aus dem Massenspektrum ableitbaren Fragmentierungen vermitteln neue und vertiefte Einsichten in die Eigenschaften der Moleküle.

Es wird gezeigt, daß massenspektrometrisch gut zwischen Pyranose- und Furanoseform der Pentosen und Hexosen sowie zwischen Aldosen und Ketosen unterschieden werden kann. Durch Analyse der Massenspektren der O-Isopropyliden-Derivate können Angaben über die Stereochemie der Monosaccharide erhalten werden. Mit Hilfe der Massenspektren geeigneter Derivate kann eine Strukturanalyse von Desoxyzuckern, Aminozuckern und Anhydrozuckern durchgeführt werden und die Art der Verknüpfung in Disacchariden bestimmt werden.

Für diese massenspektrometrischen Strukturuntersuchungen werden nur geringe Substanzmengen benötigt, insbesondere bei der Kombination mit einer gaschromatographischen Abtrennung der Substanz. Die Massenspektrometrie ist nicht nur von Interesse in bezug auf das Verhalten der Moleküle von Kohlenhydraten bzw. deren Derivaten bei der Fragmentierung unter Elektronenstoß in Abhängigkeit von den speziellen Strukturgegebenheiten, sondern sie erweist sich auch als eine wertvolle und vielseitige Analysenmethode in der Chemie dieser Stoffklasse.

Die Massenspektrometrie ist in den letzten zehn Jahren in zunehmendem Maße zur Strukturaufklärung organischer Stoffe eingesetzt worden. Bemerkenswerte Ergebnisse sind auf dem Gebiet der Alkaloidchemie (1, 2) erzielt worden. Die massenspektrometrische Strukturaufklärung von Steroiden (2), Terpenen (2), Flavonon (3), langkettigen Fettsäuremethylestern (4), Aminosäuren und Peptiden (5) ist gleichfalls systematisch untersucht worden. Im vorliegenden Bericht sollen die Ergebnisse der von verschiedenen Arbeitskreisen vorgenommenen massenspektrometrischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie zusammenfassend besprochen werden.

Die Arbeitsweise eines Massenspektrometers und die physikalischen Vorgänge, die zum Entstehen des Massenspektrums eines organischen Stoffes führen, sind Gegenstand mehrerer Monographien, auf die an dieser Stelle verwiesen wird (6). Die Mehrzahl der massenspektrometrischen Untersuchungen organischer Verbindungen sind mit Elektronenstoßionenquellen durchgeführt worden. In diesen Fällen kann ein Massenspektrum als Produktanalyse von Zerfallsreaktionen aufgefaßt werden, die im Molekül durch Elektronenstoß ausgelöst werden. Diese Zerfallsreaktionen sind strukturspezifisch, die Kenntnis der zu Grunde liegenden Mechanismen erlaubt eine Strukturanalyse. Zwischen massenspektrometrischer Strukturanalyse und Strukturbestimmung durch chemische Abbaureaktionen besteht daher eine enge Analogie. Im Vergleich zu klassi-

schen chemischen Verfahren besitzt die massenspektrometrische Methode den großen Vorteil, daß mit ihr auch sehr kleine Substanzmengen mit gutem Erfolg untersucht werden können. Je nach der Arbeitstechnik werden für die Aufnahme eines Massenspektrums einige Milligramm bis herab zu Bruchteilen eines Mikrogramms an Substanz benötigt. Bei einem besonders eleganten Verfahren wird der Ausgang eines Gaschromatographen direkt mit dem Einlaßteil eines Massenspektrometers verbunden (7). Auf diese Weise erhält man ohne Substanzisolierung die Massenspektren der einzelnen gaschromatographischen Fraktionen zur Strukturanalyse. Diese Technik kann daher auch die hohe Trennleistung gaschromatographischer Kapillarsäulen ausnutzen. Die Bedeutung einer Kombination von leistungsfähiger Trennmethode und strukturanalytischer Methode, die beide im Mikromaßstab arbeiten, ist für die Naturstoffchemie klar ersichtlich.

Die Möglichkeit, von sehr kleinen Kohlenhydratproben Strukturanalysen zu erhalten, veranlaßte uns zur massenspektrometrischen Untersuchung dieser Substanzen. Zu Beginn unserer Arbeiten im Jahre 1959 war über das Verhalten von Kohlenhydraten im Massenspektrometer wenig bekannt. Der Grund dafür ist die geringe Flüchtigkeit und thermische Labilität dieser Verbindungen, da es zur Aufnahme eines Massenspektrums notwendig ist, die untersuchte Substanz in den Gasraum der Ionenquelle zu überführen. *R. I. Reed et al.* (8) zeigten 1958, daß durch Einbringen der Substanzprobe in fester Form direkt in die Ionenquelle auch von den schwerflüchtigen Kohlenhydraten Massenspektren aufgenommen werden können. Diese „direkte Einlaßtechnik“ ist inzwischen zu einer Standardmethode der Massenspektrometrie organischer Stoffe entwickelt worden (9).

Die Informationen, die man aus dem Massenspektrum eines Saccharids erhalten will, betreffen Molekulargewicht, Größe des Halbacetalringes, Zugehörigkeit zu einer der stereoisomeren Reihen, Stellung bestimmter ausgezeichnete Substituenten und, bei Oligosacchariden, die Art und Verknüpfung der einzelnen Zuckerreste. Diesen Ansprüchen genügen die Massenspektren der freien Saccharide nicht. Daher sind zahlreiche Derivate der Monosaccharide massenspektrometrisch untersucht worden. Keines dieser Derivate liefert jedoch ein Massenspektrum, aus dem Lösungen für alle angeführten Strukturprobleme gleichzeitig entnommen werden können. So ist in den Massenspektren aller untersuchten Zuckerderivate, mit Ausnahme der Mercaptale, die Intensität des Molekül-Peaks so gering, daß er oft nicht identifiziert werden kann. Das Molekulargewicht muß daher aus der Massenzahl des Peaks eines Fragmentions ermittelt werden. Der Molekül-Peak fehlt auch in den Massenspektren einfacher Acetale (10). Diese Substanzen sind offensichtlich sehr empfindlich gegen Elektronenstoß. Man muß daher erwarten, daß in den

Massenspektren anderer, bisher noch nicht untersuchter einfacher Saccharidderivate der Molekül-Peak ebenfalls keine nennenswerte Intensität besitzen wird. Zur massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung ist es daher vorteilhaft, die Massenspektren mit einer Feldionenquelle aufzunehmen. *H. F. Beckey (11)* zeigte am Beispiel der Ribose, daß diese Massenspektren intensive Peaks bei den Massenzahlen M und $M + 1$ enthalten.

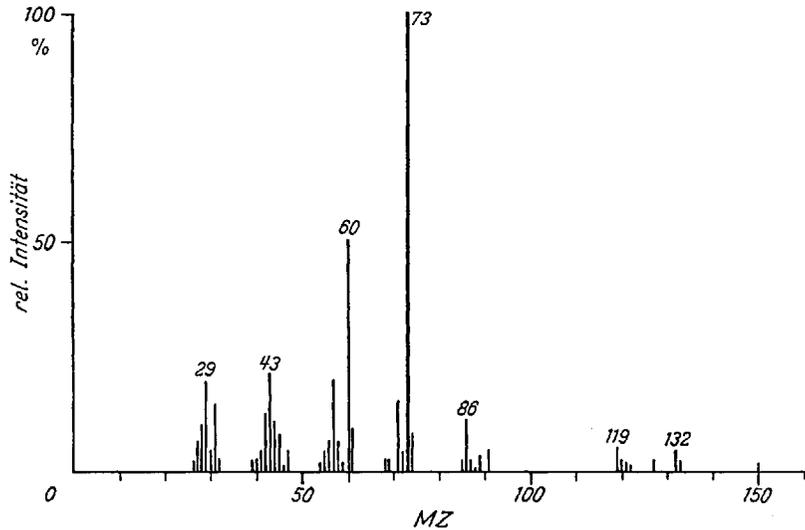


Abb. 1. Massenspektrum der D-Ribose (Elektronenstoß-Ionenquelle, 70 eV)

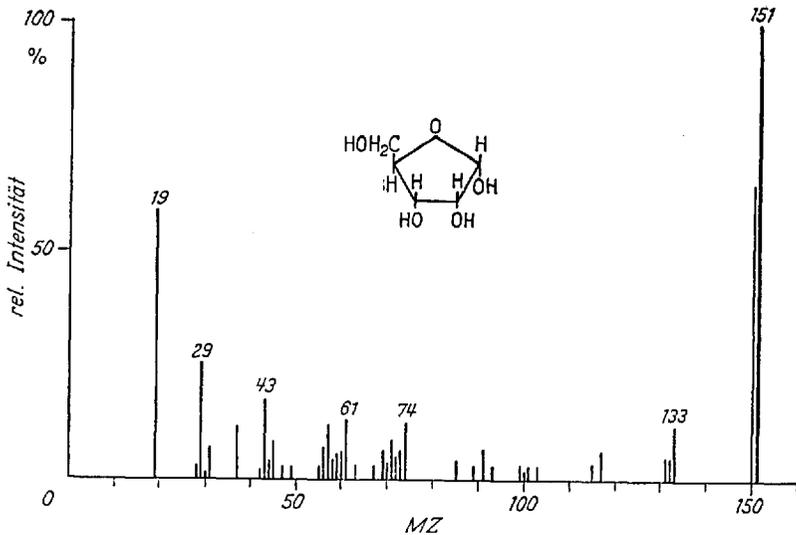


Abb. 2. Massenspektrum der D-Ribose (Feldemissions-Ionenquelle)

Ob diese Massenspektren auch für Strukturanalysen der Monosaccharide geeignet sind, ist nicht bekannt.

Die Derivate der Kohlenhydrate unterscheiden sich in ihrer Eignung für massenspektrometrische Strukturanalysen. Je nach dem vorliegenden Problem empfiehlt es sich, ein bestimmtes Derivat herzustellen und dessen Massenspektren aufzunehmen. Da ein entscheidender Vorteil der Massenspektrometrie in der Analyse sehr kleiner Substanzmengen besteht, müssen diese Derivate im Mikromaßstab leicht zugänglich sein und in möglichst reiner Form anfallen. Eine gaschromatographische Abtrennung des gewünschten Derivats von anderen Reaktionsprodukten erleichtert diese Aufgabe wesentlich.

Im folgenden sollen die Massenspektren der verschiedenen Kohlenhydratderivate einzeln besprochen werden. Als Abkürzungen werden dabei M für Molekulargewicht, ME für Masseneinheit und MZ für Massenzahl benutzt. In den ersten Abschnitten werden die Zerfallsreaktionen besprochen, die zu den Massenspektren der Monosaccharidderivate führen. Die Kenntnis dieser Reaktionen ist die Grundlage jeder massenspektrometrischen Strukturanalyse. Anschließend soll gezeigt werden, wie die Massenspektren zur Aufklärung strukturchemischer Probleme benutzt werden können. Die letzten Abschnitte bringen dann die Diskussion der Massenspektren von Monosacchariden, die sich durch Austausch einer Hydroxylgruppe gegen eine andere funktionelle Gruppe von den einfachen Zuckern ableiten, und von Oligosacchariden.

I. Methylglykoside der Pentosen und Hexosen

Die Einführung einer glykosidischen Methoxy-Gruppe erhöht die Flüchtigkeit der Pentosen und Hexosen. Die Massenspektren dieser Zuckerderivate können daher mit der direkten Einlaßtechnik aufgenommen werden (12, 13).

In diesen Massenspektren wird ein Molekül-Peak nicht beobachtet, wohl aber Peaks bei MZ $M-1$ und $M+1$. Ionen der letzten Art entstehen in der Ionenquelle durch eine intermolekulare Wasserstoffübertragung. Sie werden auch in den Massenspektren einfacher aliphatischer Alkohole und der meisten Zuckerderivate gefunden. Die Intensität der Peaks im oberen Massenbereich der Spektren ist gering, selbst wenn die Energie der ionisierenden Elektronen von 70 eV auf 15 eV herabgesetzt wird (12). Sowohl bei den Methylpentosiden als auch bei den Methylhexosiden werden die Ionen, die zu einem deutlich erkennbaren Peak größerer MZ führen, durch Verlust eines Fragments der Masse 31 gebildet. Bei den Methyl-

Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten

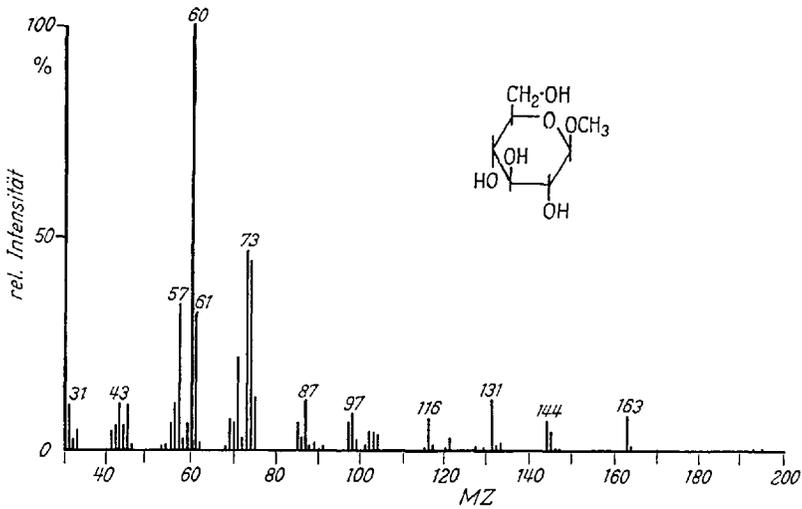
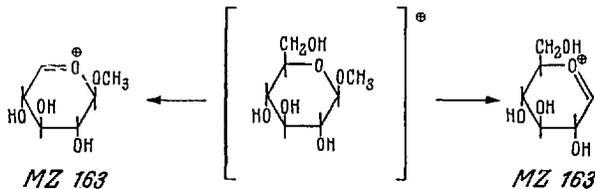
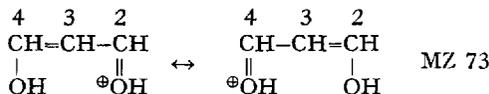


Abb. 3. Massenspektrum des Methyl-β,D-Glucopyranosids (70 eV)

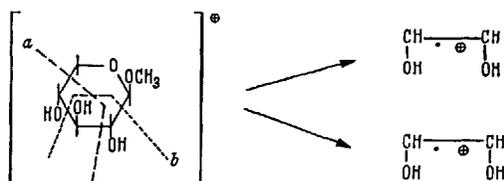
pentopyranosiden ist dies die glykosidische Methoxy-Gruppe, bei den Hexosederivaten können Ionen der gleichen Masse auch durch Spaltung der C-5/C-6-Bindung entstehen:



Der Abspaltung der CH₃O-Gruppe folgt die Eliminierung eines Wassermoleküls zu Ionen der MZ 115 bzw. MZ 145. Der Mechanismus dieser Wassereliminierung kann nicht angegeben werden, da keine Untersuchungen am Kohlenstoffatom deuterierter Pentosen und Hexosen bekannt sind. Die beiden größten Peaks in den Massenspektren aller Methylglykoside der Pentosen und Hexosen besitzen die MZ 73 und 60. Versuche mit O-deutertem Methyl-β,D-arabopyranosid-d₃ (12) ergaben, daß die Ionen der MZ 73 zwei Hydroxylgruppen enthalten müssen. In Analogie zu den Massenspektren permethylierter Zucker kann diesem Ion die folgende Struktur zugeschrieben werden:



Für die Ionen der MZ 60 ergaben die gleichen Untersuchungen die Struktur eines Dihydroxyäthylens. Sie können daher aus den Kohlenstoffatomen 2 und 3 oder 3 und 4 des Methyl-pentosids gebildet werden:



In den Massenspektren der diastereomeren Methyl- β -pentopyranoside werden quantitative Unterschiede in den relativen Intensitäten einiger Peaks gefunden. Die Massenspektren sind jedoch schlecht quantitativ reproduzierbar, so daß eine sterische Zuordnung auf diesem Wege unsicher bleibt.

II. Permethylierte Methyl-Pentoside und Methyl-Hexoside

1. Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- β -pentopyranoside

Monosaccharide lassen sich durch Umsetzen mit Methyljodid und Silber- oder Bariumoxid in Dimethylformamid nach *Kuhn* (14) glatt permethylieren. Diese Reaktion kann auch leicht im Mikromaßstab durchgeführt werden. Die Tetramethyläther der Pentosen lassen sich im Hochvakuum unzerstört destillieren und auch gaschromatographisch reinigen (15). Sie eignen sich daher sehr gut zur massenspektrometrischen Analyse.

Das Verhalten der permethylierten Pentosen im Massenspektrometer ist eingehend untersucht worden (16, 17, 18). Das Massenspektrum des Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- β -D-arabopyranosids zeigt Bild 4. Wie in den Massenspektren der Methylglykoside kann auch hier kein Molekül-Peak nachgewiesen werden. Außerdem ist die Intensität aller Peaks oberhalb der MZ 101 gering. Gleichwohl sind diese Peaks gut reproduzierbar und charakteristisch für die untersuchte Pentose. Zur Aufklärung der Zerfallsmechanismen wurden die Massenspektren selektiv deuterierter Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- β -D-arabopyranoside (16) aufgenommen, in denen die Kohlenstoffatome C-1, C-2 und C-4 durch CD_3O -Substituenten und die Atome C-1 und C-5 durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Deuterium markiert waren. Die Anwesenheit eines oder mehrerer Deuteriumatome im Fragment-Ion macht sich in einer entsprechenden Massenverschiebung bemerkbar (Bild 5).

Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten

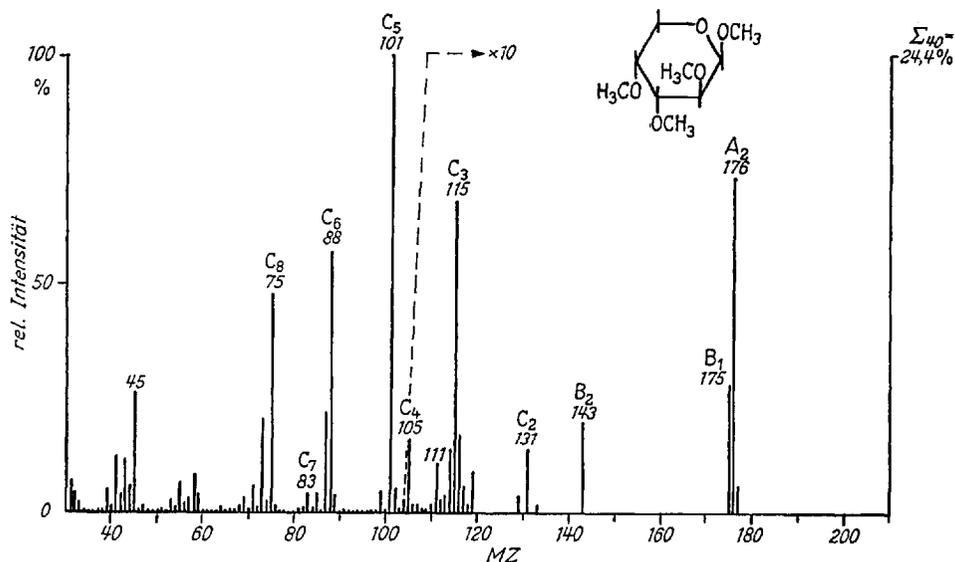


Abb. 4. Massenspektrum des Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-β-D-arabopyranosids (70 eV)

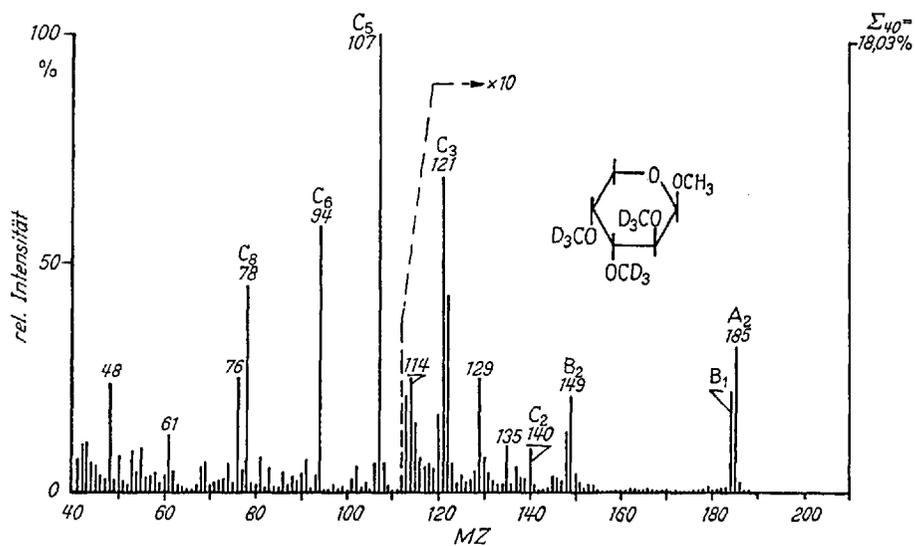
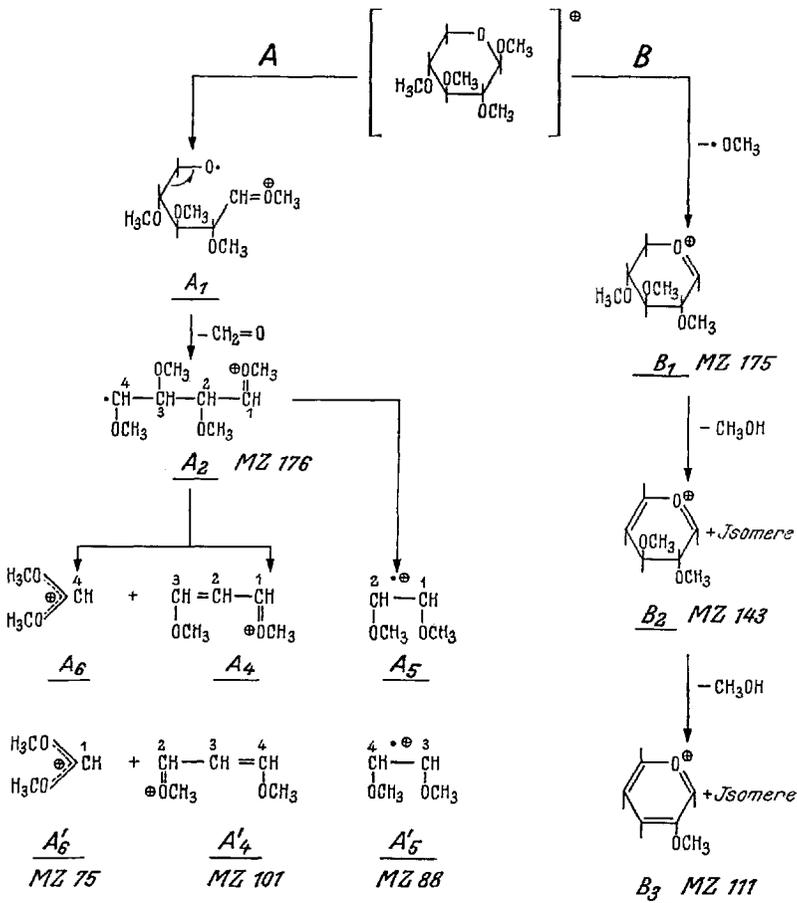
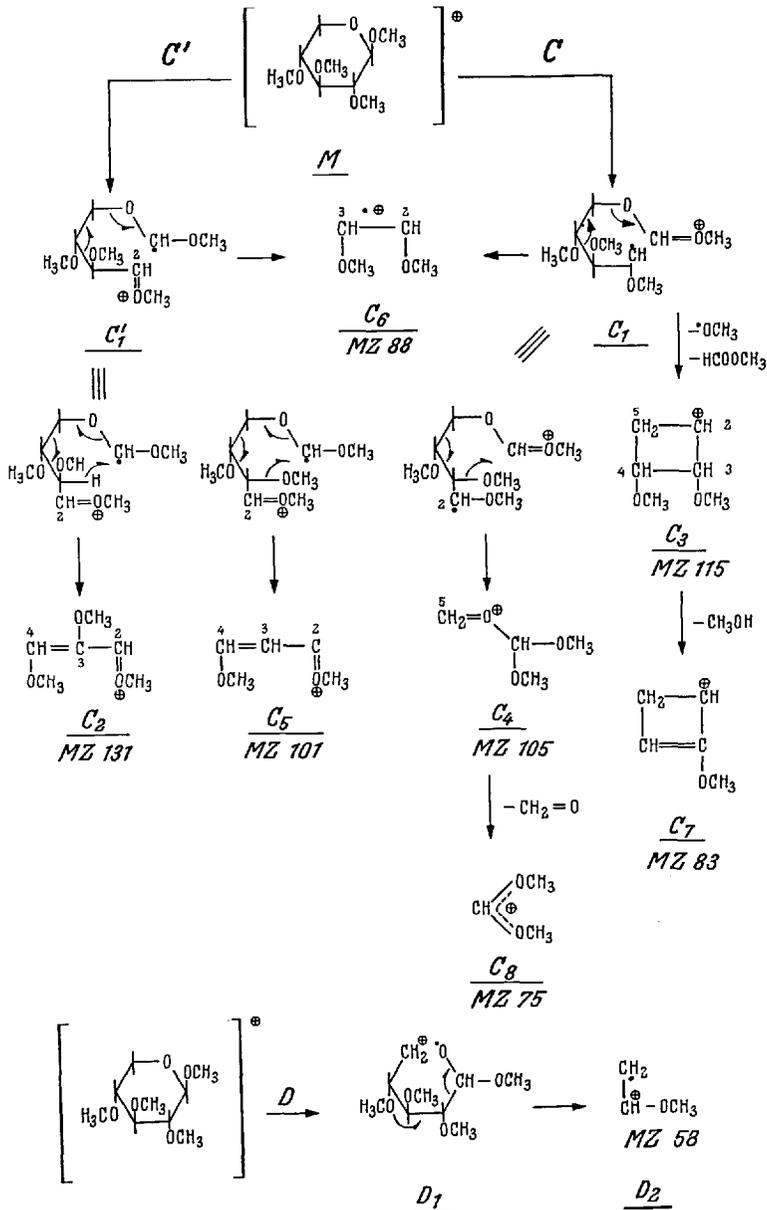


Abb. 5. Massenspektrum des Methyl-2,3,4-tri-O-trideuteromethyl-β-D-arabopyranosids (70 eV)

Auf Grund dieser Versuche kann der durch Elektronenstoß bewirkte Abbau eines permethylierten Pentopyranosids durch die in Schema I angegebenen Reaktionen beschrieben werden. Zahlreiche Ionen im Massenspektrum der permethylierten Methyl-pentoside können durch mehrere Zerfallsreaktionen gebildet werden. Diese isomeren Ionen enthalten dann verschiedene Teile des Zuckermoleküls. Die Bildung eines Isomeren ist im allgemeinen jedoch deutlich bevorzugt. In das Schema sind nur die vorherrschenden Reaktionswege aufgenommen worden. Ferner wurde zur Vereinfachung angenommen, daß der Zerfall des Zuckermoleküls stufenweise in aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten erfolgt. Gerade für die sehr häufig gebildeten Ionen lassen sich aber Zerfallsmechanismen anführen, in denen die Ionen in einem Schritt aus dem Molekül entstehen:



Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten



In den Massenspektren einfacher Acetale (10) findet man eine bevorzugte Spaltung der Bindungen der Acetalgruppierung. Analog läßt sich die Entstehung des Massenspektrums eines permethylierten Methylpentopyranosids durch Spaltung einer der Bindungen der Acetalgruppe

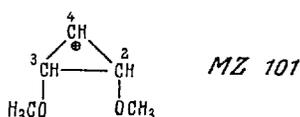
im ersten Reaktionsschritt beschreiben. Die Abspaltung des H-Atoms an C-1 führt zu einem sehr kleinen Peak bei MZ M-1. Diese Reaktion hat offensichtlich keine Bedeutung und ist nicht in das Schema aufgenommen worden. Die Spaltungen der übrigen drei Bindungen der Acetalgruppe führen zu den Ionen A_1 , B_1 und C_1 . Jedes dieser Ionen ist der Ausgangspunkt einer Reaktionsfolge. Die auf den verschiedenen Wegen gebildeten Ionen sollen durch den Buchstaben A, B oder C gekennzeichnet werden.

Ionen, deren Entstehung durch die primäre Spaltung anderer Bindungen eingeleitet werden, werden gleichfalls beobachtet, sind aber wenig typisch. Z.B. läßt sich eine Reaktionsfolge D angeben, die zu einem Ion D_2 der MZ 58 führt: Aus A_1 kann ein Formaldehydmolekül eliminiert werden. Die Ionen der MZ 176 entstehen nur durch die Eliminierung von C-5 und des Ringsauerstoffes. Sie zerfallen unter Bruch der C-2/C-3-Bindung zu Ionen A_5 der MZ 88, die je nach der Ladungsverteilung die Kohlenstoffatome C-1 und C-2 oder C-3 und C-4 enthalten. Diese Ionen machen aber nur 10 % bzw. 16 % aller Ionen MZ 88 aus. Die Mehrzahl der Ionen MZ 88 werden durch die Reaktionsfolge C gebildet. Weitere Abbauege der Ionen A_3 sind Wanderungen einer Methoxygruppe von C-2 nach C-4 oder von C-3 nach C-1. Wieder kann die Ladung bei jedem der Fragmente verbleiben, so daß die Ionen A_4 und A_4' der MZ 101 oder Ionen A_6 und A_6' der MZ 75 resultieren. Ionen der MZ 75 und MZ 101 entstehen ebenfalls durch die Reaktionsfolge C. Der Anteil der nach A gebildeten Ionen an den Peaks MZ 101 und 75 läßt sich zu ca. 30 % abschätzen.

Die Abspaltung der glykosidischen Methoxy-Gruppe aus dem Molekül-Ion führt zu dem Ion B_1 der MZ 175. Die Ionen B_1 können in aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten zwei Moleküle Methanol eliminieren, so daß Ionen des Typs B_2 und B_3 der MZ 143 und MZ 111 entstehen. Die Formulierung dieser Reaktionen als 1,2-Eliminierungen ist nicht gesichert, für sie spricht die Bildung konjugierter Doppelbindungen. Es ist aus den Massenspektren des Cyclohexanols (19) und offenkettiger aliphatischer Alkohole (20) aber bekannt, daß bei diesen Verbindungen die Wasserabspaltung bevorzugt als 1,3- oder 1,4-Eliminierung erfolgt. Bei den Zuckern kann an Hand des vorliegenden Versuchsmaterials diese Frage nicht entschieden werden.

Weitaus die meisten Ionen in den Massenspektren der permethylierten Methyl-pentopyranoside entstehen durch die Reaktionsfolge C. Sie beginnt mit einer Spaltung der C-1/C-2-Bindung zu Ionen C_1 und C_1' . Beide Ionen können durch eine cyclische Verschiebung eines Bindungselektrons oder eines Bindungselektronenpaares zu Ionen C_6 der MZ 88 zerfallen. Die übrigen Abbaureaktionen der Ionen C_1 sind Umlagerungsreaktionen. Durch Verlust von $HCOOCH_3$ und eines CH_3O -Radikals, das zu nahezu gleichen Teilen vom C-3- oder C-4-Atom stammt, entsteht das

Ion C_3 der MZ 115. Dieser Peak ist mit denen der Ionen A_2 und B_1 einer der größten im oberen Massenbereich. Durch Wanderung des H-Atoms in C_1' von C-3 nach C-1 mit gleichzeitiger Elektronenverschiebung wird ein Ion C_2 mit der MZ 131 gebildet. Die Wanderung der Methoxy-Gruppe in C_1' führt zum Hauption C_5 der MZ 101. Durch die entsprechende Umlagerung des Ions C_1 wird das Ion C_4 der MZ 105 gebildet, das $CH_2=O$ verliert und in das Ion C_8 der MZ 75 übergeht. In einem Nebenweg der zum Ion C_5 führenden Fragmentierung wandert die Methoxygruppe in C_1 von C-4 nach C-1. Dieser Mechanismus liefert Ionen, die die C-Atome 2, 3, 4 und die Methoxy-Gruppen an C-2 und C-3 enthalten. Die Ionen C_5' werden als Cyclopanderivate formuliert:



Die besprochenen Zerfallsreaktionen sind aus dem Massenspektrum des Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- β -D-arabopyranosids abgeleitet worden. Die Massenspektren der übrigen permethylierten Methyl-pentopyranoside (17) sind diesem so ähnlich, daß dort die gleichen Fragmentierungen angenommen werden können. Die Massenspektren der einzelnen Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-pentoside zeigen jedoch gut reproduzierbare quantitative Unterschiede in bestimmten Peak-Intensitäten (siehe Abschnitt VII).

2. Methyl-2,3,5-tri-O-methyl- β -pentofuranoside

Der Abbauweg A in den Massenspektren der Pentopyranoside beginnt mit der Eliminierung des C-5 und des Ringsauerstoffes als CH_2O . Diese Reaktion ist in den Massenspektren der permethylierten Methyl-pentofuranoside nicht möglich. Die Peaks der Reihe A fehlen daher im Massenspektrum des Methyl-2,3,5-tri-O-methyl- β -D-arabofuranosids (17) (Abb. 6). Der Abbauweg C scheint auf den ersten Blick weniger durch die Ringverengung beeinflußt zu werden, denn Peaks bei den MZ 131 (C_2), 115 (C_3), 101 (C_5), 88 (C_8) und 75 (C_8) werden im Spektrum gefunden, nur Ionen C_4 der MZ 105 können aus einem Furanosederivat nicht entstehen. Es ist aber auffallend, daß die Intensität des Peaks MZ 88 im Spektrum der Arabofuranose erheblich herabgesetzt ist. Dies spricht für eine Bildung der Ionen C_8 im Massenspektrum des Arabopyranosids durch eine cyclische Elektronenverschiebung im Sechsring des intakten Molekül-Ions. Diese synchrone Elektronenverschiebung ist im Fünfring der Furanoseform nicht möglich. Gleiches gilt für die unter Wanderung einer Methoxygruppe formulierte Entstehung der Ionen C_5 der MZ 101. Diese

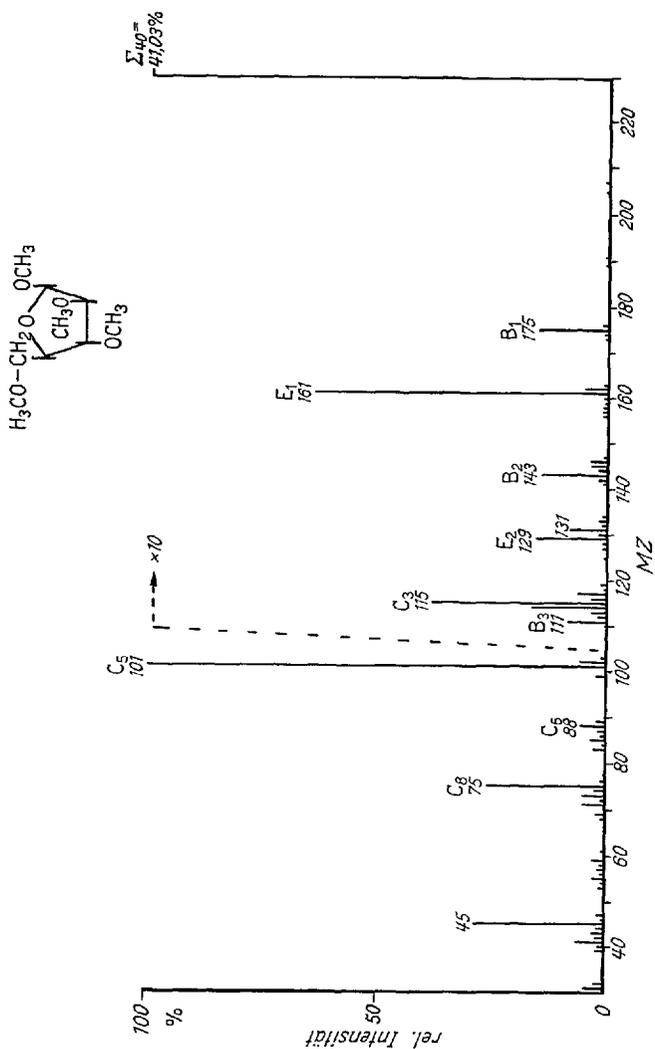


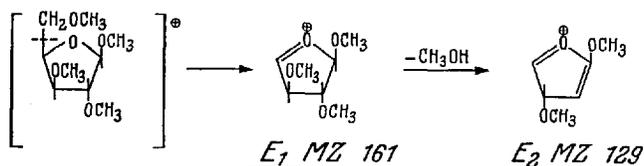
Abb. 6. Massenspektrum des Methyl-2,3,5-tri-O-methyl-β-D-arabofuranosids (70 eV)

Ionen müssen im Massenspektrum der permethylierten Methyl-arabofuranoside einen anderen Bildungsmechanismus besitzen.

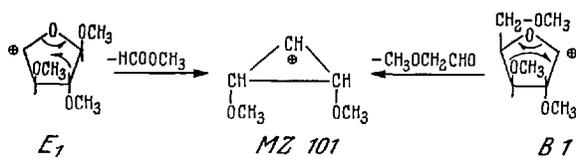
Die Reaktionsfolge B, die mit der Abspaltung der glykosidischen Methoxygruppe beginnt, bleibt auch im Massenspektrum des Arabofuranosids erhalten.

Im Massenspektrum des permethylierten Methyl-arabofuranosids wird ein zusätzlicher Abbauweg E beobachtet. Ebenso wie die Abspaltung der glykosidischen Gruppe führt auch die Spaltung der C-4/C-5-Bin-

ung zu einem stabilen Oxoniumion E_1 . In dieser Reaktionsfolge E wird aus dem Ion E_1 der MZ 161 ein Methanol-Molekül eliminiert zum Ion E_2 der MZ 129. Diese beiden Ionen sind charakteristisch für permethylierte Pentofuranoside.



Es ist vorgeschlagen worden, daß bei den Pentofuranosiden das besonders bevorzugte Ion der MZ 101 aus dem Ion B_1 durch den Verlust von $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{O}$ entsteht (17). Eine entsprechende Reaktion läßt sich für die Eliminierung von HCOOCH_3 aus dem Ion E_1 angeben:

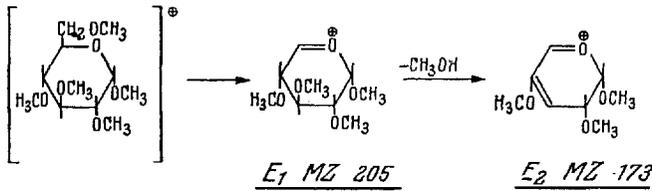


Ein dritter Weg zum Ion der MZ 101 könnte die gleichzeitige Eliminierung von Methoxyacetaldehyd und eines CH_3O -Radikals sein. Zwischen diesen Mechanismen kann durch Aufnahme der Massenspektren geeignet deuterierter Derivate entschieden werden. Diese Versuche stehen jedoch noch aus. Aus dem Massenspektrum der 2,3,5-Tri-O-methyl- β -D-arabofuranose (18), das neben dem Peak MZ 101 einen intensiven Peak der MZ 87 enthält, kann man schließen, daß der zuletzt genannte Mechanismus zu ca. 50 % eingeschlagen wird.

3. Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-hexopyranoside

Die permethylierten Methyl-hexoaldopyranoside sind ebenso wie die entsprechenden Derivate der Pentosen präparativ leicht zugänglich und auf Grund ihrer relativ großen Flüchtigkeit und thermischen Stabilität für massenspektrometrische Untersuchungen gut geeignet. Die Massenspektren dieser Verbindungen sind ebenfalls eingehend auf ihre Eignung zur Strukturanalyse untersucht worden (12, 18). So sind von N. K. Kochetkov et al. (18) die Massenspektren zahlreicher selektiv deuterierter Pentamethyl-glucoside angegeben worden.

Zur Deutung der Massenspektren können im wesentlichen die für Pentosen in Schema I angeführten Reaktionen benutzt werden¹. Die Anwesenheit eines CH_2OCH_3 -Substituenten an C-5 führt bei einigen Ionen zu einer Massenverschiebung um 44 ME. Dieser Substituent ermöglicht auch die bei den Pentofuranosiden besprochene Reaktionsfolge E. Das Ion E_1 der MZ 205 spaltet in einem zweiten Zerfallsschritt die Methoxygruppe an C-3 als Methanol ab. Die Abspaltung eines zweiten Methanolmoleküls erfolgt nicht:



Eine mehrfache Methanol-Eliminierung tritt jedoch in der B-Reihe ein. Die Abspaltung der glykosidischen Methoxy-Gruppe liefert das Ion B_1 der MZ 219, das in den Spektren der permethylierten Methyl-hexopyranoside den ersten, mit Sicherheit erkennbaren Peak mit großer MZ ergibt.

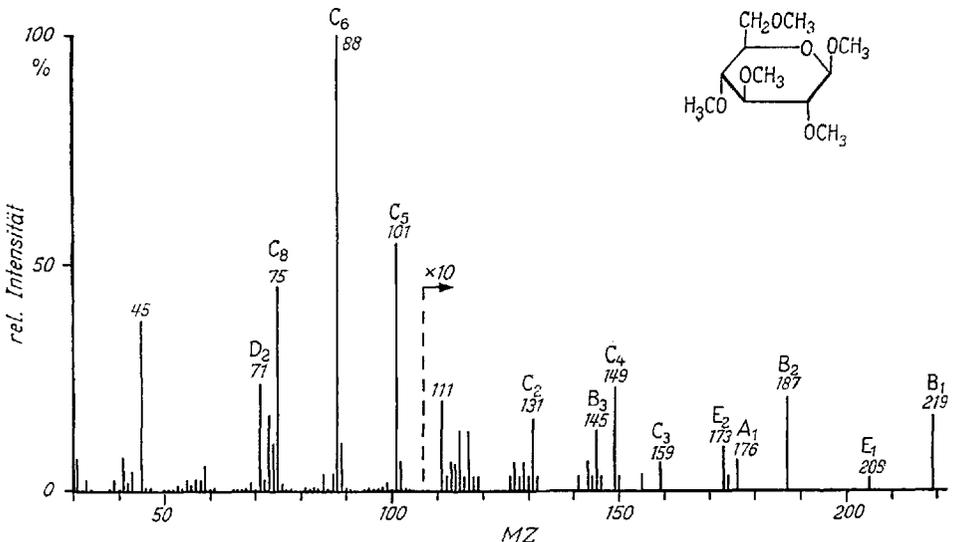
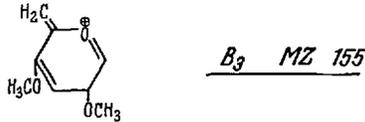


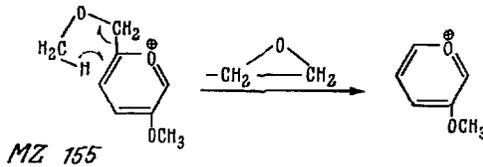
Abb. 7. Massenspektrum des Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl- α -D-glucopyranosids (70 eV)

¹ Ein Teil der in (18) und (21) angegebenen Formulierungen kann nicht richtig sein. Dies ergibt sich zwangsläufig aus dem Massenspektrum des Tri-deutero-methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-glucopyranosids (D. Müller, Chem. Staatsinstitut Hamburg, unveröffentlicht).

Wie bei den entsprechenden Pentosederivaten wird anschließend aus B_1 bevorzugt der Methoxy substituent an C-3 als Methanol abgespalten. Das Ion B_2 der MZ 187 verliert ein weiteres Molekül Methanol zum Ion B_3 der MZ 155. An diesem dritten Reaktionsschritt sind alle Methoxy-Gruppen des Ions B_2 beteiligt, auch die an C-6. Es müssen daher Ionen mit einer exocyclischen Doppelbindung angenommen werden, die in ihrer Struktur von den Ionen B_3 der permethylierten Methylpentosen abweichen:



In den Massenspektren der permethylierten Methyl-hexopyranoside wird ein Peak der MZ 111 beobachtet. Für die Bildung von Ionen der MZ 111 wurde die Eliminierung von C-6 als Äthylenoxyd vorgeschlagen (21). Dieser Mechanismus, der eine Wanderung eines H-Atoms aus der Methoxy-Gruppe an C-6 voraussetzt, ist experimentell nicht gesichert:



Die Reaktionsfolge A beginnt bei den Hexopyranosiden mit der Eliminierung von Methoxyacetaldehyd und führt zum gleichen Ion A_2 der MZ 176 wie bei den Pentopyranosiden. Der weitere Zerfall von A_2 liefert wieder Ionen A_4 , A_5 und A_6 der MZ 101, MZ 88 und MZ 75. Die Peaks bei diesen MZ sind die größten in den Massenspektren aller permethylierten Methyl-hexopyranoside. Zum Unterschied zu den permethylierten Methyl-pentopyranosiden ist jedoch der Peak MZ 88 der Hauptpeak.

Die Ionen der MZ 101, MZ 88 und MZ 75 entstehen auch in den Massenspektren der Hexopyranoside vorwiegend durch den Abbauweg C. Dies wird ausgezeichnet von den von *N. K. Kochetkov et al.* (18) angegebenen Daten der deuterierten Methyl-tetra-o-methyl-glucoside gestützt. Ferner sind die MZ der Ionen C_2 , C_3 , C_6 und C_8 , die alle C-5 nicht mehr enthalten können, unverändert 131, 101, 88 und 75, während die der Ionen C_3 und C_4 entsprechend der Masse des CH_3OCH_2 -Substituenten von 115 und 105 auf 159 und 149 erhöht sind. Gleiches gilt für ein Ion C_7 , das aus C_3 durch Abspaltung von Methanol entsteht. Durch die Massenverschiebung von 44 ME erscheinen die Peaks dieser Ionen in einem Massenbereich des Spektrums, in dem sonst keine größeren Peaks auftreten.

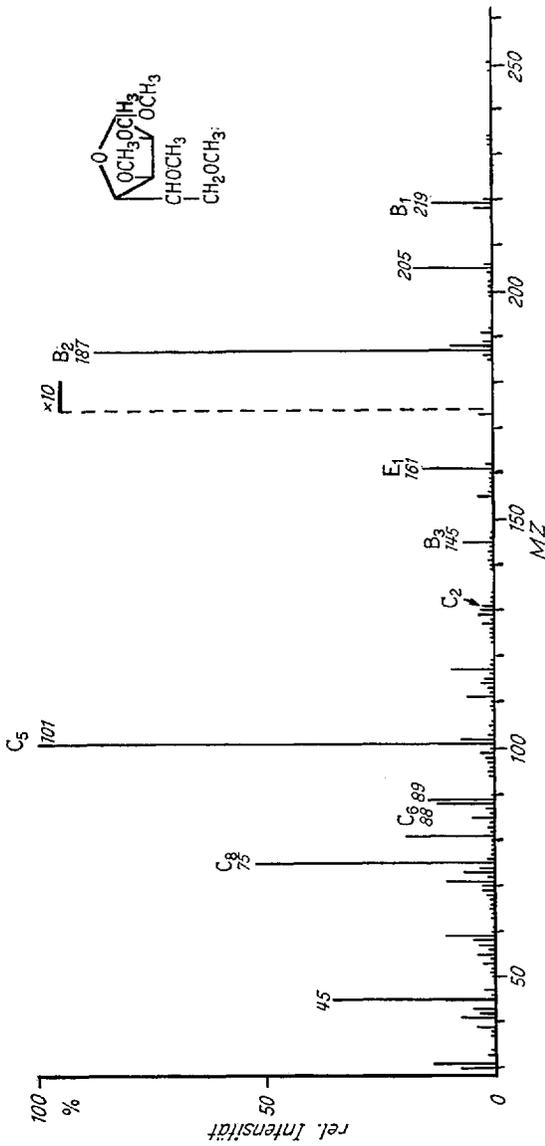
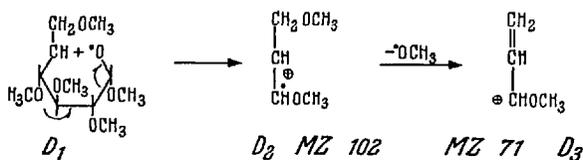


Abb. 8. Massenspektrum des Methyl-2,3,5,6-tetra-O-methyl- α -D-galaktofuranosids (70 eV)

Sie sind daher in den Massenspektren der permethylierten Methylhexoside viel auffälliger als in den Spektren der Pentosederivate.

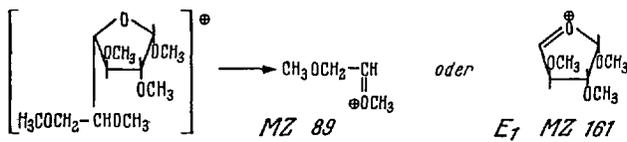
Der Reaktionsweg D würde in den Massenspektren der permethylierten Methylhexopyranoside zu einem Ion D₂ der MZ 102 führen. Dieses Ion kann nicht mit größerer Intensität nachgewiesen werden, jedoch

kann die Bildung eines Ions D_3 der MZ 71 als Stabilisierung des Ions D_2 aufgefaßt werden:



4. Methyl-2,3,5,6-tetra-O-methyl-hexofuranoside

Abbildung 8 gibt das Massenspektrum des Methyl-2,3,5,6-tetra-O-methyl- α ,D-galaktofuranosids wieder (22). Wie bei den Pentosiden unterscheiden sich auch die Massenspektren der Pyranose- und Furanoseform der Hexoside erheblich. Kennzeichnend für die Massenspektren der Hexofuranoside ist die leichte Spaltung der C-4/C-5-Bindung, die zum Ion E_1 der MZ 161 und zu einem Ion der MZ 89 führt:



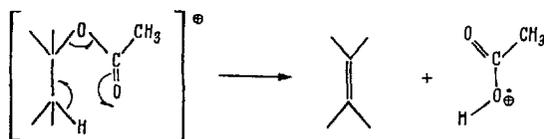
Die Bildung der übrigen Ionen erfolgt nach den gleichen Reaktionsmechanismen wie in den Massenspektren der permethylierten Methylpentofuranoside.

III. Peracetylierte Pentosen und Hexosen

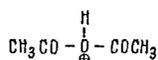
1. Tetra-O-acetyl-pentopyranosen und Penta-O-acetyl-hexopyranosen

Die peracetylierten Pentosen und Hexosen sind präparativ ebenso leicht zugänglich wie die permethylierten Derivate und können gaschromatographisch gereinigt werden (23). Ihr Verhalten gegen Elektronenstoß im Massenspektrometer ist eingehend untersucht worden (12, 24). K. Biemann et al. haben zur Aufklärung der Zerfallsmechanismen die Massenspektren einiger selektiv mit Trideuteroessigsäure veresterter Derivate aufgenommen.

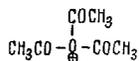
Acetoxy-Gruppen im Molekül können durch Elektronenstoß als Essigsäure abgespalten werden. Diese Reaktion erfolgt ähnlich leicht wie die Eliminierung einer Hydroxy-Gruppe als H_2O . Der Reaktionsmechanismus ist die für Ketoverbindungen typische McLafferty-Umlagerung (25):



Acetate verlieren zudem häufig den Acetyl-Rest als Keten-Molekül. Beide Reaktionen können auch in Fragment-Ionen eintreten. Man beobachtet daher in den Massenspektren von Acetaten zahlreiche Ionen, deren MZ sich um 42 oder 60 ME unterscheiden. Das Acetyl-Ion CH_3CO^+ gibt in diesen Massenspektren einen großen Peak der MZ 43; in den Massenspektren der Polyacetate werden außerdem intensive Peaks der MZ 103 und MZ 145 gefunden. Für die Ionen dieser MZ konnte *K. Biemann* die folgenden Strukturen beweisen:



MZ 103



MZ 145

Aus den angeführten Gründen enthalten die Massenspektren der Polyacetate viele Peaks.

Auch das Massenspektrum der Penta-O-acetyl- α ,D-glucopyranose (Abb. 9) zeigt erheblich mehr Peaks als die entsprechende Pentamethyl-Verbindung. Dies ist typisch für die Massenspektren der peracetylierten Pentosen und Hexosen. Wegen der Häufung leicht absplittbarer O-Acetylgruppen weicht der Zerfallsmechanismus in den Massenspektren dieser Stoffe erheblich von dem der methylierten Derivate ab. Von den im Schema I angeführten Reaktionsfolgen lassen sich nur die Ionen des Typs B und E in geringer Intensität nachweisen. Die Abspaltung der glykosidischen Acetoxy-Gruppe gibt bei den Hexosen das Ion B_1 der MZ 331, bei den Pentosen das Ion B_1 der MZ 259. Das durch den Verlust von C-6 entstehende Ion E_1 besitzt die MZ 317. Sowohl aus dem Ion B_1 als auch aus dem Ion E_1 können mehrfach in wechselnder Reihenfolge Essigsäure und Keten eliminiert werden.

Von den Ionen der Reihe C führt nur das Ion C_5 zu einem größeren Peak der MZ 157. *K. Biemann* konnte nachweisen (26), daß auch in den Massenspektren der peracetylierten Zucker dieses Ion vorwiegend aus den Atomen C-2, C-3 und C-4 mit zwei Acetoxy-Gruppen an C-2 und C-4 gebildet wird. Aus jeder der Acetoxy-Gruppen des Ions C_5 kann ein Keten-Molekül zu Ionen der MZ 115 und MZ 73 abgespalten werden.

Der bevorzugte Abbauweg der peracetylierten Pentosen und Hexosen beginnt mit der Eliminierung der Acetoxy-Gruppe an C-3 als Essigsäure.

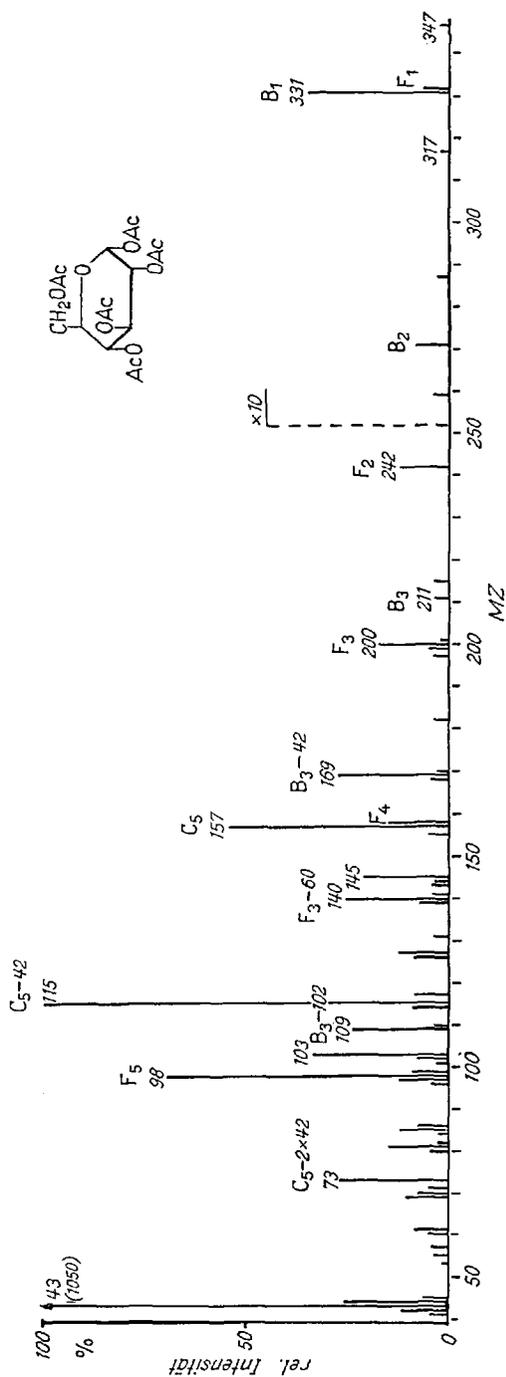
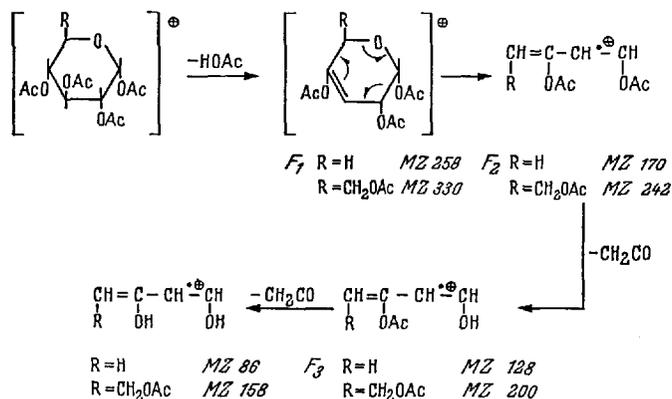


Abb. 9. Massenspektrum der Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose (70 eV)

Das entstandene Ion hat eine Dihydropyranstruktur, es zerfällt sehr leicht in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Abspaltung des Ring-sauerstoffs und C-1 (als $O=CH-O-COCH_3$). Der Peak des ersten Ions dieser Reihe F, dessen MZ in den Spektren der Pentosen 258 und in denen der Hexosen 330 beträgt, ist daher sehr klein. Der Peak des Ions F_2 mit der MZ 170 bzw. MZ 242 beherrscht dagegen die oberen Massenbereiche der Spektren. Von den verschiedenen Autoren sind erhebliche Intensitätsunterschiede für diesen Peak gefunden worden, in einem Fall sogar ein Anstieg auf ca. 80 % rel. Intensität (21). Eine thermische Eliminierung von Essigsäure könnte daher an der Reaktionsfolge F beteiligt sein. Der Verlust von Keten, Essigsäure und einem weiteren Molekül Keten führt zu den Ionen F_3 , F_4 und F_5 :



Diese Reaktionsfolge F ist für die massenspektrometrische Struktur-analyse von peracetylierten Monosacchariden sehr wichtig.

Von K. Biemann et al. (24) ist auch das Massenspektrum der Penta-O-acetyl- β ,D-fructopyranose angegeben worden. Wie in den Massenspektren der entsprechenden Acetate der Aldo-hexopyranosen sind Peaks der MZ 331 und 317 vorhanden. Da im Pyranose-Ring wie bei den Pentopyranosiden eine unsubstituierte CH_2 -Gruppe (C-6) vorhanden ist, haben die Ionen der Reihe F die gleichen MZ wie in den Massenspektren der peracetylierten Pentopyranosen. Das Massenspektrum der Penta-O-acetyl-galaktoseptanose ist ebenfalls bekannt (22). Es unterscheidet sich nur wenig von den Spektren der Penta-O-acetyl-galaktopyranose.

2. Tetra-O-acetyl-pentofuranosen und Penta-O-acetyl-hexofuranosen

Analog den permethylierten Methyl-pentosiden und -hexosiden unterscheiden sich auch die Massenspektren der peracetylierten Zucker in Pyranose- und Furanoseform durch eine Spaltung der C-4/C-5-Bindung,

die in den Furanosiden zu intensiven Peaks der MZ 245 und MZ 145 führt. Das Ion E_1 der MZ 245 verliert ein Molekül Keten und ein Molekül Essigsäure, so daß zwei weitere Peaks der MZ 203 und MZ 143 auftreten. Die gleichen Reaktionen im Ion der MZ 145 führen zu Ionen der MZ 103 und 85. Wie oben erwähnt wurde, werden Peaks der MZ 145 und MZ 103 in allen Polyacetat-Massenspektren beobachtet. Ihre Intensität ist jedoch in den Spektren der peracetylierten Hexofuranoside bedeutend erhöht.

IV. Partiiell methylierte Hexosen und Pentosen und deren Acetate

Partiiell methylierte Monosaccharide haben für die Strukturaufklärung von Polysacchariden große Bedeutung. Die Massenspektren von Tri-O-methyl-pentosen und Tetra-O-methyl-hexosen sowie von Methyl-3,4,6-tri-O-methyl- α ,D-glucopyranosid und Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- α ,D-glucopyranosid sind von *N. K. Kochetkov* et al. untersucht worden (78). Die gleichen Autoren haben auch die Massenspektren von Methyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-hexopyranosiden veröffentlicht. *D. C. De Jongh* und *K. Biemann* (26) haben die Massenspektren einer Reihe von Acetaten partiiell methylierter Pentosen und Hexosen beschrieben, unter anderem vier der fünf isomeren Mono-O-methyl-xylose-triacetate. Im Hinblick auf die große Anzahl von Isomeren ist das bisher bekannte Material lückenhaft und eine eingehende massenspektrometrische Untersuchung dieser Substanzen wünschenswert.

Der Substituent an C-1 wird in den Massenspektren der meisten Zuckerderivate leicht abgespalten. In der Mehrzahl der Ionen ist auch das C-1-Atom nicht mehr enthalten. Die Massenspektren der permethylierten Pentose- und Hexose-1-acetate sind daher denen der permethylierten Methyl-glykoside sehr ähnlich. Die Intensität der Ionen, die C-1 enthalten, ist jedoch stark herabgesetzt oder die Peaks fehlen vollständig. Es ist bemerkenswert, daß der Peak MZ 88, der Hauptpeak in den Massenspektren der permethylierten Methyl-hexopyranoside, in den Spektren der entsprechenden Hexopyranose-1-acetate klein ist, obwohl das Ion C_5 aus den Atomen C-2 und C-3 entsteht. Dies deutet auf eine Bildung des Ions C_5 aus dem Molekülion durch eine cyclische Elektronenverschiebung hin. Die Eliminierung des stabilen $HCOOCH_3$ -Moleküls aus dem Molekülion des Methyl-glykosids ist energetisch günstiger als die Abspaltung von $OCH-O-COCH_3$ aus dem Molekülion des Hexose-1-acetats. Verlust von C-1 und des Ringsauerstoffs als $HCOOCH_3$ beobachtet man auch in den Massenspektren der Methyl-glykopyranosid-tetra-acetate. Die Abspaltung eines Acetoxy-Radikals, vermutlich von C-3, aus diesem Ion der MZ 302 ergibt ein Ion der MZ 243. Abgesehen von diesen beiden Peaks

unterscheiden sich die Massenspektren der peracetylierten Methyl-hexopyranoside nicht wesentlich von denen der Penta-O-acetyl-hexopyranosen.

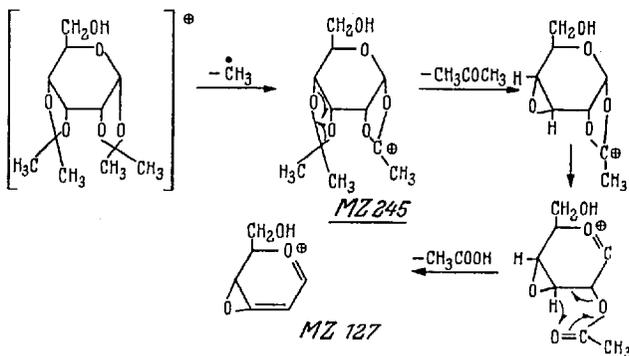
Berücksichtigt man die Differenz von 14 ME in den MZ der Ionen, die C-6 enthalten, so kann das Massenspektrum des Methyl-2,3,4-tri-O-methyl- α ,D-glucopyranosids (18) durch die in Schema I aufgeführten Reaktionen gedeutet werden. Die freie Hydroxy-Gruppe an C-6 beeinflusst das Massenspektrum daher wenig. Erhebliche Abweichungen vom üblichen Schema findet man dagegen im Massenspektrum des Methyl-3,4,6-tri-O-methyl- α ,D-glucopyranosids (18). Das Ion C_8 der MZ 75 wird zum Haption, da sich die Intensität des Ions C_6 bzw. A_5 auf die MZ 88 und MZ 74 verteilt. Ebenso führen die Ionen C_5 zu zwei Peaks bei den MZ 101 und MZ 87. Während diese und andere Massenverschiebungen um 14 ME wegen der fehlenden O-Methyl-Gruppe an C-2 zu erwarten sind, überrascht die häufige Bildung von Ionen der MZ 102 und 71. Kleine Peaks dieser MZ werden auch in den Spektren der permethylierten Methyl-hexopyranoside beobachtet, sie entstehen dort durch die Reaktionsfolge D. Die Bevorzugung dieser Abbaureaktion im Massenspektrum des Methyl-3,4,6-tri-O-methyl-glucopyranosids kann verstanden werden, wenn man den induktiv stabilisierenden Effekt einer O-Methyl-Gruppe auf eine positive Ladung am C-Atom berücksichtigt. Fehlt dieser Effekt am C-2-Atom, so verliert die primäre Spaltung der Bindung C-1/C-2 im Zuckermolekül an Bedeutung zu Gunsten einer Spaltung der Bindung zwischen Ring-Sauerstoffatom und C-5. Diese Ansicht wird gestützt durch das Massenspektrum des 3,4,6-Tri-O-methyl- β ,D-mannopyranose-diacetats (26), das sich ebenfalls durch große Peaks bei MZ 102 und 71 auszeichnet. Da die Monosaccharid-1-acetate kein Ion C_8 bilden, ist der Peak MZ 71 in diesem Fall sogar der Hauptpeak des Spektrums. Wegen der Acetoxy-Gruppe am C-2 verteilen sich die Ionen C_6 in diesem Spektrum auf die MZ 101, 129 und 87 (MZ 129 – $CH_2=C=O$) und die Ionen C_6 bzw. A_5 auf die MZ 116, 88 und 74 (MZ 116 – $CH_2=C=O$). Die gleichen Ionen führen auch im Massenspektrum des 2,3,6-Tri-O-methyl- β ,D-glucopyranose-diacetats (26) zu großen Peaks. In dieser Verbindung ist eine induktive Stabilisierung der positiven Ladung am C-2 durch die O-Methyl-Gruppe möglich, der Abbauweg D verliert daher wieder an Bedeutung. Auf diesem Wege D entstehen durch Abspaltung eines Methoxy- oder Acetoxyradikals aus D_2 zwei kleinere Peaks bei den MZ 71 und MZ 99.

Die Abbaureaktionen in den Massenspektren der Mono-O-methyl-pentose-tri-acetate und Mono-O-methyl-hexose-tetra-acetate (26) entsprechen weitgehend denen der peracetylierten Derivate.

V. O-Isopropyliden-Derivate der Pentosen und Hexosen

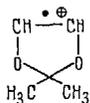
Unter acetalisierenden Reaktionsbedingungen setzen sich Monosaccharide mit Aceton zu Mono- und Di-O-isopropylidenverbindungen um. Diese in der Kohlenhydratchemie häufig zur Charakterisierung benutzten Derivate sind von *D. C. De Jongh* und *K. Biemann* (27) massenspektrometrisch untersucht worden. Entsprechend der Anzahl der cis-1,2- und/oder cis-1,3-Diol-Gruppierungen im Zuckermolekül werden Mono- oder Di-O-isopropyliden-Derivate erhalten. Das Monosaccharid kann dabei sowohl aus der Pyranose- als auch Furanoseform heraus reagieren. Durch die Umsetzung mit Aceton werden die stereoisomeren Zucker daher in Derivate umgewandelt, die sich durch die Anzahl und Größe der Ringe unterscheiden und somit Strukturisomere sind. Die Massenspektren der Strukturisomeren unterscheiden sich deutlich. Die Zerfallsmechanismen in den Massenspektren dieser bi- und tricyclischen Verbindungen sind sehr kompliziert. Sie wurden von *D. C. De Jongh* und *K. Biemann* durch Messung deuterierter Derivate und Aufnahme der Massenspektren mit einem hochauflösenden Massenspektrometer weitgehend aufgeklärt. An dieser Stelle sollen nur einige allen Isopropylidenverbindungen gemeinsame Abbaureaktionen angeführt werden.

Ein Molekül-Peak wird auch in diesen Massenspektren nicht gefunden. Die Abspaltung einer der geminalen Methylgruppen des Isopropylidenrestes gibt jedoch ein stabiles Ion, so daß sich die Spektren aller Isopropyliden-Derivate durch einen intensiven Peak bei der MZ $M-15$ auszeichnen. In den Massenspektren aller Di-O-isopropyliden-Derivate zerfällt dieses Ion durch Eliminierung von Aceton und Essigsäure weiter:

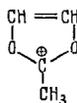


Diese Reaktionsfolge ist bei den Mono-O-isopropyliden-Derivaten nicht möglich, da die zweite intakte Isopropyliden-Gruppe fehlt. Aus dem gleichen Grunde werden in der Mehrzahl der untersuchten Di-iso-

propyliden-Verbindungen Ionen der MZ 100 und MZ 85 gebildet, während in den Spektren der Mono-isopropyliden-Derivate nur Peaks der MZ 85 mit größerer Intensität gefunden werden:

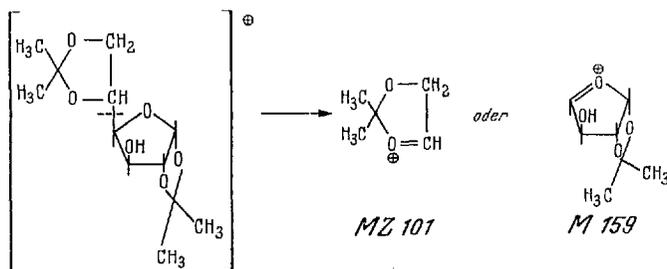


MZ 100



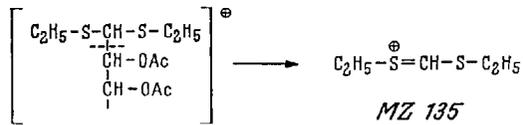
MZ 85

Di-O-isopropyliden-hexofuranosen mit einer 5,6-O-Isopropyliden-Gruppe zerfallen leicht durch Spaltung der C-4/C-5-Bindung. Die positive Ladung wird bevorzugt durch das C-5/C-6-Fragment übernommen, so daß die Massenspektren dieser Verbindungen durch einen großen Peak der MZ 101 beherrscht werden:



VI. Peracetylierte Dithioacetale und Dithioketale der Pentosen und Hexosen

Die Massenspektren der peracetylierten Di-äthyl-di-thio-acetale und -ketale der Arabinose, Galactose und Fructose und der 2-Desoxyglucose und 6-Desoxy-mannose sind von *D. C. De Jongh* (28) beschrieben worden. Im Gegensatz zu allen bisher aufgeführten Zuckerderivaten ist in den Massenspektren dieser Verbindungen ein deutlicher Molekül-Peak sichtbar. Di-thio-acetale und -ketale der Monosaccharide leiten sich von der offenkettigen Aldehyd- oder Ketoform der Zucker ab. Da die peracetylierten Verbindungen viele, leicht abspaltbare Acetoxy-Gruppen besitzen, werden diese Stoffe durch den Elektronenstoß schnell zu kleinen Fragmenten abgebaut. Größere Peaks werden nur durch Ionen gebildet, in denen die positive Ladung am C-Atom durch Mesomerie mit dem benachbarten Schwefelatom stabilisiert werden kann. So wird in den Spektren der Aldose-Derivate ein sehr großer Peak der MZ 135 gefunden:



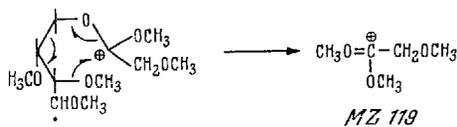
Im Massenspektrum des D-Fructose-di-äthyl-di-thio-ketal-penta-acetats kann dieses Ion nicht entstehen. Ein analoges Ion, das durch Spaltung der C-1/C-2- oder C-2/C-3-Bindung entstehen könnte, wird nicht beobachtet. Das Massenspektrum dieser Verbindung enthält daher keine großen Peaks im Massenbereich oberhalb MZ 100.

VII. Massenspektrometrie zur Strukturaufklärung einfacher Monosaccharide

Für eine massenspektrometrische Strukturaufklärung der Monosaccharide können auf Grund der in den Abschnitten II bis VI besprochenen Zerfallsmechanismen folgende Regeln abgeleitet werden:

Molekulargewicht: Das Molekulargewicht kann am einfachsten mit Hilfe der Massenspektren der peracetylierten Zucker-diäthyl-di-thio-acetale oder -äthylen-di-thio-acetale (29) bestimmt werden, da in diesen Spektren ein deutlicher Molekül-Peak vorhanden ist. Aus der MZ des Molekül-Peaks kann auf die Anwesenheit von Substituenten (z. B. Desoxy- oder Amino-Zucker) geschlossen werden. Das Molekulargewicht einfacher Monosaccharide läßt sich auch auf Grund des intensiven Peaks der MZ M-15 in den Massenspektren der O-Isopropyliden-Derivate angeben. Die Molekulargewichtsbestimmung aus den Spektren der Methyläther oder Acetate der Monosaccharide erfordert eine sorgfältige Analyse aller Peaks im oberen Massenbereich der Spektren.

Aldose-Ketose: Nur die Massenspektren der peracetylierten Monosaccharid-di-äthyl-di-thio-acetale enthalten einen großen Peak der MZ 135, die entsprechenden Diäthyl-di-thio-ketale besitzen im oberen Massenbereich keinen ähnlichen Peak. Eine Unterscheidung ist auch mittels der Massenspektren der übrigen Zuckerderivate möglich. Charakteristisch für die Spektren permethylierter Methyl-keto-hexopyranosen ist die leichte Abspaltung eines CH_3O - oder CH_3OCH_2 -Radikals vom Atom C-2 und ein Ion der MZ 119, das analog C_8 gebildet wird: (22)



Pyranose-Furanose: Eine Entscheidung über das Pyranose- oder Furanose-System im Monosaccharid ist naturgemäß mit Hilfe der Massenspektren der O-Isopropyliden-Derivate oder der Dithio-acetale nicht möglich. Sie kann an Hand der Massenspektren der Monosaccharid-acetate oder der permethylierten Methyl-glykoside eindeutig getroffen werden. Wegen der größeren thermischen Stabilität und besseren Reproduzierbarkeit der Spektren ist den letzteren Derivaten der Vorzug zu geben. Die charakteristischen Unterschiede in den Massenspektren der permethylierten Methyl-aldopyranoside und -aldofuranoside sind in Tabelle I angegeben.

Stereochemie: Eine sichere Zuordnung der Konfiguration eines einfachen Monosaccharids ist in vielen Fällen mit Hilfe der Massenspektren der Mono- oder Di-O-isopropyliden-Derivate möglich. Da die stereoisomeren Monosaccharide strukturisomere Derivate bilden, unterscheiden sich die Massenspektren erheblich (27).

Die Massenspektren der einzelnen Monosaccharid-acetate und permethylierten Methyl-glykoside unterscheiden sich nur in den Intensitäten einzelner Peaks. Dies entspricht den Erwartungen. Wegen der guten Reproduzierbarkeit der Massenspektren der permethylierten Methyl-glykoside ist auf Grund dieser quantitativen Unterschiede eine sterische Zuordnung versucht worden. Beispiele finden sich in der Literatur (17, 18). Da aber die relativen Intensitätsverhältnisse der Ionen vom Typ des verwendeten Massenspektrometers abhängen und auch innerhalb einer Geräte-Serie verschieden sein können, ist für eine sterische Zuordnung auf diesem Wege die Aufnahme von Eichspektren notwendig.

Bestimmung von O-Methyl-Gruppen: Am Sauerstoff methylierte Zucker kommen in der Natur vor. In engem Zusammenhang mit dem massenspektrometrischen Nachweis der Stellung dieser O-Methyl-Gruppen steht das Problem, die Stellung freier Hydroxy-Gruppen in partiell methylierten Monosacchariden zu bestimmen. Dies kann durch eine Nachmethylierung mit Trideuteromethyljodid (leicht zugänglich aus Trimethylsulfoxoniumjodid und D_2O (30)) und Aufnahme der Massenspektren der permethylierten Methyl-glykoside erfolgen. CD_3O -Gruppen an den verschiedenen C-Atomen des Zuckers machen sich durch charakteristische Massenverschiebungen einzelner Peaks um 3, 6, 9 oder 12 ME bemerkbar. In der Tabelle II sind die Massenverschiebungen für permethylierte Methyl-pentopyranoside mit einer oder zwei CD_3O -Gruppen angegeben. Die für die Derivate mit drei CD_3O -Gruppen zu erwartenden Massenverschiebungen ergeben sich aus den Spektren der Mono-tri-deuteromethyl-Verbindungen. Diese Tabelle ist aus den Messungen der verschiedenen Arabinose-Derivate (16) entstanden. Ein Vergleich mit den von N. K. Kochetkov et al. (18b) für die verschiedenen Methyl-glucopyranoside angegebenen Massenverschiebungen zeigt gute Übereinstimmung in

beiden Meßreihen, ein weiterer Beweis für die Allgemeingültigkeit der in Schema I angegebenen Zerfallsreaktionen. Die Werte der Tabelle II können daher auch für die Analyse der übrigen Methyl-pentopyranoside verwendet werden.

Zur Bestimmung der Stellung einer oder zweier freier Hydroxy-Gruppen in partiell methylierten Monosacchariden können auch die Massenspektren dieser Verbindungen oder die ihrer Acetate benutzt werden. Dies kann von Vorteil sein, da die verschiedenen partiell methylierten Zucker gaschromatographisch getrennt werden können. Die Analyse der Massenspektren erfolgt durch eine sinngemäße Anwendung des Schema I.

Desoxy-Zucker: Aus der MZ des Molekülpeaks im Massenspektrum der peracetylierten Desoxy-zucker-di-äthyl-di-thio-acetale kann das Fehlen einer Hydroxy- bzw. Acetoxy-Gruppe im Molekül leicht erkannt werden. Die Derivate der 2-Desoxy-Zucker besitzen in ihren Massenspektren keinen großen Peak der MZ 135, dafür aber einen charakteristischen Peak bei MZ 155. Die Massenspektren der isomeren 6-Desoxy-Zucker enthalten wieder einen Peak der MZ 135 und können so von den 2-Desoxy-Zuckern unterschieden werden.

Die Massenspektren der Tetra-O-methyläther und Tetra-O-acetate von 6-Desoxy-hexopyranosen lassen sich gut durch die üblichen Zerfallsreaktionen deuten, wenn man die Massenverschiebungen der Ionen berücksichtigt, die C-6 enthalten müssen. Bei den Methyl-6-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl-hexopyranosiden sind dies die Ionen der Reaktionsfolge B und die Ionen C₃ und C₄ (16). Die Massenspektren der Derivate der 2-Desoxy-hexosen unterscheiden sich wieder erheblich von denen einfacher Zuckerderivate. Da eine positive Ladung am C-2 nicht mehr durch die Methoxy- oder Acetoxy-Gruppe stabilisiert werden kann, treten die Abbauege C bei den Methyläthern und F bei den Acetaten nicht mehr ein. Bei den permethylierten Derivaten erfolgt der Zerfall vorwiegend nach D, so daß im Spektrum große Peaks der MZ 102 und 71 auftreten. In den Spektren der Acetate wird ein der Reaktionsfolge A des Schema I ähnlicher Abbau beobachtet:

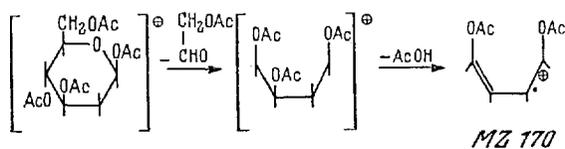


Tabelle 1. Charakteristische Unterschiede in den Massenspektren permethylierter Methyl-pyranoside und -furanoside

Ionen-Typ MZ	Methyl-pyranoside und -furanoside											
	B ₁ 219	E ₁ 205	B ₂ 187	A ₁ 176	B ₁ 175	E' ₁ 161	C' ₄ 149	C ₄ 105	C ₆ 101	C ₆ 88		
Pentosen	Pyranoside	-	-	-	5-8%	1-3%	-	-	1-3%	100%	50-100%	-
	Furanoside	-	-	-	-	1-3%	5-10%	-	-	100%	10%	-
Hexosen	Pyranoside	0,2%	0,2%	1-6%	1-3%	-	-	5-10%	-	50-70%	100%	-
	Furanoside	1%	1%	5-10%	-	-	10-15%	-	-	100%	15%	15%

Tabelle 2. Massenzahlen charakteristischer Peaks in den Massenspektren des Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-arabopyranosids und deuterierter Analoga
Stellung der CD₃O-Gruppen

MZ	1	2	3	4	1,2	1,3	1,4	2,3	2,4	3,4
176	179	179	179	179	182	182	182	182	182	182
175	178	178	178	178	178	178	178	181	181	181
131	131(80) 134(20)	134	134	131(20) 134(80)	134(80) 137(20)	134(80) 137(20)	134(80)	137	134(20) 137(80)	134(20) 137(80)
115	118	118	115(60) 118(40)	115(40) 118(60)	118	115(60) 118(40)	115(40) 118(60)	118(60) 121(40)	118(40) 121(60)	118
105	108	105	108	105	118	111	108	108	105	108
101	101	101(7) 104(93)	101(77) 104(23)	101(16) 104(84)	101(7) 104(93)	101(77) 104(23)	101(14) 104(86)	104(86) 107(14)	104(23) 107(77)	101(2) 104(91) 107(7)
88	88(90) 91(10)	88(16) 91(84)	88(10) 88(90)	88(84) 91(16)	88(16) 91(74) 94(10)	91	88(74) 91(26)	91(26) 94(74)	91	88(10) 91(74) 94(16)
75	75(20) 78(80)	75(80) 78(20)	75(20) 78(80)	75(80) 78(20)	78	75(20) 81(80)	78	78	75(80) 81(20)	78

VIII. Aminozucker

Eine ausführliche Untersuchung der Massenspektren permethylierter N-Acetyl-aminozucker (32) zeigt, daß die Anwesenheit und Stellung einer Aminogruppe massenspektrometrisch bestimmt werden kann. Die in Abschnitt II und im Schema I für die Massenspektren von permethylierten Methyl-glykosiden besprochenen Zerfallsreaktionen können auch hier zur Deutung der Spektren herangezogen werden. Ionen, die statt einer CH_3O -Gruppe die CH_3CONH -Gruppe enthalten, sind entsprechend der Differenz von 27 ME dieser beiden Substituenten in ihren MZ verschoben. Zusätzlich bilden diese Ionen durch Eliminierung von Keten aus der N-Acetyl-Gruppe um 42 ME kleinere Tochter-Ionen.

Die drei häufigsten Ionenarten C_5 , C_6 und C_8 in den Massenspektren der permethylierten Pentosen und Hexosen besitzen die MZ 101, MZ 88 und MZ 75. Sie entstehen durch die Reaktionsfolgen A und C des Schema I. Die Bildungstendenz dieser Ionen ist groß, weil in ihnen die positive Ladung durch Mesomerie stabilisiert werden kann.

Das Atom C-1 und der Substituent am C-1 sind in den meisten Ionen nicht mehr vorhanden. Eine Ausnahme ist das Ion C_8 , das aus diesen beiden Teilen des Zuckermoleküls und dem Substituenten des Atoms C-3 gebildet wird. Das Massenspektrum der permethylierten 1-Acetamido-1-desoxy-D-glucopyranose ist daher dem Spektrum des permethylierten Methyl-glucosids sehr ähnlich, nur ist der Peak des Ions C_8 von der MZ 75 zur MZ 102 verschoben. Die Bildung des Ions C_8 im Massenspektrum der permethylierten 1-Acetamido-glucose ist bemerkenswert, da ein entsprechendes Ion vom Glucose-1-acetat nicht gebildet wird.

Im Massenspektrum des Methyl-2-acetamido-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl-D-glucopyranosids (Abb. 10) sind die Ionen C_5 und C_6 , die beide das Atom C-2 mit seinem Substituenten enthalten, von den MZ 101 und MZ 88 zu den MZ 128 und MZ 115 verschoben. Die Abspaltung von Keten aus diesen Ionen führt zu Ionen der MZ 86 und MZ 73. Das Ion C_8 besitzt dagegen in diesem Spektrum die MZ 75.

Einer der typischen Zerfallsschritte für die Massenspektren permethylierter Methyl-glycoside ist die Wanderung der Methoxy-Gruppe vom Atom C-3 zum Atom C-1. Diese Umlagerung erfolgt mit einer CH_3CONH -Gruppe am C-3 nicht. Das Massenspektrum des Methyl-3-acetamido-3-desoxy-2,4,6-tri-O-methyl-D-allopyranosids (Abb. 11) zeigt erhebliche Unterschiede zu den üblichen Spektren der methylierten Zucker. Da die 3-Acetamido-Gruppe den „normalen“ Zerfall des Moleküls verhindert und zugleich die positive Ladung am C-3-Atom stabilisiert, gewinnen Nebenwege der Zerfallsreaktionen an Bedeutung. Das Spektrum dieser Verbindung enthält daher zahlreiche Peaks nahezu gleicher Größe. So

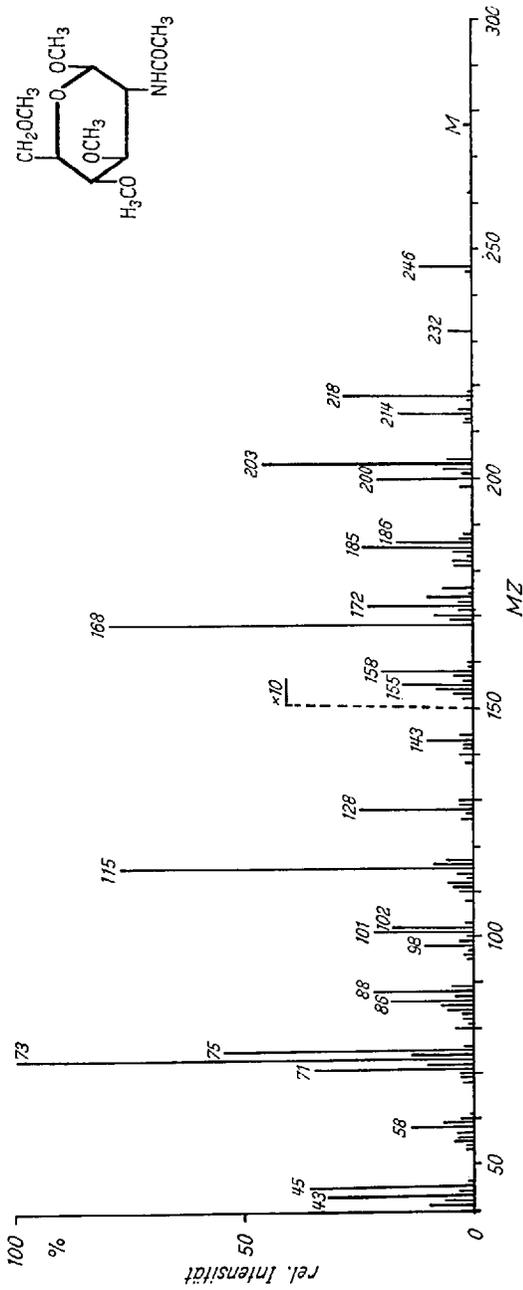


Abb. 10. Massenspektrum des Methyl-2-acetamido-2-deoxy-3,4,6-tri-O-methyl-D-glucopyranosids (70 eV)

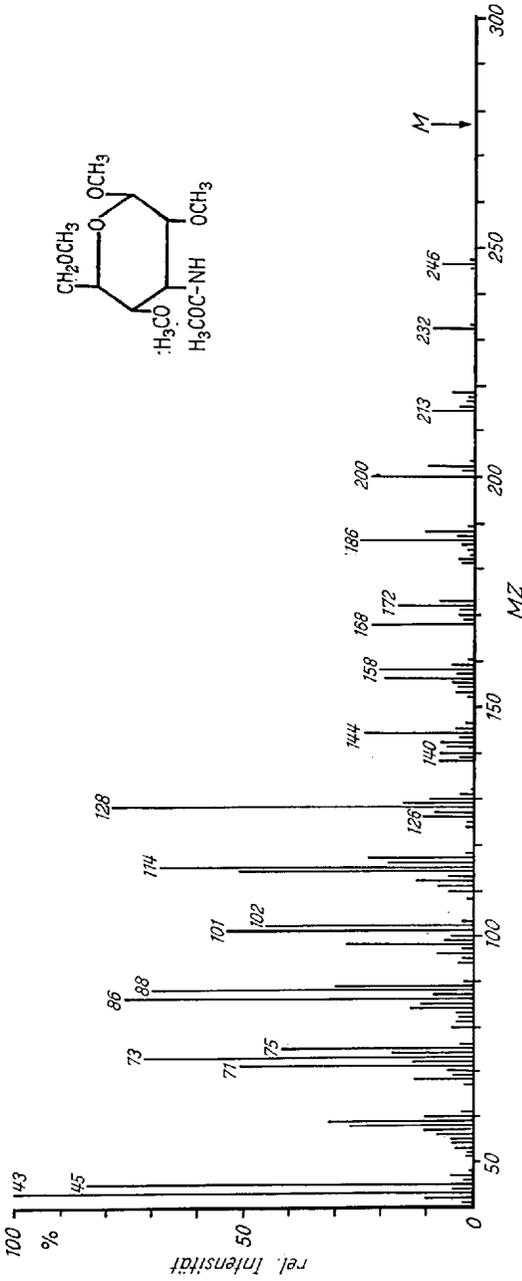


Abb. 11. Massenspektrum des Methyl-3-acetamido-3-desoxy-2,4,6-tri-O-methyl-D-allopyranosids (70 eV)

führen die Ionen C_5 bzw. A_4 zu den Peaks MZ 101, MZ 128 und, durch Eliminierung von Keten, MZ 86, die Ionen C_6 bzw. A_5 zu Peaks der MZ 88, MZ 115 und MZ 73 (Keten-Abspaltung). Neben Ionen C_8 der MZ 75 werden dagegen solche der MZ 102 nicht gebildet. Das Spektrum enthält zwar einen größeren Peak dieser MZ, die Massenbestimmung mit einem hochauflösenden Atlas-SM 1-Massenspektrometer ergibt jedoch die Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ für diese Ionen. Sie entstehen daher auf dem normalen Wege D des Schema I.

Eine Acetamido-Gruppe am C-6 des Methyl-6-acetamido-6-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranosids beeinflusst den Zerfall des Zuckermoleküls im Massenspektrum relativ wenig. Die Ionen C_5 , C_6 und C_8 besitzen die gleiche MZ 101, MZ 88 und MZ 75 und ähnliche Intensitäten wie im Spektrum des permethylierten Methyl-glucosids. Die Anwesenheit der Acetamido-Gruppe am C-6 kann jedoch an den Massenverschiebungen kleinerer, aber charakteristischer Peaks im oberen Massenbereich erkannt werden.

Besonderes Interesse haben in letzter Zeit Zuckerderivate gefunden, in denen das Sauerstoffatom des Tetrahydro-pyran-Ringes gegen andere Heteroatome ausgetauscht ist (33). Zwei dieser Derivate, das Methyl-5-acetamido-5-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl-D-xylopiperidinosid und das analoge D-Xylothiapyranosid (32), sind massenspektrometrisch untersucht worden. Das Massenspektrum des Xylopiperidinose-Derivats besitzt wie üblich zwei sehr große Peaks der MZ 101 und MZ 75, der Peak MZ 88 ist dagegen klein. Der Einfluß des N-Atoms im Piperidin-Ring dieses Zuckers auf den massenspektrometrischen Zerfall erkennt man an einer merklichen Intensitätserhöhung der Peaks der Reaktionsfolge B, die durch Abspaltungen von Keten und Methanol-Molekülen schließlich zu einem Ion der MZ 110 und der Struktur eines protonierten Methoxy-pyridins führt.

Durch Bestimmung der Massen- und Intensitätsverschiebungen der Peaks der Ionen C_5 , C_6 und C_8 im Spektrum eines permethylierten N-Acetyl-amino-zuckers kann daher die Stellung der Aminogruppe eindeutig bestimmt werden.

Die Massenspektren der 2-Amino-2-desoxy-hexopyranose-penta-acetate sind ebenfalls bekannt (17). Sie eignen sich jedoch weniger für eine massenspektrometrische Strukturaufklärung der Amino-Zucker.

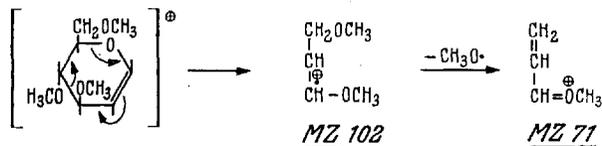
Kürzlich sind auch die Di-thio-acetate einiger Amino-Zucker (34) massenspektrometrisch untersucht worden. Einzelheiten der Massenspektren dieser offenkettigen Aminozucker-Derivate sind jedoch noch nicht bekannt.

IX. Anhydrozucker

Anhydrozucker enthalten im Molekül neben dem Furanose- oder Pyranose-System einen weiteren sauerstoffhaltigen Ring. Wegen des bicyclischen Ringsystems sind die in den Massenspektren einfacher Monosaccharid-Derivate beobachteten Zerfallsreaktionen nicht mehr möglich. Die gespannten Ringe im Molekül begünstigen Umlagerungen im Molekül-Ion, die von der Art und Lage des Anhydro-Ringes abhängig sind. Die verschiedenen Typen der Anhydro-Zucker können daher durch die Massenspektren der O-Methyl-Derivate gut unterschieden und identifiziert werden (35).

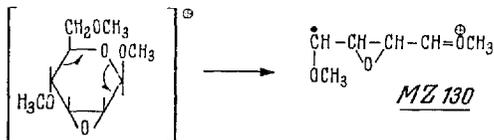
Die Stabilität der Ionen der MZ 101 und MZ 88 in den Massenspektren methylierter Polyhydroxyverbindungen ist so groß, daß sie auch aus den methylierten Anhydrozuckern gebildet werden, wenn diese Methoxy-Gruppen in 1,3- und 1,2-Stellung zueinander enthalten. Die Bildungsmechanismen müssen jedoch andere sein als bei den permethylierten Methylglykosiden.

Glucal besitzt eine Doppelbindung zwischen den Atomen C-1 und C-2. Die Reaktionsfolge C des Schema I ist daher beim massenspektrometrischen Abbau des Tri-O-methyl-glucals nicht mehr möglich. Die Doppelbindung begünstigt jedoch den Zerfall des Moleküls durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, die zu Ionen der MZ 102 und MZ 71 führt:



Tri-O-methylglucal besitzt Methoxy-Gruppen in 1,2- und 1,3-Stellungen. Sein Massenspektrum enthält daher auch einen intensiven Peak der MZ 101, ein Peak der MZ 88 wird dagegen nicht gefunden.

Ebenso wie die Doppelbindung des Glucals verhindern die Epoxidringe in den Massenspektren der Methyl-2,3-anhydro- und Methyl-3,4-anhydro-di-O-methyl-hexopyranoside den Zerfall des Moleküls nach dem Reaktionsweg C des Schema I.



Die Abspaltung der glykosidischen CH_3O -Gruppe oder der $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe (C-6) ist in beiden Fällen möglich. Sie führt zu Ionen

der MZ 173 und MZ 159. Charakteristisch ist ein Ion der MZ 130, das mit erheblicher Intensität durch die Reaktionsfolge A des Schema I entsteht (Abb. 12):

Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlenhydraten

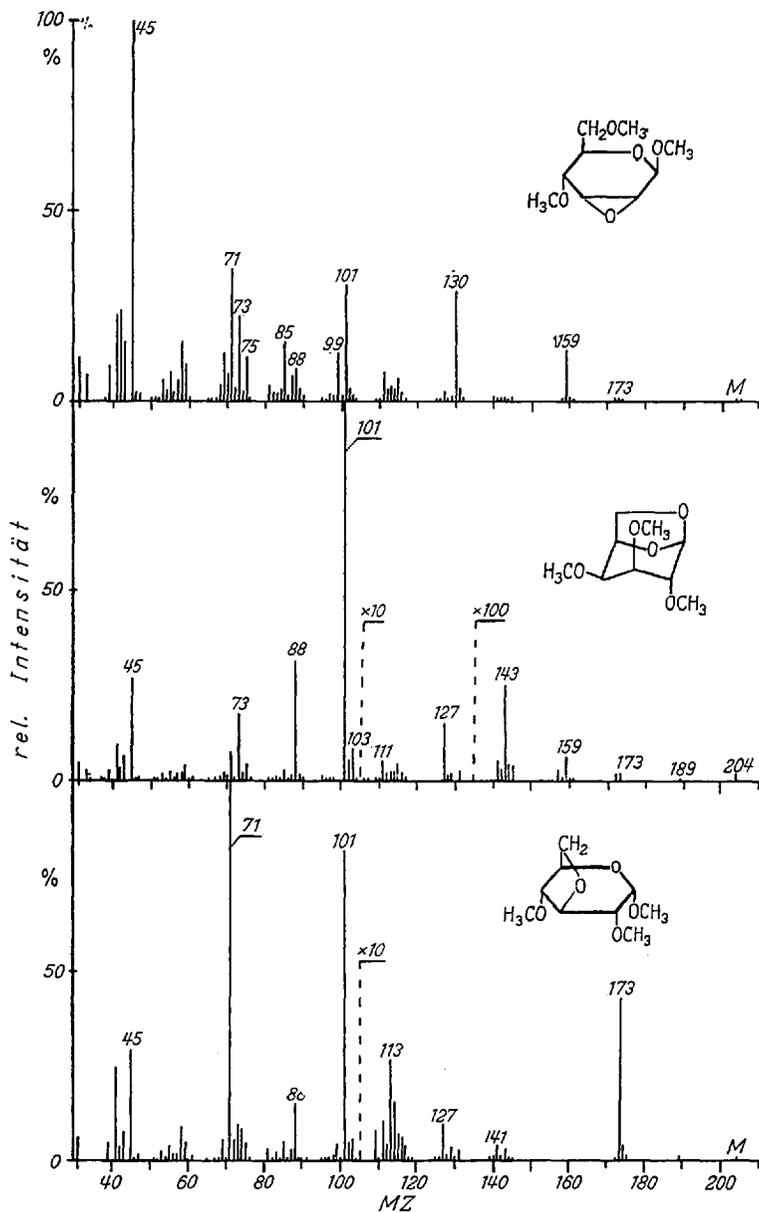


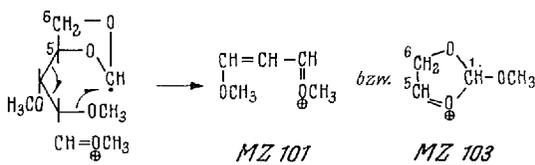
Abb. 12. Massenspektrum des Methyl-2,3-anhydro-4,6-di-O-methyl-β,D-allopyranosid (70 eV)

Abb. 13. Massenspektrum der 1,6-anhydro-2,3,4-tri-O-methylgalaktose (70 eV)

Abb. 14. Massenspektrum des Methyl-3,6-anhydro-2,4-di-O-methyl-α,D-glucopyranosids

Das 2,3-Anhydro-hexose-Derivat besitzt an C-4 und C-6 zwei Methoxy-Gruppen in 1,3-Stellung zueinander, das 3,4-Anhydro-hexose-Derivat dagegen nicht. Nur im Spektrum des ersteren findet man daher einen größeren Peak der MZ 101. Im Spektrum des Methyl-3,4-anhydro-2,6-di-O-methyl-allopyranosids besitzt der Hauptpeak die MZ 75. Der Bildungsmechanismus dieses Ions ist nicht bekannt. Möglicherweise wird es aus den Atomen C-6 mit dessen Methoxygruppe, C-5 und dem Ring-Sauerstoffatom unter H-Wanderung gebildet. Im Spektrum des 2,3-Anhydro-isomeren wird ein Ion der MZ 75 nicht mit größerer Intensität gebildet. Beide Spektren besitzen einen sehr großen Peak der MZ 45. Ionen der MZ 45 entstehen bevorzugt aus dem C-6-Atom und dessen Methoxygruppe. Da bei den permethylierten 1,6- und 3,6-Anhydrozuckern die Hydroxy-Gruppe des C-6 am Anhydro-Ring beteiligt ist, können in den Massenspektren dieser Verbindungen Ionen der MZ 45 nur durch wenig günstige Reaktionen gebildet werden. Die Spektren enthalten daher nur kleine Peaks der MZ 45, so daß 1,6- und 3,6-Anhydrozucker leicht von den 2,3- und 3,4-Isomeren massenspektrometrisch zu unterscheiden sind.

Die Tri-O-methyl-äther der 1,6- und 3,6-Anhydrozucker besitzen Methoxy-Gruppen in 1,2- und 1,3-Stellung zueinander. Die Massenspektren dieser Verbindungen zeigen daher große Peaks der MZ 101 und 88. Für die Bildung der Ionen der MZ 101 und solcher der MZ 103, die zu einem kleinen, charakteristischen Peak führen, kann folgender Mechanismus angenommen werden (Abb. 13 u. 14).



Die permethylierten 3,6-Anhydrozucker besitzen eine glykosidische Methoxygruppe, die leicht durch Elektronenstoß abgespalten wird. Diese Anhydrozucker unterscheiden sich daher von den 1,6-Isomeren durch einen charakteristisch großen Peak der MZ 173 in den Spektren der O-Methylderivate.

Die permethylierten Furanosen der 1,6- und 3,6-Anhydrozucker und ein Di-1,6,2,3-anhydrozucker sind gleichfalls massenspektrometrisch untersucht worden. Die Massenspektren dieser Verbindungen sind sehr typisch und erlauben eine einfache massenspektrometrische Identifizierung.

X. Permethylierte Oligosaccharide

Die guten Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung permethylierter Monosaccharide ermutigen zu dem Versuch, massenspektrometrische Strukturanalysen permethylierter Oligosaccharide durchzuführen. Permethylierte Di- und Trisaccharide sind hinreichend flüchtig und thermisch stabil, so daß sie mit Hilfe eines Hochtemperatur-Einlaßteils in das Massenspektrometer eingeführt werden können. *P. A. Finan* und *R. I. Reed* (36) konnten mit Hilfe der direkten Einlaßtechnik auch ein Massenspektrum des permethylierten Laminarins erhalten.

Bisher sind jedoch nur die Massenspektren von Disacchariden genauer untersucht worden (37, 38). Zur Deutung der Massenspektren dieser Verbindungen können die für die Monosaccharide geltenden Reaktionen des Schema I herangezogen werden. So enthalten die Massenspektren der permethylierten Disaccharide im Massenbereich unterhalb der MZ 219 im wesentlichen die gleichen Peaks in einer ähnlichen Intensitätsabstufung wie die der permethylierten Monosaccharide (Abb. 15 und Abb. 16). Man beobachtet jedoch eine deutliche Intensitätserhöhung der Peaks MZ 219 und MZ 187.

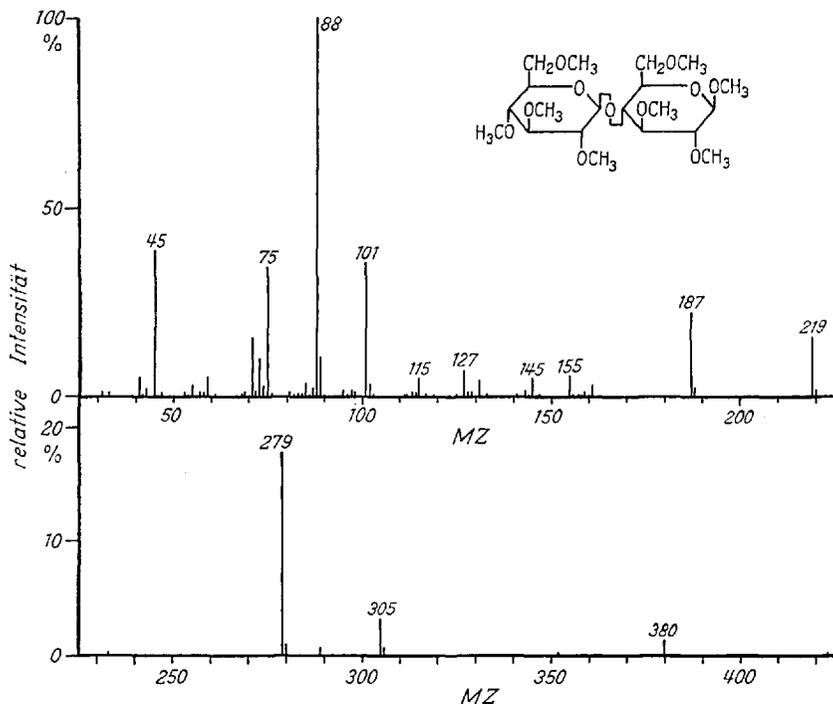


Abb. 15. Massenspektrum der Octa-O-methyl-cellobiose (70 eV)

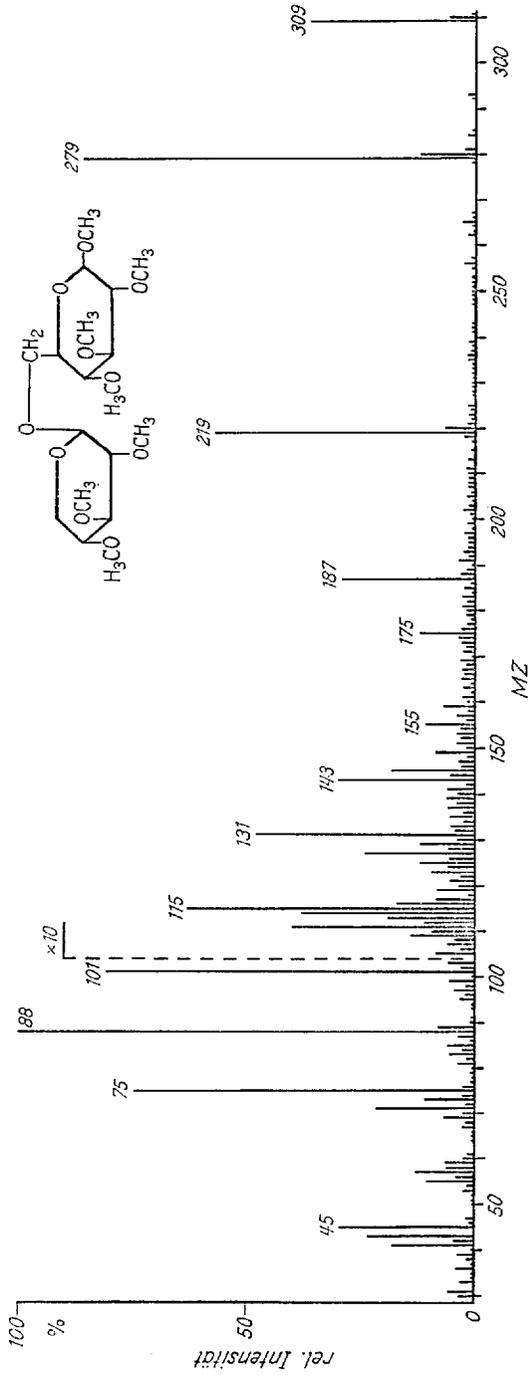
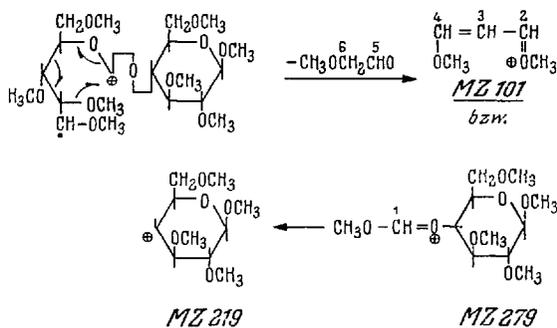


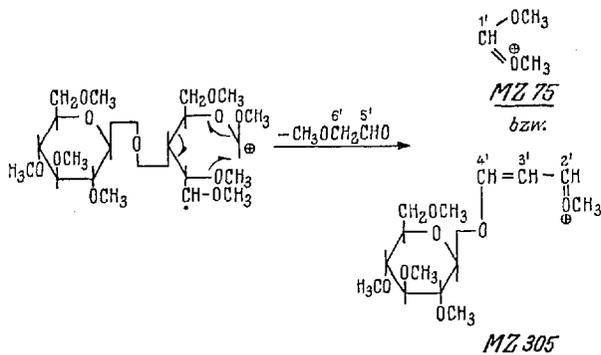
Abb. 16. Massenspektrum der Hepta-O-methyl-primverose (70 eV)

Größere Bedeutung für eine Strukturanalyse der permethylierten Disaccharide haben die Peaks im oberen Massenbereich der Spektren. Ein Molekül-Peak wird nicht gefunden; die ersten, allerdings sehr kleinen Peaks stammen von Ionen des Typs B und E, die durch Abspaltung der glykosidischen CH_3O -Gruppe oder der CH_3OCH_2 -Gruppe des Atoms C-6 aus dem Molekül-Ion gebildet werden.

Mit Ausnahme der Octa-methyl-saccharose besitzen alle Disaccharide in ihren Massenspektren einen charakteristisch großen Peak bei der MZ 279. Der Bildungsmechanismus dieser Ionen ist der gleiche wie der der Ionen C_8 im Schema I. Die Wanderung der Methoxygruppe am C-3 zum C-1 in dem Zuckerrest, dessen glykosidische Gruppe an der Disaccharid-Bindung beteiligt ist, führt je nach der Ladungsverteilung zu Ionen der MZ 279 oder MZ 101:



Bei einem über die Atome C-1 und C-4 verknüpften Disaccharid entstehen durch die gleiche Umlagerungsreaktion im Zuckerrest mit „freier“ glykosidischer Gruppe Ionen der MZ 75 und MZ 305:



Ionen der gleichen MZ werden auch im Massenspektrum eines 1-2-verknüpften Disaccharids gebildet, da die Ionen der MZ 305 die Atome C-2, C-3 und C-4 des Zuckerrestes mit freier glykosidischer Gruppe enthalten.

Literatur

1. *Biemann, K.*: Advances in Mass Spectrometry, Vol. 2, S. 408, ed R. M. Elliott, New York: Pergamon Press, 1963.
2. *Djerassi, C.*: Pure and Applied Chem. 1963, 575.
3. *Reed, R. I.*, u. *J. H. Wilson*: J. Chem. Soc. 1963, 5949.
4. *Ryhage, R.*, u. *E. Stenhagen*: Mass Spectrometry of Organic Ions Kap. 9, ed. F. W. McLafferty, New York: Academic Press, 1963.
5. *Grützmacher, H. F.*, u. *Heyns K.*: Réunion de Spectrometrie de Masse Paris, 14–18. Sept. 1964.
6. *Biemann, K.*: Mass Spectrometry, Organic Chemical Application, New York: Mac Graw-Hill Book Co., 1962.
- 6b. *Beynon, J. H.*: Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry, New York: Elsevier Publishing Co., 1960.
- 6c. *Spiteller, G.*, u. *M. Spiteller-Friedmann*: Angew. Chem. 77 (1965) im Druck.
7. *Brunnée, C.*, *L. Jenchel* u. *K. Kronenberger*: Z. analyt. Chem. 197, 42 (1963).
8. *Finan, P. A.*, *R. I. Reed* u. *W. Snedden*: Chem. and Ind. 1958, 1172.
9. *Heyns, K.*, u. *H. F. Grützmacher*: Angew. Chem. 74, 387 (1962).
10. *McFadden, W. H.*, *J. Wassermann*, *J. Corse*, *R. E. Lundin* u. *R. Teranishi*: Anal. Chem. 36, 1031 (1964).
11. *Beckey, H. F.*: Z. analyt. Chem. 207, 99 (1965).
12. *Heyns, K.*, u. *H. Scharmann*: Liebigs Ann. Chem. 667, 183 (1963).
13. *Finan, P. A.*, *R. I. Reed*, *W. Snedden* u. *J. M. Wilson*: J. Chem. Soc. 1963, 5945.
14. *Kuhn, R.*, u. *H. Irischmann*: Chem. Ber. 96, 284 (1963).
15. *Kircher, H. W.*: Anal. Chem. 32, 1103 (1960).
16. *Heyns, K.*, u. *D. Müller*: Tetrahedron 21, 55 (1965).
17. — u. *H. Scharmann*: Tetrahedron 21, 507 (1965).
18. *Kochetkov, N. K.*, *N. S. Wulfson*, *O. S. Chizhov* u. *B. M. Zolotarev*: Tetrahedron 19, 2209 (1963).
- 18b. —, u. *O. S. Chizhov*: Biochim. Biophys. Acta 83, 134 (1964).
19. *Budzikiewicz, H.*, *Z. Pelah* u. *C. Djerassi*: Mh. Chemie 95, 158 (1964).
20. *Benz, W.*, u. *K. Biemann*: J. Amer. chem. Soc. 86, 2375 (1964).
21. *Budzikiewicz, H.*, *C. Djerassi* u. *D. H. Williams*: Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry Vol. II, Kap. 27, San Francisco: Holden-Day, Inc., 1964.
22. *Scharmann, H.*: Institut für Org. Chemie, Univ. Hamburg, unveröffentlicht.
23. *Gunner, S. W.*, *J. K. N. Jones* u. *M. B. Perry*: Canad. J. Chem. 39, 1892 (1961).
24. *Biemann, K.*, *D. C. De Jongh* u. *H. K. Schnoes*: J. Amer. chem. Soc. 85, 1763 (1963).
25. *McLafferty, F. W.*: Mass Spectrometry of Organic Ions, Kap. 7, ed. F. W. McLafferty, New York: Academic Press, 1963.
26. *De Jongh, D. C.*, u. *K. Biemann*: J. Amer. chem. Soc. 85, 2289 (1963).
27. — —, J. Amer. chem. Soc. 86, 67 (1964).
28. — J. Amer. chem. Soc. 86, 3149 (1964).
29. — J. Amer. chem. Soc. 86, 4027 (1964).
30. *Cotton, F. A.*, *J. H. Fassnacht*, *W. D. Horrocks* u. *N. A. Nelson*: J. chem. Soc. 1959, 4138.

K. Heyns, H. F. Grützmacher, H. Scharmann und D. Müller

31. *Kircher, H. W.*: Anal. Chem. 32, 1103 (1960).
32. *Heyns, K.*, u. *D. Müller*: Tetrahedron 21, (1965) im Druck.
33. *Paulsen, H.*: Liebigs Ann. Chem. 670, 121 (1963).
34. *De Jongh, D. C.*, u. *St. Hanessian*: J. Amer. chem. Soc. 87, 1408 (1965).
35. *Heyns, K.*, u. *H. Scharmann*: Tetrahedron, in Vorbereitung.
36. *Finan, P. A.*, u. *R. I. Reed*: Nature 184, 1866 (1959).
37. *Scharmann, H.*: Internationales Kohlenhydratsymposium Münster, 12–17. July 1964.
38. *Chizhov, O. S.*, *L. A. Poljakova* u. *N. K. Kochethov*: Dokl. Acad. Nauk. SSSR (1964) 685.

(Eingegangen am 20. Mai 1965)

Die Ringofenmethode

Prof. Dr. Herbert Weisz

Chemisches Laboratorium der Universität, Lehrstuhl für Analytische Chemie,
78 Freiburg i. Br.

Inhaltsübersicht

Einleitung	491
Der Ringofen und seine Arbeitsweise	492
Durchführung von Trennungen	496
Anionen und organische Substanzen	500
Weitere Auftrennung	501
Halbquantitative Analyse	501
Die Universalstandardskala	505
Radiochemische Anwendungen	506
Kombination mit anderen Analysenmethoden	511
Literatur	512

Einleitung

Die Ringofenmethode wurde ursprünglich zur Ausführung von Trennungen extrem kleiner Probemengen in einem einzigen Tropfen entwickelt; dies war im Verlaufe von Untersuchungen an Kunstgegenständen erforderlich, da nur außerordentlich kleine Mengen an Untersuchungsmaterial zur Verfügung standen. Seit der ersten Mitteilung (1954) (39) darüber hat diese Arbeitstechnik auf den verschiedensten Gebieten sehr viel Anwendung gefunden. Sie wurde zur Untersuchung von Metallen, Kationen und Anionen, organischen Substanzen, zur halbquantitativen Analyse verschiedenartigster Proben herangezogen, in der Radiochemie und in Kombination mit einer Reihe anderer Methoden verwendet. Bisher liegen etwa hundert Einzelpublikationen über diese Methode vor. Hier ist es so wie bei anderen mikroanalytischen Verfahren: Ursprünglich für jene Fälle entwickelt, wo nur sehr wenig Probematerial zur Verfügung steht, werden sie heute in immer steigendem Maße auch dort verwendet, wo Untersuchungssubstanz in genügender Menge vorhanden ist, weil mikroanalytische Methoden zumeist sehr viel ökonomischer, schneller und einfacher sind. Dieses Kapitel hier soll eine Einführung in die verschiedenen Arbeitsmethoden der Ringofentechnik geben und an Hand einiger ausgewählter Beispiele die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten zeigen. Für nähere Einzelheiten und zahlreiche weitere An-

wendungen sei auf die Originalpublikationen, die Monographie (45) über die Ringofenmethode und auf das Übersichtsreferat (49) verwiesen, das alle Arbeiten bis Anfang des Jahres 1964 berücksichtigt.

Die Ringofenmethode ist grundsätzlich eine Ausführungsform der Tüpfelanalyse (15) auf Filterpapier, jedoch werden die nachzuweisenden Substanzen nicht in Form eines Fleckes, sondern konzentriert in Form scharf ausgeprägter Linien mit dem Reagens zusammengebracht. Alle Anwendungen dieser Methode beruhen letztlich auf der bequemen Möglichkeit der Durchführung von Trennungen und auf der Anreicherung von Substanzen in scharf ausgebildeten Linien auf dem Papier selbst.

Das in der analytischen Chemie wohl zumeist übliche Verfahren zur Trennung beruht auf Fällung und Filtration. Will man dies auf den extremen Fall der Trennung in einem einzigen Tropfen übertragen, so treten natürlich sehr große Schwierigkeiten auf. Man kann aber den Probetropfen auf Filterpapier auftragen, die eine Substanz (oder die eine Gruppe von Substanzen) mittels eines dazu geeigneten Reagens fällen (also auf dem Papier lokal fixieren) und hierauf die ungefällt gebliebenen Probenanteile mit einem Lösungsmittel unter Ausnützung der Kapillarität des Filterpapiers gleichsam in die „äußere Zone“ waschen. In der Tüpfelanalyse wird diese „horizontale Filtration“ häufig angewandt. Dabei tritt jedoch folgende Schwierigkeit auf: Wäscht man mit einem ausreichenden Volumen an Lösungsmittel, um alle im ursprünglichen Tüpfelfleck enthaltenen löslichen Anteile vollständig zu entfernen, so erhält man einen großen unregelmäßigen Fleck rund um den Niederschlagstüpfelfleck, in welchem die ausgewaschenen, extrahierten Substanzen natürlich stark verdünnt und daher nur mehr sehr schwer nachzuweisen sind. Wäscht man aber hingegen nur mit einem oder zwei Tropfen, dann ist die Trennung keineswegs quantitativ, im Niederschlag hinterbleiben noch erhebliche Mengen an ungefällten Probenanteilen; letztere würden einerseits der Identifizierung entgehen, könnten aber andererseits die Nachweisreaktionen für die gefällten Substanzen stören. Um diese bequeme Methode zur Ausführung von Trennungen direkt auf dem Filterpapier allgemein anwendbar zu machen ist eine Arbeitstechnik nötig, welche es erlaubt, ungefällt gebliebene Anteile aus einem auf Papier fixierten Niederschlag quantitativ auszuwaschen ohne daß die Konzentration der extrahierten Substanzen geringer wird als sie im ursprünglichen Tüpfelfleck war. Zu diesem Zweck dient der Ringofen.

Der Ringofen und seine Arbeitsweise

Der in Abbildung 1 schematisch dargestellte Ringofen besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Metallblock H von 55 mm Durchmesser, welcher in seiner Mitte eine durchgehende vertikale Bohrung von

22 mm lichter Weite besitzt (punktirierte Linie in Abb. 1). Zumeist ist der Ringofen aus Aluminium gefertigt, doch sind auch aus Stahl oder Kupfer (oberflächlich vergoldet oder mit einer Platinauflage versehen) hergestellte Modelle in Gebrauch. In diesem Metallblock ist eine elektrische

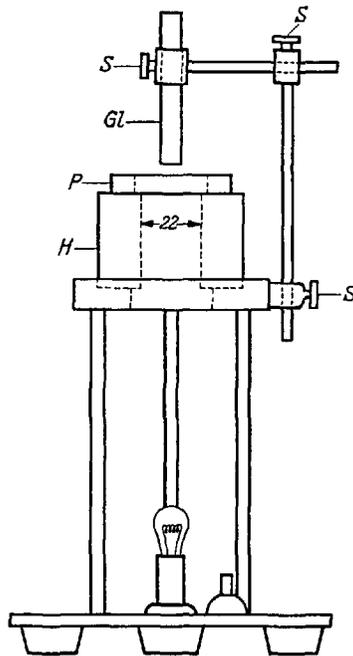


Abb. 1. Ringofen

Heizwicklung eingebaut. Die Temperatur der Heizblockoberfläche wird mittels eines Regeltransformators oder Widerstandes geregelt. Aus Glas gefertigte Ringöfen wurden gleichfalls beschrieben, bei welchen allerdings eine konstant siedende Flüssigkeit zur Temperatureinstellung dient (3, 18). Wenn man mit wäßrigen Lösungen arbeitet, soll die Temperatur der Blockoberfläche etwa 110°C betragen. Werden andere Lösungsmittel zum Auswaschen verwendet, so soll die Temperatur der Heizblockoberfläche um etwa 10°C über dem Siedepunkt des entsprechenden Lösungsmittels liegen. Das mittels dreier Schrauben S adjustierbare Glasröhrchen Gl dient als Führung für eine Kapillarpipette. Es muß vertikal stehen, genau auf die Mitte der Heizblockbohrung weisen und wenige Millimeter über dem Niveau der Blockoberfläche enden. Die Zentrierung des Glasröhrchens und der Pipette geschieht bequem mit Hilfe eines kleinen Metallblockes, der genau in die Heizblockbohrung paßt und dessen Mittelpunkt markiert ist (siehe Abb. 2).

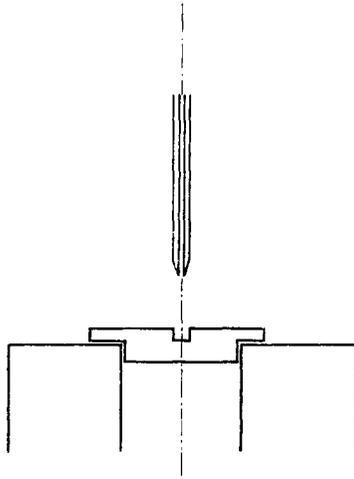


Abb. 2. Metallblock zur Zentrierung der Pipette

Der Heizblock steckt in einer Grundplatte, welche auf drei Metallstäben befestigt ist. Eine kleine elektrische Lampe unterhalb des Heizblocks dient zur besseren Beobachtung des Auswaschvorganges. Abbildung 3 zeigt ein handelsübliches Gerät¹⁾, bei welchem der zur Temperatureinstellung dienende Regeltrafo gleich darangebaut ist.

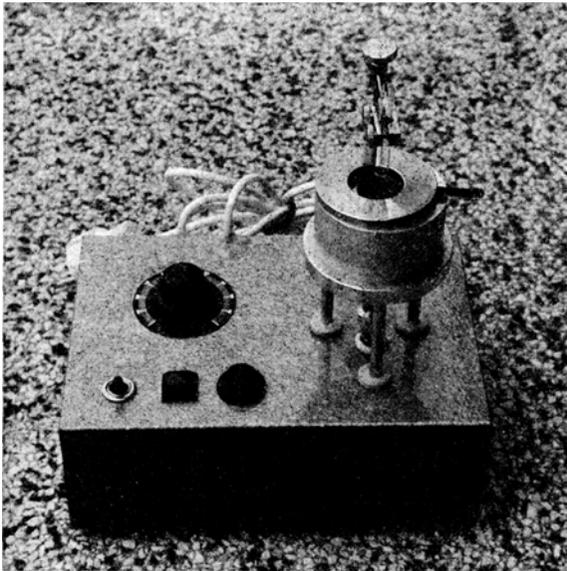


Abb. 3. Ein handelsüblicher Ringofen

¹⁾ Hersteller: Firma ROFA, Wien 3 / Österreich, Reisnerstr. 41.

Das folgende Modellbeispiel soll die Arbeitsweise des Ringofens zeigen: Ein Tropfen (etwa $1 \mu\text{l} = 10^{-6} \text{l}$) einer Eisen (III)-chloridlösung (1:10.000) wird mit Hilfe einer selbstfüllenden Probenkapillarpipette (siehe Abb. 4 a)

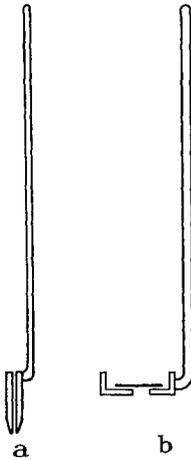


Abb. 4. Probenkapillarpipette (a) und Glashalter für das Filterpapierscheibchen (b)

in die Mitte eines Rundfilters getüpfelt und das Filterpapier so auf den heißen Ringofen gelegt, daß sich der Tüpfelfleck genau unter dem Glasröhrchen Gl befindet. Ein Porzellanring P (oder auch ein Metallring), dessen lichte Weite etwa 25–30 mm beträgt, wird auf das Filter gelegt, um dieses zu fixieren. Sodann wird der Tüpfelfleck mit 0,05 n Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen. Eine gerade Kapillarpipette wird durch bloßes Eintauchen in das Lösungsmittel (HCl) gefüllt und durch das Glasführungsröhrchen Gl hindurch auf den Tüpfelfleck aufgesetzt. Das Filterpapier saugt gleichsam das Lösungsmittel aus der Kapillare, der Fleck wächst annähernd konzentrisch nach außen. Die Pipette wird abermals gefüllt und wieder auf den Tüpfelfleck aufgesetzt. Sobald das im Filterpapier nach außen wandernde Lösungsmittel die Kante der Heizblockbohrung erreicht, verdampft es und die darin gelösten Substanzen (hier also das FeCl_3) bleiben in Form einer scharf ausgebildeten Ringzone zurück. Nach fünf- bis zehnmalem Auswaschen ist alles Eisen quantitativ in dieser Ringzone konzentriert, was etwa ein bis zwei Minuten in Anspruch nimmt. Der Durchmesser des „Tüpfelflecks“ kann also niemals größer werden als der Durchmesser der Heizblockbohrung (22 mm), völlig unabhängig davon, mit welchem Volumen an Lösungsmittel man gewaschen hat.

Das Filter wird hierauf getrocknet (am besten mit einem Warmluftgebläse) und mit einer Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) besprüht

(oder auch in ihr gebadet). Ein scharf ausgebildeter Ring von Berlinerblau wird sichtbar. Die innere Fläche des Kreises ist völlig frei von Eisen(III)-Ionen und bleibt daher farblos. Die Breite des Ringes beträgt bei den in der Mikroanalyse üblichen Konzentrationen der Probelösungen 0,1–0,3 mm, der Ringumfang etwa 70 mm. Daher ist die Ringfläche nur ungefähr 7–20 mm² groß. Ein Tropfen von 1 µl Volumen liefert auf Filterpapier einen Tüpfelfleck, der eine sicherlich größere Fläche bedeckt (abhängig selbstverständlich von der Dicke des Papiers). Dies aber bedeutet, daß die Konzentration der in die Ringzone gewaschenen Substanzen pro Flächeneinheit sogar größer ist als im ursprünglich aufgetragenen Tüpfelfleck. Es ist also möglich lösliche Probenanteile quantitativ auszuwaschen, ohne daß die Konzentration der solchermaßen „extrahierten“ Substanzen verkleinert wird. Es ist nicht nötig, den ganzen Ring zu einer Identitätsreaktion zu verwenden, ein Sektor reicht völlig aus: Das getrocknete Filter wird mit einer Schere in bis zu 20 Sektoren zerschnitten, auf welchen man verschiedene Nachweisreaktionen für die entsprechende Substanz ausführen kann. Man erhält so kreisbogenförmige Linien von etwa 3,5 mm Länge. Auf diese Weise kann man natürlich auch auf mehrere Substanzen in der Ringzone prüfen, welche mit dem verwendeten Lösungsmittel hätten mitwandern können. So ist es also möglich, in einem einzigen Tropfen (der ansonsten eben nur für *eine* Reaktion ausgereicht hätte) bis zu 20 verschiedene Reaktionen sogar noch mit einer höheren Empfindlichkeit auszuführen. Es wird also gleichsam eine Unterteilung des Tropfens in 20 Teile, ohne Verdünnung, sondern sogar noch mit einer Konzentrierung, erreicht. In dem eben beschriebenen Beispiel enthält der Gesamtring nur 0,1 µg Fe (somit ein Sektor nur mehr 0,005 µg) und dies ist noch lange nicht die Grenze des Erkennbaren.

Durchführung von Trennungen

Zumeist ist es nötig Trennungen vorzunehmen, ehe man die verschiedenen Nachweisreaktionen ausführt. Dazu wird eine Gruppe von Substanzen gefällt, also auf dem Papier fixiert und die andere in die Ringzone gewaschen.

Als Beispiel für eine *Trennung in zwei Gruppen* soll ein Tropfen dienen, welcher Blei-, Eisen- und Nickelionen enthält. Dieser wird wieder in die Mitte eines Filters getüpfelt. Alles Blei wird als Sulfid gefällt. Zur Fällung werden, soweit dies möglich ist, gasförmige Reagenzien verwendet. Dies geschieht am besten in der in Abbildung 5 gezeigten Glasapparatur.

Ein 50-ml-Weithalskolben trägt einen Tropftrichter T und zwei Glasrohre (O und U) mit plangeschliffenen Flanschen, die mittels Spiralfedern S aufeinander gepreßt werden. Das obere Rohr ist über einen Glashahn C

an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das Filter mit dem Probetropfen wird nun zwischen die beiden Flanschen eingeschoben. (Dazu braucht das obere Rohr O nur ein wenig angehoben werden.) Schwefelwasserstoffgas (aus ZnS oder Na_2S und H_2SO_4 entwickelt) wird durch das

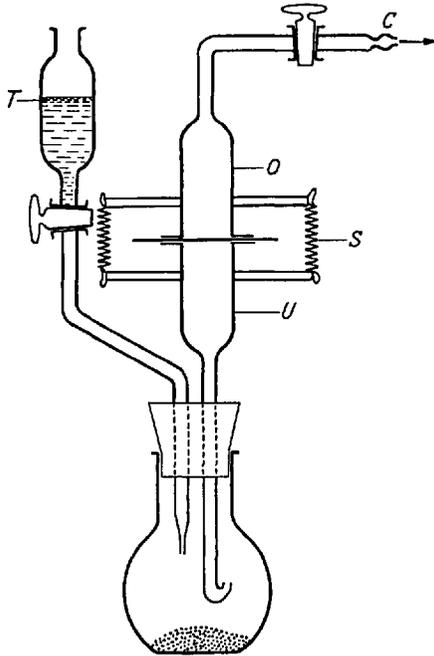


Abb. 5. Glasapparatur zur Fällung mit gasförmigen Reagenzien

Filter hindurch gesaugt. In wenigen Sekunden ist die Sulfidfällung beendet. Zuweilen empfiehlt es sich, das Filter herauszuziehen, einen kleinen Tropfen Alkohol auf den Tüpfelfleck aufzutragen, das Filter umgekehrt wieder einzuschieben und die Fällung zu wiederholen. So kann man sehr schnell und ohne Geruchsbelästigung quantitative Sulfidfällungen direkt auf Filterpapier erreichen. Diese einfache Apparatur kann natürlich auch sinngemäß zu Fällungen mit anderen gasförmigen Reagenzien verwendet werden.

Das Filter wird dann auf den Ringofen gelegt und alles ungefällt gebliebene Eisen und Nickel in der oben beschriebenen Weise mit 0,05 n HCl in die Ringzone gewaschen. Das Filter ist zwischen dem inneren Tüpfelfleck (PbS) und der äußeren Ringzone (Fe + Ni) völlig frei von Probenanteilen. Daher kann der innere Tüpfelfleck (PbS) nach dem Trocknen mit einem Locheisen geeigneter Dimension ausgestanzt (oder mit einer Schere ausgeschnitten) werden.

Zwei Sektoren werden vom restlichen Filter ausgeschnitten und darauf Eisen (Berlinerblaureaktion) und Nickel (mit alkoholischer Diacetyldioximlösung und Räuchern über Ammoniak) nachgewiesen. Der restliche Teil der Ringzone kann zum Nachweis weiterer Metallionen, die unter diesen Bedingungen in ihr enthalten sein können, verwendet werden.

Das am kleinen ausgestanzten Filterscheibchen fixierte Bleisulfid soll nun zu Bleisulfat oxydiert werden. Dies geschieht wieder am besten mit gasförmigen Reagenzien, weil dadurch die Gefahr der Verdünnung der Probe vermieden wird. Das Scheibchen wird mittels des in Abb. 4b gezeigten Glashalters abwechselnd über Bromwasser und Ammoniak geräuchert. Das Blei wird dann beispielsweise durch Besprühen mit Natriumrhodizonatlösung und Räuchern über Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen. Abb. 6 zeigt dieses Beispiel.

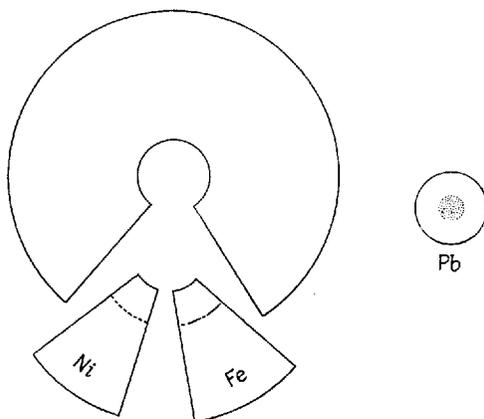


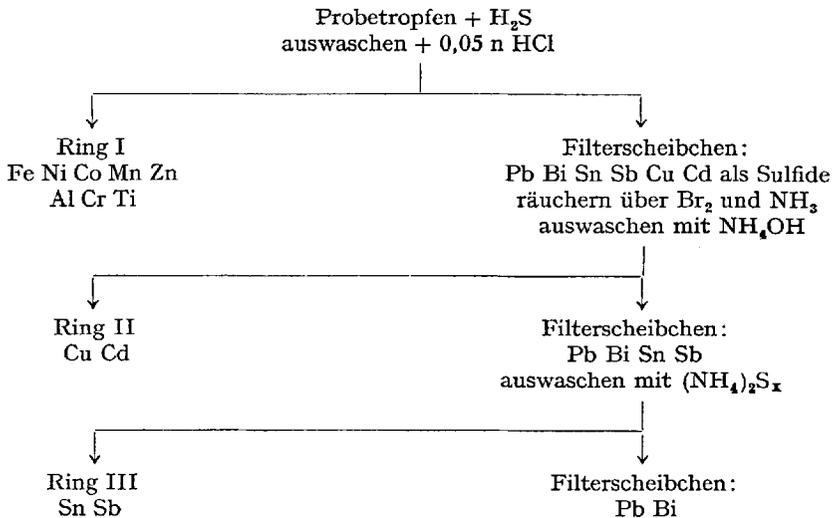
Abb. 6. Trennung Fe–Ni–Pb

Es ist mit der Ringofenmethode aber auch auf einfache Weise möglich, die in einem Tropfen enthaltenen Substanzen in mehr als zwei Gruppen aufzutrennen. Als Beispiel für eine *Trennung in drei Gruppen* diene eine Lösung, welche neben Blei, Eisen und Nickel auch Antimon enthält. Wird die Trennung in genau der gleichen Weise wie eben geschildert durchgeführt, so enthält das kleine ausgestanzte Filterscheibchen neben dem Blei auch das Antimon als Sulfid fixiert. Dieses Filterscheibchen (Durchmesser ~ 10 mm) wird sodann in die Mitte eines frischen Rundfilters aufgelegt und mit diesem gemeinsam auf den Ringofen gebracht und zwar so, daß das Scheibchen genau unter das Glasführungsröhrchen zu liegen kommt. Man wäscht nun wieder mit Hilfe der geraden Auswaschkapillare mit einer Ammoniumpolysulfidlösung alles Antimon

in die Ringzone des Rundfilters so, als ob das kleine Filterscheibchen nichts anderes als ein Tüpfelfleck wäre: das Antimonsulfid wird als Thioantimonat gelöst, in das darunterliegende Filter gesaugt und wandert dortselbst in die Ringzone, während das Bleisulfid auf dem kleinen Filterscheibchen unverändert zurückbleibt. Nach dem Trocknen wird das Bleisulfid zu Bleisulfat oxidiert und wieder mit Natriumrhodizonat nachgewiesen. Eisen und Nickel werden ebenfalls wieder im ersten Ring identifiziert, während das Antimon in einem ausgeschnittenen Sektor der zweiten Ringzone nachgewiesen wird. Ebenso könnten in diesem zweiten Ring auch alle anderen Metalle nachgewiesen werden, die unter diesen Bedingungen hätten in ihm konzentriert sein können (As, Sn, Mo usw.).

In analoger Weise lassen sich nun *Trennungen in vier und mehr Gruppen* durchführen, da ja Fällungs- und Lösungsmittel variiert werden können. Daher ist es möglich, eine größere Zahl von Substanzen in einem einzigen Tropfen in mehrere Gruppen aufzutrennen und auf diese Weise, namentlich für spezielle Zwecke, *systematische Analysengänge* auszuführen.

Die nachfolgende schematische Übersicht zeigt einen solchen Trennungsgang für 14 Metallionen (40), der mehrfach erweitert und modifiziert wurde:



Selbstverständlich hat man bei der Auswahl der verschiedenen Trennungsschritte darauf zu achten, daß nur solche Substanzen in ein und dieselbe Gruppe gelangen, die einander bei den Identitätsreaktionen nicht stören. Die einzelnen Ionen werden mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (15) auf Filterpapiersektoren der entsprechenden Ringe nachgewiesen. Diese Nachweisreaktionen müssen zuweilen in ihrer Durchführung etwas modi-

fiziert werden, um die in scharfen Ringzonen konzentrierten Probesubstanzen nicht wieder zu verwaschen. Bisher stehen bereits weit über hundert solcher Nachweisreaktionen für anorganische (Kationen und Anionen) und organische Substanzen zur Verfügung. Die große Zahl von Tüpfelreaktionen bietet eine Vielfalt von Möglichkeiten.

Solche Trennungsgänge wurden zu den verschiedenartigsten Untersuchungen herangezogen, so etwa zur Analyse von ägyptischen Bronzen (42), zur Untersuchung von Edelmetallegierungen (35), von Korrosionsprodukten, zu toxikologischen Untersuchungen, in der Kriminologie und so fort.

Während der oben geschilderte Trennungsgang auf Fällung und Filtration beruht, haben *P. W. West* und *A. Mukherji* (53) einen Trennungsgang für 35 Metallionen beschrieben, bei welchem die Gruppentrennungen auf Flüssig-flüssig-Extraktion beruhen. Da es die Ringofenmethode ermöglicht, mit äußerst kleinen Substanzmengen zu arbeiten, braucht nur ein sehr kleines Volumen an Probelösung (einige Tropfen) extrahiert zu werden. Dies erleichtert natürlich die einzelnen Extraktionsschritte. Die mit verschiedenen Lösungsmitteln in einer Mikroextraktionspipette nacheinander erhaltenen Extrakte werden in die Ringzone gewaschen; auf den einzelnen Sektoren werden dann die Metallionen wieder mit Hilfe von Tüpfelreaktionen nachgewiesen. Die Auftrennung erfolgt in 5 Gruppen. Auf diese Weise hat *M. Matic* 28 Elemente in technischen Uranlösungen im Routinebetrieb untersucht (25). *Malissa* und *Ottendorfer* (23) trennten carbamatbildende Metallionen durch Extraktion mit Pyridin direkt auf dem Filterpapier.

Anionen und organische Substanzen

Auch zur systematischen Analyse von Anionengemischen wurde die Ringofenmethode mehrfach herangezogen; zur Fällung der einzelnen Gruppen werden zumeist die in der qualitativen Analyse üblichen Reagenzien verwendet. Im übrigen erfolgen die Trennungen völlig analog den Kationengängen (28, 16).

Der Nachweis von stickstoffhaltigen Verbindungen in Erdölfraktionen dürfte die erste Anwendung der Ringofenmethode auf dem Gebiet der organischen Analyse gewesen sein: Tetracyanoäthylen (TCNE) bildet mit organischen Stickstoffverbindungen (Pyridin, Lutidin, Pyrrol, Indol etc.) gefärbte Produkte, welche bei 110°C noch beständig sind: Diese Reaktionen wurden mit den in der Ringzone konzentrierten Proben durchgeführt. *Peurifoy* und *Nager* schlugen diese Methode als eine schnelle Qualitätskontrolle für Raffinerien vor (33).

Als ein anderes Beispiel sei der Nachweis einer Reihe von Heteroelementen (N, S, Cl, Br, J) in organischen Verbindungen genannt: Nach dem Aufschluß durch Schmelzen mit Kalium werden die Anionen auf dem Ringofen getrennt und identifiziert (26).

Weitere Auftrennung

Zuweilen ist es nötig, Substanzen, welche bereits in einer Ringzone konzentriert sind, noch weiter aufzutrennen. Dies wird wohl nur selten der Fall sein, da man ja durch die Auswahl der einzelnen Trennungsschritte vermeiden kann, Substanzen in *einer Gruppe* zu konzentrieren, die einander stören. Dennoch aber stehen zu diesem Zweck verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, deren eine hier erläutert sei, da sie zur Flexibilität der Methodik beiträgt:

Ein Metalleinsatz, welcher in die Bohrung des Ringofens paßt, trägt in seiner Mitte gleichfalls eine Bohrung, jedoch nur von 14 mm lichter Weite. Dadurch wird der übliche Ringofen in einen solchen mit kleinerer Öffnung verwandelt (siehe Abb. 7). Als Modellbeispiel diene ein saurer

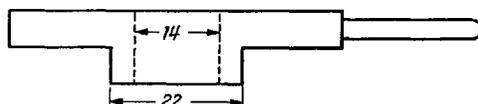


Abb. 7. Metalleinsatz zur Reduzierung der Ringofenbohrung

Probetropfen, welcher Blei, Eisen und Zink enthält. Zunächst wird auf dem Filterpapier das Blei als Bleisulfid fixiert, sodann wird alles Eisen und Zink mit 0,05 n Chlorwasserstoffsäure in den inneren Ring (= 14 mm \varnothing) gewaschen. Hierauf entfernt man den Metalleinsatz und wäscht nunmehr auf dem „normalen“ Ringofen mit Ammoniak alles Zink in die „äußere“ Ringzone (= 22 mm \varnothing), während alles Eisen als Eisen(III)-hydroxid in der inneren Ringzone fixiert wird und dadurch zurückbleibt (3, 55).

Halbquantitative Analyse

Bereits im Jahre 1928 schlug *Tananaeff* den Namen „Tüpfelkolorimetrie“ für jene äußerst einfache halbquantitative Analysenmethode vor, bei welcher die Farbintensitäten von Tüpfelflecken mit denen einer Reihe von Standardtüpfelflecken (hergestellt aus Lösungen bekannter Konzentration) verglichen werden (14).

Da nun die Ringofenmethode gestattet, Substanzen in Form von scharf ausgebildeten wohldefinierten Ringen auf Papier zu konzentrieren, ist es möglich, diese Ringe mit „Standardringen“ zu vergleichen und so eine halbquantitative Analyse durchzuführen (41). Der Vergleich, die Zuordnung geschieht mit dem bloßen Auge, ohne optische Hilfsmittel. Untersuchungen haben ergeben, daß die Messung der Farbintensität von Ringen mit lichtelektrischen Photometern keinen Vorteil bringt (32). Da nämlich die Größe der Ringzone unabhängig ist von der Anzahl der Lösungstropfen, aus denen sie konzentriert wurde, können mehrere (üblicherweise drei) Ringe aus verschiedenen Zahlen von Probetropfen hergestellt, entwickelt und mit einer Standardskala verglichen werden. Dadurch wird der Fehler bei der Zuordnung zur Standardskala stark verringert. Die Tropfengröße muß nicht bekannt sein, sofern nur die Tropfen immer gleich groß sind, was mit der in Abbildung 4a gezeigten selbstfüllenden Kapillarpipette leicht erzielt wird: Die Glaskapillare selbst ist kürzer als die kapillare Steighöhe wäßriger Lösungen in ihr, weshalb sie in einfacher Weise durch bloßes Aufsetzen auf die Oberfläche einer Lösung vollständig gefüllt wird; auf Filterpapier aufgesetzt, wird ein praktisch immer gleich großes Volumen aus der Pipette „gesaugt“. Es sei hier betont, daß alle Kapillarpipetten an ihrer Spitze möglichst rund geschliffen sein müssen, um guten Kontakt mit dem Papier zu geben. Gereinigt werden solche Pipetten durch Eintauchen in Alkohol und Entleeren auf Filterpapier.

Zur Herstellung der Standardringe werden wann immer möglich chemische Reaktionen verwendet, die haltbare Reaktionsprodukte ergeben, da sich die Standardskalen dann lange Zeit unverändert aufbewahren lassen und immer wieder zum Vergleich mit Proberingen verwendet werden können.

Das folgende Beispiel der Bestimmung von Eisen und der Herstellung einer Eisen-Standardskala soll diese halbquantitative Bestimmungs-methode („Ringofentüpfelkolorimetrie“) illustrieren: Aus einem Tropfen ($\sim 1,5 \mu\text{l}$) einer Eisen(III)-Lösung von bekannter Konzentration (0,1 mg Fe/ml) wird ein Ring gewaschen, das Filter getrocknet, in 1% Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung gebadet, gespült und an der Luft getrocknet. Dieser Ring wird als No. I der Standardskala bezeichnet.

In gleicher Weise werden hierauf Ringe aus 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen der Standardlösung hergestellt und mit den Nummern II, IV, VI, VIII und X bezeichnet.

Zur Herstellung einer Standardskala wird also nur mehr eine einzige Standardlösung benötigt, da sich ja die Standardringe voneinander nur durch die Anzahl der Tropfen unterscheiden, aus denen sie hergestellt wurden. Die zu wählende Konzentration der Standardlösung für eine

Substanz hängt ab von der Empfindlichkeit der anzuwendenden Reaktion, von der Filterpapiersorte und von der Tropfengröße. Die Herstellung einer solchen, lange Zeit verwendungsfähigen Standardskala nimmt ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch.

Will man nun eine unbekannte Probelösung untersuchen, dann stellt man einen Ring aus einem Tropfen der Lösung unter völlig identischen Bedingungen her und vergleicht ihn mit der Standardskala.

Angenommen, der Probering hätte ungefähr dem Standardring II entsprochen, dann wird man 2 weitere Proberinge aus 2 und 4 Probetropfen herstellen. Es sind immer 3 Ringe nötig, welche in den Skalenbereich fallen. Diese sollen einen möglichst weiten Bereich der Skala umfassen. Sollte der Probering aus 1 Tropfen schwächer sein als der Standardring I, so müssen eben drei Ringe aus entsprechend höheren Probetropfenzahlen (2, 4 und 8; 3, 6, 12) gewaschen werden. Fällt Probering 1 aber aus dem Skalenbereich nach oben „hinaus“, dann muß die Probelösung entsprechend verdünnt werden.

Die drei Probenringe werden sodann mit der Standardskala verglichen; dies geschieht mit Vorteil in der Weise, daß man sie zunächst nur grob zuordnet und dann bei der anschließenden „Feinschätzung“ feststellt, zu welchen der jeweils zwei grobgeschätzten Standardringe sie näher sind; im Zweifelsfalle wählt man die Mitte. Keinesfalls aber muß man genau schätzen, etwa versuchen, unbedingt einen Zwischenwert zu raten. Es gibt also jeweils nur drei Möglichkeiten.

Man hätte beispielsweise folgende Werte geschätzt:

Probetropfen im Ring	Standardringe	
	Grobschätzung	Feinschätzung
1	II–IV	II
2	IV–VI	V
4	VIII–X	VIII
<hr/> 7		<hr/> 15

Die Nummern der geschätzten Standardringe (welche identisch sind mit der Anzahl der Standardlösungstropfen, aus denen sie hergestellt wurden) werden addiert (2 + 5 + 8) und durch die Anzahl der Probetropfen, aus denen die drei Probenringe insgesamt gewaschen wurden (1 + 2 + 4) dividiert. Man erhält so jene Zahl, die aussagt, wieviel mal die Probelösung konzentrierter ist als die Standardlösung. Wird dieser Quotient daher mit der bekannten Konzentration der Standardlösung (in unserem Beispiel also mit 0,1 mg/ml) multipliziert, so folgt daraus die gesuchte Konzentration der Probelösung:

$$\frac{15}{7} \cdot 0,1 = 0,214 \text{ mg Fe/ml}$$

In den allermeisten Fällen ist der Maximalfehler $\pm 5-8\%$ relativ. Es läßt sich statistisch zeigen, daß bei Anwendung von drei Proberingen nach der eben beschriebenen Berechnungsweise („Methode des gewogenen Mittels“) der Fehler immer in dieser Größenordnung oder darunter liegen muß (22). Wenn man die geringe Probenmenge berücksichtigt (etwa $2\ \mu\text{g}$ *insgesamt* in allen drei Probenringen) und die Tatsache, daß keinerlei optische Hilfsmittel verwendet werden, dann erscheint die Reproduzierbarkeit der Ringofentüpfelkolorimetrie zufriedenstellend.

Auf diese Weise wurden bisher zu den verschiedensten Zwecken viele Metallionen und Anionen bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige dieser Bestimmungsmethoden:

Tabelle 1

Ion	Reaktion	Bemerkung	Literatur
Tl	$\text{TlJ} \rightarrow \text{AgJ} \rightarrow \text{Ag}$	Fällung als TlJ, Umwandlung in AgJ, Reduktion im photographischen Entwickler	52
Cu	$\text{H}_2\text{S}; \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$	Fällung als Sulfid, dann umwandeln in äquivalente Menge an Ag_2S	41
Cu	Benzoinoxim		41
Cu	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
Cd	$\text{H}_2\text{S}; \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$		37
Ni	Diacetyldioxim		41
Co	α -Nitroso- β -naphthol		41
Al	Chinalizarin		37
Al	Morin	Beobachtung der Fluoreszenz im UV-Licht	54
Th	Alizarin S		17
Be	Eriochromcyanin R		56
Be	Morin	Beobachtung der Fluoreszenz im UV-Licht	51
U	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		2
K	Kalignost	Auf schwarzem Filterpapier	37
Se	3,3'-Diaminobenzidin		57
SO_4^{--}	$\text{BaCl}_2 + \text{KMnO}_4$; + Oxalsäure	Durch Einbau des MnO_4^- in das Kristallgitter des BaSO_4 bleibt jenes beständig	21

Die Entfernung störender Ionen kann in den meisten Fällen direkt auf dem Filterpapier nach den Trennungsmethoden der Ringofentechnik vorgenommen werden.

Als praktische Anwendungen für solche halbquantitativen Bestimmungen seien beispielsweise erwähnt: die Bestimmung von Schwermetallen in Nahrungsmitteln (38), Analyse von Edelmetallegierungen (35), Untersuchung von Luftverunreinigungen, welche gerade in den letzten Jahren von *P. W. West* und Mitarbeitern (54, 56, 57) nach dieser Methode beschrieben wurde. Dazu ist es oft nötig, die auf verschiedenen Filtermaterialien gesammelten Proben quantitativ auf Filterpapier zu übertragen und dort in der Ringzone zu konzentrieren, wofür eine brauchbare Technik angegeben wurde.

In gleicher Weise wie anorganische Substanzen wurden auch eine Reihe von organischen Stoffen halbquantitativ bestimmt. Durchführung und Fehlerbreite sind die gleichen. In der klinischen Analyse wurden Proteine (bis zu $10 \mu\text{g/ml}$) mit der Bromphenolblau-Reaktion bestimmt (*Farr and Chaney*) (13). Coffein wurde bei Luftverunreinigungsuntersuchungen mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd bestimmt (30).

Als weitere Beispiele seien noch die Bestimmung von Aminosäuren (7), Zuckern (10), Phenolen (11) und Alkaloiden (12) genannt.

Die Universalstandardskala

Zu den bisher beschriebenen Bestimmungen ist immer eine individuelle Standardskala nötig. Es ist aber auch möglich, eine Reihe von anorganischen Ionen mit ein- und derselben Skala zu bestimmen: Wenn ein als Sulfid fällbares Metallion durch Baden in Silbernitratlösung in eine äquivalente Menge an Silbersulfid umgewandelt wird, so kann dieses mit Standardringen verglichen werden, die aus Silbersulfid bestehen (44). Da es nun gleichgültig ist, von welchem Ion ausgehend man zum Silbersulfid gelangt, können viele Metalle mit der gleichen Standardskala bestimmt werden. Natürlich muß man bei der Berechnung der Resultate Wertigkeit und Atomgewichte der zu bestimmenden Ionen berücksichtigen. Ebenso wurden auch einige Anionen bestimmt, die auf irgendeinem Wege in eine äquivalente Menge an Silbersulfid umgewandelt werden können ($\text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$) (8). Eine derartige Universalstandardskala ist vor allem in Kombination mit Papierchromatographie von Interesse, nachdem die einzelnen Probenbestandteile bereits getrennt wurden (5, 9).

Auch eine andere Universalstandardskala, bestehend aus Kupferhexacyanoferrat(II) wurde beschrieben; eine Anzahl von Metallionen (U, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Pb, Hg) können durch Baden in Kaliumhexacyanoferratlösung gefällt und dann mit Kupfersulfat in äquivalentes Kupferhexacyanoferrat(II) verwandelt werden (6).

Die Fehler solcher Bestimmungen mit Hilfe einer Universalskala sind ebenfalls kleiner als etwa $\pm 5-8\%$ relativ.

Radiochemische Anwendungen

Es ist naheliegend, eine Methode die es erlaubt, außerordentlich kleine Substanzmengen zu untersuchen, in einem Arbeitsgebiet anzuwenden, wo man meist nur sehr kleine Probemengen verfügbar hat, wie eben in der Radiochemie. Außerdem können so zumeist derartig kleine Probemengen gehandhabt werden, daß keinerlei Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind.

Die in einem Probetropfen enthaltenen aktiven Substanzen werden auf dem Ringofen in einer scharf ausgebildeten Zone konzentriert; dies ist besonders bei der Autoradiographie wertvoll, da der Grad der Schwärzung des Films von der Aktivität pro Flächeneinheit abhängig ist. Wird zum Beispiel ein Tropfen einer Phosphatlösung, welcher etwa $0,01 \mu\text{C}$ P-32 enthält, in den Ring gewaschen, als Magnesiumammoniumphosphat fixiert, getrocknet und 12 Stunden auf Röntgenfilm aufgelegt, so wird nach dem Entwickeln ein sehr deutliches Autoradiogramm sichtbar.

Diese Methode kann zur Identifizierung kleinster Mengen an radioaktiven Substanzen herangezogen werden, wie ein Beispiel zeigen soll (43): Ein Tropfen enthielte entweder Sulfat-, Phosphat- oder Jod-Ionen oder Kombinationen dieser in aktiver Form. Zu diesem in die Mitte eines Rundfilters getüpfelten Probetropfen fügt man einen Tropfen einer Lösung des inaktiven Gemisches der in Frage kommenden Ionen als Träger und wäscht mit Wasser in die Ringzone. Nach dem Trocknen werden drei Sektoren ausgeschnitten und in je einer Lösung eines Fällungsreagens für eines der drei Ionen gebadet: Bariumchlorid (SO_4^{2-}), Magnesiumchlorid und Ammoniak (PO_4^{3-}) und Silbernitrat (J^-). Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen werden die drei Sektoren (gemeinsam mit dem

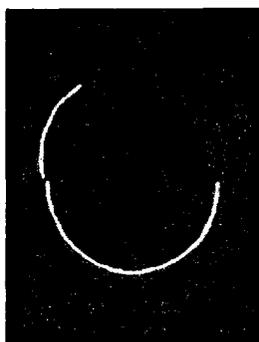


Abb. 8. Kopie eines Autoradiogramms

restlichen Rundfilter zur Kontrolle) auf Röntgenfilm aufgelegt, eine ausreichende Zeit exponiert und entwickelt. Nur diejenigen Sektoren, welche den im Tropfen enthaltenen radioaktiven Isotopen entsprechen, liefern natürlich ein Autoradiogramm. Abbildung 8 zeigt eine Kopie eines sol-

chen Autoradiogramms. Man erkennt, daß nur einer der drei Sektoren abgebildet wurde, und da man ja auch weiß, mit welchem Fällungsreagens dieser behandelt wurde, weiß man auch, welches der drei Ionen als aktives Isotop im Probetropfen vorhanden gewesen sein muß.

Während bei diesem einfachen Beispiel keine besonderen Trennungsoptionen nötig sind, ist dies bei einem kürzlich mitgeteilten systematischen Trennungsgang für Uranspaltprodukte mittlerer bis langer Halbwertszeit (50) nicht so einfach. Ein einziger Probetropfen, in welchem Radioisotope der Elemente Caesium, Jod, Strontium, Barium, Zirkon, Niob, Ruthenium, Yttrium und der Seltenen Erden enthalten sein können, wird mit Submikrogrammengen aller in Frage kommenden Ionen als Träger versetzt und auf Filterpapier getüpfelt. Durch eine Folge von Fällungs-, Umfällungs-, Demaskierungs- und Auswaschschritten werden nacheinander einzelne Isotope oder Gruppen von Isotopen aus dem zentralen Tüpfelfleck selektiv herausgelöst und in 6 Ringzonen (auf sechs verschiedenen Rundfiltern) konzentriert. Diese Ringe werden autoradiographiert. Obwohl so extrem kleine Mengen nicht quantitativ sauber voneinander getrennt werden konnten, ist es doch möglich in wenigen Stunden mit einfachen Mitteln eine Aussage über Art und ungefähre Aktivität der in der Probe enthaltenen Radioisotope zu machen. Dies dürfte namentlich zur Überwachung der Luftaktivität von Interesse sein.

Die Ringofenmethode ermöglicht auch die halbquantitative Bestimmung kleinster Mengen von radioaktiven Substanzen. Aus 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen einer Standardlösung eines radioaktiven Isotopes werden Ringe gewaschen und für eine ausreichende Zeit auf Röntgenfilm aufgelegt. Nach dem Entwickeln erhält man eine haltbare Standardskala.

Werden nun aus der Probelösung drei Ringe mit verschiedenen Tropfenzahlen gewaschen und unter identischen Bedingungen autoradiographiert und entwickelt, so können diese Autoradiogramme mit der Standardskala verglichen werden. Die Auswertung erfolgt genau so wie bei der Ringofentüpfelkolorimetrie. Diese Methode gibt zwar sehr gute Resultate, aber sie ist sehr zeitraubend. Um nämlich die günstigsten Tropfenzahlen zur Herstellung der Probenringe zu finden, muß doch zunächst ein Ring aus einem Tropfen hergestellt, autoradiographiert und mit der Standardskala verglichen werden, erst dann kann man die für die beiden weiteren Ringe nötigen Tropfenzahlen bestimmen. Bei der chemischen Ringofentüpfelkolorimetrie läßt sich dies sehr schnell durchführen, aber bei der Autoradiographie muß man erst mehrere Stunden exponieren, ehe man weiterarbeiten kann. Diese Überlegungen haben zu anderen Techniken geführt. Führt man die Bestimmung in der eben beschriebenen Weise aus, so vernachlässigt man eine ganz wesentliche Möglichkeit der Autoradiographie, nämlich die Anwendung des Reziprozitätsgesetzes. Dieses besagt doch, daß zwei auf einem Film entstandene Schwärzungen

dann identisch sind, wenn die entsprechenden Produkte aus einwirkender Intensität und Expositionszeit ($I_1 \cdot t_1 = I_2 \cdot t_2$) einander gleich sind. Die hier zu beschreibenden Methoden benützen dieses Prinzip (46, 31):

Die in einem Probetropfen enthaltene radioaktive Substanz wird wieder in einen Ring gewaschen. Das Rundfilter mit dem „aktiven Ring“ wird auf einen Röntgenfilm aufgelegt und in einer Apparatur exponiert, welche Film und Filter gemeinsam dreht und während dieser langsamen Drehbewegung das Filterpapier laufend vom Röntgenfilm abhebt und so die Einwirkung der Aktivität unterbindet. Eine Umdrehung benötigt 12 Stunden und erfolgt in 50 Einzelschritten. Nach dem Entwickeln erhält man ein Autoradiogramm mit stufenweise zunehmender Schwärzung, entsprechend den 50 verschiedenen Expositionszeiten zwischen 0 und 12 Stunden. Die einzelnen Expositionszeiten folgen einer geometrischen Reihe. Dies ist nötig, um eine lineare Schwärzungszunahme zu erhalten (vgl. Photographie!). Die verschiedenen Zeiten werden durch ein einfaches Schaltgerät geregelt.

Die Expositionszeit für den ersten der 50 Schritte beträgt t , für den zweiten $t \cdot k$, für die weiteren dann $t \cdot k^2$, $t \cdot k^3 \dots$ und für den letzten, den 50. Schritt $t \cdot k^{49}$; dies ist die maximale Expositionszeit, also die Zeit einer vollen Umdrehung von Film + Filter. Diese Gesamtzeit wurde mit 12 Stunden festgesetzt, die Zeit t für den ersten Schritt beträgt etwa 10 Minuten und als k wurde $\sqrt[8]{2}$ ($= 1,0905$) gewählt. Das bedeutet, daß jeder achte Schritt genau die doppelte Expositionszeit des ersten hat, da $(\sqrt[8]{2})^8 = 2$. Ein solches „Chronoautoradiogramm“ ist ein ringförmiger Stufenkeil.

Auf diese Weise verfertigt man Chronoautoradiogramme aus 1, 2, 4, 8 und 10 Tropfen einer Standardlösung eines radioaktiven Isotops, ebenso aus einem Tropfen der Probelösung.

Das „unbekannte“ Autoradiogramm wird sodann auf eines der Standardautoradiogramme gelegt und so lange verdreht, bis die beste Übereinstimmung des Schwärzungsverlaufes erreicht ist. Die Schrittnummern (in Fünfstel des Gesamtringes) und der Drehsinn (Uhrzeigersinn oder Antiuhrzeigersinn) wird notiert. Angenommen, der Probering hätte um 6 Schritte im Uhrzeigersinn gedreht werden müssen, um den gleichen Schwärzungsverlauf zu geben wie der Standardring. Dies bedeutet, daß die Aktivität der Probelösung höher sein muß als die der Standardlösung, da jene bereits bei einer kürzeren Expositionszeit eine identische Schwärzung ergab. Der Unterschied beträgt 6 Stufen, daraus folgt, daß die Aktivität $(\sqrt[6]{2})^6 = 1,495$ mal höher sein muß als die der Standardlösung.

Die Auswertung erfolgt so, daß das Proberingautoradiogramm mit vier verschiedenen Standardringautoradiogrammen verglichen wird. Da nun Tropfenzahlen ebenso wie auch die Gesamtexpositionszeit variiert wer-

den können — was dann natürlich bei der Berechnung sinngemäß berücksichtigt werden muß — kann diese Methode über einen außerordentlich weiten Bereich der Aktivität angewendet werden. So lange der Faktor k gleich gehalten wird, können alle Autoradiogramme mit den gleichen Standards verglichen werden, unabhängig von der Gesamtumdrehungszeit in der Expositionsapparatur.

Es ist auch möglich, ein Probenautoradiogramm mit einem Standard zu vergleichen, welcher mit einem anderen Radioisotop hergestellt, aber entsprechend geeicht wurde. Eine Reihe von Isotopen (Fe 59, P 32, U 235, Co 60, Cs 137, Zr 95, Sr 90, Ce 144, Ru 106) wurden so bis zu Nanocurienmengen und darunter bestimmt. Diese Methode wurde auch zu Untersuchungen von schwach aktiven Lösungen und Abwässern verwendet (24).

Wie schon weiter oben gezeigt, wäre die einfachste Methode zur Bestimmung radioaktiver Substanzen die direkte Autoradiographie von Proberingen, doch ist es sehr zeitraubend, die passenden Tropfenzahlen für die drei Probenringe zu ermitteln. Eine neue Arbeitstechnik wurde beschrieben, die es gestattet, diese Schwierigkeit ohne Anwendung eines speziellen Expositionsgerätes zu umgehen (47):

Aus einer Standardlösung der bekannten Aktivitätskonzentration a_s eines radioaktiven Isotops werden Ringe aus 1, 2, 4, 6, 8, 10, 13 und 20 Tropfen gewaschen und 20 Stunden auf Röntgenfilm exponiert. Sodann werden aus 1, 4, 8, 16 und 20 Tropfen der Probelösung (der unbekanntes Aktivitätskonzentration a_p) Ringe gewaschen und die einzelnen Filter *zwischen* zwei Röntgenfilmabschnitte gelegt und mit einer Glasplatte beschwert. Bei dieser als „Sandwichtechnik“ bezeichneten Methode dienen die jeweils obenauf liegenden Filme nur dazu, die geeignete Expositionszeit für die autoradiographische Bestimmung aufzufinden. Nach 1 Stunde wird der obere Film des Ringes aus 20 Probetropfen entwickelt, während der untere Film weiterhin mit dem Filter in Kontakt bleibt. Falls der entwickelte Film noch keine deutliche Schwärzung zeigt, entnimmt man nach weiteren 11 Stunden den Ring aus 16 Probetropfen, dann nach insgesamt 125 Stunden den Ring aus 8 Probetropfen. Die Expositionszeit ist also frei wählbar. Aus Zeit und Tropfenzahlen läßt sich so unschwer erkennen, nach welcher Gesamtexpositionszeit mindestens drei der fünf Probenringe in den Bereich der Standardskala fallen. Zu diesem Zeitpunkt werden alle *unten* liegenden Filme entnommen und entwickelt. Tropfenzahlen und Expositionszeiten werden so gewählt, daß in einem Konzentrationsbereich von einem Fünfzigstel bis zum Fünfzigfachen der Standardlösungsaktivität ($1/50 a_s - 50 a_s$), also in einem Bereich von 1:2500 gearbeitet werden kann.

Die Probenringe werden wie in der Ringofentüpfelkolorimetrie mit den Standardringen verglichen. Die Berechnung erfolgt einfach nach:

H. Weisz

$$\frac{a_p}{a_s} = \frac{\Sigma z_s}{\Sigma z_p} \cdot \frac{t_s}{t_p}$$

$\frac{a_p}{a_s}$ = Verhältnis der Aktivitätskonzentration von Probelösung und Standardlösung

Σz_s = Summe der Tropfenzahlen der „geschätzten“ Standardringe

Σz_p = Summe der Tropfenzahlen der Proberinge

t_s, t_p = Expositionszeit der Standard- bzw. Probenringautoradiogramme

Selbstverständlich können auch andere Expositionszeiten gewählt werden, wodurch dann andere Konzentrationsbereiche erfassbar sind.

Wenn die Differenzen zwischen den Expositionszeiten für die Standardskala und für die Probenringe zu groß werden (z. B. 20 h – 120 h), dann kann der Latenzbildschwund („Fading-Effekt“) Fehler verursachen. Dies wird dadurch praktisch völlig vermieden, daß man in einer Tiefkühltruhe bei -20°C autoradiographiert.

Eine andere Anwendung des Ringofens in der Radiochemie besteht darin, die in einer Ringzone konzentrierten Radionuklide durch physikalische Zählmethoden zu messen. So haben kürzlich *D. A. Hilton* und *D. Reed* (19) Caesium-137 aus bestrahltem Uran mit Hilfe der Ringofenmethode abgetrennt und dann – im Ring – durch γ -Spektrometrie gemessen. Die gleichen Autoren bestimmten auch Uran-235 in Uranproben (20) durch Neutronenaktivierungsanalyse, indem sie das dabei entstandene Spaltprodukt Molybdän-99 – Technetium-99_m direkt auf dem Filterpapier mit Hilfe der Ringofentechnik abtrennten und in der Ringzone konzentrierten, wo sie es wiederum durch γ -Spektrometrie bestimmen konnten.

Während bei den bisher beschriebenen Methoden radioaktive Substanzen selbst zu identifizieren oder zu bestimmen sind, werden bei der Isotopenverdünnungsanalyse radioaktive Isotope zur Bestimmung inaktiver Substanzen benützt. Eine Kombination dieser Isotopenverdünnungsanalyse mit der Ringofentechnik ermöglicht es, sehr kleine Mengen verschiedener Substanzen zu bestimmen; nur ein einziger Tropfen einer stark verdünnten Lösung des entsprechenden aktiven Isotops ist dazu notwendig (48).

Zu 2 oder 3 Tropfen der Probelösung ($x \mu\text{g}$) wird immer die gleiche Menge ($a \mu\text{g}$) desselben Ions, markiert mit einem radioaktiven Isotop eben dieses Ions, hinzugefügt. Mit einer immer gleichen Menge eines geeigneten Fällungsreagens wird ein Teil ($b \mu\text{g}$) der Gesamtmenge ($x + a$) gefällt und auf dem Filterpapier am Ringofen getrennt. Die Menge b wird im „inneren Ring“ von 14 mm Durchmesser (Verwendung des vorher beschriebenen Metalleinsatzes) konzentriert, während der Rest ($x + a - b$)

in die äußere Ringzone gewaschen wird. Das getrocknete Filterpapier wird zerschnitten, und die den beiden Anteilen b bzw. $x + a - b$ entsprechenden Zählraten werden bestimmt (Geiger-Müller-Zählrohr). Aus dem Verhältnis dieser beiden Zählraten läßt sich mit Hilfe einer Eichkurve, die mit Standardlösungen des betreffenden Ions in genau der gleichen Weise aufgestellt wurde, die unbekannte Konzentration des Ions halbquantitativ ermitteln.

Es ist übrigens auch möglich, genau umgekehrt zu verfahren, die Gesamtmenge $x + a$ im inneren Ring zu fällen und eine bestimmte, immer gleiche Menge eines Reagens zuzufügen, welches eben immer $b \mu\text{g}$ des Niederschlages löst, welche Menge dann in die äußere Ringzone (22 mm) gewaschen wird.

Auf diese Weise wurden beispielsweise Calcium (+ ÄDTA, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), Phosphat (+ CeCl_3 , NH_4OH) und Eisen (+ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) im Bereich von $0,015-1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt.

Kombination mit anderen Analysenmethoden

Bei der Analyse metallischer Proben ist es oft vorteilhaft, diese anodisch zu lösen: Die Probe selbst wird als Anode geschaltet, darauf ein Filterpapierscheibchen gelegt, welches mit einer Elektrolytlösung befeuchtet ist, und über einen Platin- oder Aluminiumstift (als Kathode) der Stromkreis geschlossen. In wenigen Sekunden sind einige Mikrogramme der Probe im Filter enthalten. Das Filterscheibchen kann sodann auf ein Rundfilter gelegt und nach der Ringofenmethode weiter untersucht werden. Mit Hilfe dieser Kombination von Elektrographie und Ringofentechnik, welche zuerst *W. I. Stephen* beschrieb (36), wurden qualitative und halbquantitative Analysen von Münzen, Kunstgegenständen, Legierungen in bequemer Weise und praktisch zerstörungsfrei ausgeführt. Kürzlich hat *H. D. Brook* (4) mit dieser Technik Goldplattierungen qualitativ untersucht.

Auch zur Unterscheidung von Normstählen wurde eine solche Methode herangezogen, wobei Mangan, Nickel, Molybdän und Chrom als Leitelemente dienen (29).

In der Spurenanalyse wurde die Ringofentechnik in Kombination mit der von *C. Mahr* und *H. Klamburg* entwickelten Filtrationstechnik („Punktflockung“) angewendet (1).

Auch Kombinationen mit Ionenaustausch (27, 34), Emissionsspektrographie (27), Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie (32a, 34a) sind bereits mitgeteilt worden, doch würde deren Beschreibung den Rahmen dieses Kapitels überschreiten.

Dieses Übersichtsreferat sollte zeigen, daß wesentliche Forderungen der modernen analytischen Chemie – Einfachheit, Schnelligkeit und geringer apparativer Aufwand – von der Ringofenmethode erfüllt werden. Sicherlich wird diese einfache Methode der Trennung und Anreicherung von extrem kleinen Substanzmengen noch weitere Anwendungen finden.

Literatur

1. *Ackermann, G.*: „Die Verwendung des Ringofens in der Spurenanalyse“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1960 771.
2. *Antikainen, P. J.*: „Separation and Determination of Microamounts of Uranium in the Presence of Thorium, Bismuth and Lead Using the Weisz Ring Oven“. *Suomen Kemistilehti B 31*, 277 (1958).
3. *Balczó, H.*: „Eine Erweiterung der Ringofenmethode“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1959 314.
4. *Brook, H. D.*: „Qualitative Analysis of Gold Plating by the Ring Oven Technique“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1964 660.
5. *Čelap, M. B.*, u. *H. Weisz*: „Anwendung der Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala in der anorganischen Papierchromatographie“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1960 706.
6. —, *T. J. Janjić*, and *M. Ristić*: „The Determination of Micro Amounts of the Elements by Means of Ring Colorimetry Method using the Standard Scale of Cupric Ferrocyanide“. *Bulletin de la Société chimique Beograd 27*, 99 (1962).
7. — — and *M. Ilić*: „Semiquantitative Determination of some Amino Acids using the Weisz Ring Oven“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1962 504.
8. — u. *H. Weisz*: „Halbquantitative Bestimmung von Anionen mit Hilfe der Ringofen-Tüpfelkolorimetrie unter Verwendung einer Silbersulfid-Standardskala“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1962 24.
9. — and *T. J. Janjić*: „Determination of Micro Amounts of Elements using the Ring Oven Method with Preliminary Chromatographic Separation“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 313.
10. — — and *V. D. Jevtić*: „Semiquantitative Determination of Sugars using the Weisz Ring Oven“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 1037.
11. — — and *A. T. Nikolić*: „Semiquantitative Determination of Micro Amounts of Phenols using the Ring Colorimetric Method“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 1040.
12. — — and *V. D. Jevtić*: „Determination of Alcaloids by Ring Colorimetry Method“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 1044.
13. *Farr, A. F.*, and *A. L. Chaney*: „Estimation of Microgram Amounts of Protein using a Modified Ring Oven“. *Anal. Chem.* 33, 1790 (1961).
14. *Feigl, F.*: „Laboratory Manual of Spot Tests“. New York: Academic Press, 1943.
15. — „Tüpfelanalyse“. Frankfurt/Main: Akademische Verlagsgesellschaft, 1960.
16. *Haba, F. R.*, and *L. Wilson*: „The Separation and Detection of Anions using the Ring Oven Technique“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 196.
17. *Hainberger, L.*, u. *C. Sanchez*: „Zum Nachweis des Thoriums mit Alizarin S und seine Bestimmung am Ringofen nach Weisz“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1961 245.

18. *Heath, P.*: „A Glass Ring Oven of Simple Design“. *Analyst* 90, 175 (1965).
19. *Hilton, D. A.*, and *D. Reed*: „The Determination of Caesium-137 in Irradiated Uranium by using the Ring Oven Technique and Gamma-ray Spectrometry“. *Analyst* 89, 132 (1964).
20. — — „The Determination of Uranium-235 by Neutron Activation and Ring Oven Separation of Molybdenum-99-Technetium-99“. *Analyst* 89, 599 (1964).
21. *Huygen, C.*: „The Determination of Sulphate by the Ring Oven Technique and its Application to Air Pollution Measurement“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1963 6.
22. *Knödel, W.*, u. *H. Weisz*: „Mathematisches zur kolorimetrischen Analyse mit dem Ringofen“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1957 417.
23. *Malissa, H.*, u. *L. J. Ottendorfer*: „Ringofen-tüpfelkolorimetrischer Nachweis carbamatbildender Metallionen neben Aluminium und anderen Metallen“. *Analytica Chim. Acta* 25, 461 (1961).
24. — u. *F. Loley*: „Zur mikrochemischen Untersuchung schwach radioaktiver Lösungen und Abwässer“. *Analyt. Chim. Acta* 27, 381 (1962).
25. *Matic, M.*: „Qualitative Analysis of Uranium solutions by Weisz Ring Oven Technique“. *The Journal of the South African Chemical Institute* 14, 100 (1961).
26. *Meisel, T.*, *A. Nemeth* u. *L. Erdey*: „Anwendung der Ringofenmethode zum Nachweis einiger Heteroelemente in organischen Verbindungen“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1961 874.
27. *Mooney, J. B.*: „A General Microqualitative Technique. Combination of Ring Oven, Cation Exchange Paper and Emission Spectrograph“. *Anal. Chem.* 34, 1506 (1962).
28. *Musil, A.*, *W. Haas* u. *J. Drabner*: „Trennung von Anionen mit Hilfe des Ringofens“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1962 1121.
29. *Nall, W. R.*, and *R. Scholey*: „A non-destructive Microchemical Method of Sorting Steels“. *Metallurgia* 1956 97.
30. *Fe Ordoveza*, and *P. W. West*: „Microdetermination of Caffeine using the Ring Oven Technique“. *Anal. Chim. Acta* 30, 227 (1964).
31. *Ottendorfer, L. J.*, u. *H. Weisz*: „Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. II. Genauigkeit und Empfindlichkeit“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1962 725.
32. — „Chronoradiography by the Ring Oven Technique“. In: *Analytical Chemistry 1962. Proceedings Feigl Anniversary Symposium, Birmingham*, p. 100. Amsterdam: Elsevier Publishing Company 1963.
- 32a. *Ottendorfer, L. J.*: „Über die Anwendung des Ringofens in der Dünnschichtchromatographie“ *Anal. chim. Acta* 33, 115 (1965).
33. *Peurifoy, P. V.*, and *M. Nager*: „A sensitive Spot test for Nitrogen Compounds in Petroleum Fractions“. *Analytical Chemistry* 32, 1135 (1960).
34. *Shen, S. N.*, u. Mitarb.: „Ion Exchange Ring Oven Technique“ *ref. Chem. Abstr.* 61, 1239 (1964).
- 34a. *Scherz, H.*, *E. Bancher*, und *K. Kaindl*: „Über eine Kombination der Dünnschichtchromatographie mit der Ringofenmethode nach Weisz“. *Mikrochim. Acta* (Wien) 1965, 255.
35. *Singh, E. J.*, and *A. K. Dey*: „Determination of Au-Pt-Pd-Ni and Au-Pd-Rh-Ru in Mixtures Using Ring Colorimetry“. *J. Indian Chem. Soc.* 40, 222 (1963).

36. *Stephen, W. I.*: „The Use of the Weisz Ring Oven in Electrographic Analysis“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1956* 1531.
37. — „Contribution to Spot Colorimetry using the Weisz Ring Oven“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1956* 1540.
38. *Vioque, A.*: „Elementos trazas en grasas comestibles. III. Aplicaciones de la microtecnica de la estufa anular des Weisz“. *Grasas y Aceites* 7, 195 (1956).
39. *Weisz, H.*: „Ausführung von Trennungen in einem Tropfen“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1954* 140.
40. — „Ein Trennungsgang in einem Tropfen“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1954* 376.
41. — „Anwendung des Ringofens in der Tüpfelcolorimetrie“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1954* 785.
42. — „Studies of Egyptian Bronzes“. *J. Chem. Education* 32, 70 (1955).
43. — and *F. Scott*: „The Application of the Ring-Oven-Technique to radioactive Substances“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1956* 1856.
44. —, *M. Čelap* u. *V. Almažan*: „Ringofen-Tüpfelcolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1959* 36.
45. — „Microanalysis by the Ring Oven Technique“. Oxford: Pergamon-Press, 1961.
46. — u. *L. J. Ottendorfer*: „Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. I. Mitteilung: Allgemeines, Apparatur und Handhabung“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1961* 191.
47. — u. *D. Klockow*: „Ein Verfahren zur halbquantitativen photographischen β -Strahlenmessung mit Hilfe der Ringofenmethode“. *Anal. Chim. Acta* 28, 467 (1963).
48. — — „Halbquantitative Isotopenverdünnungsanalyse im Mikro- und Submikrogrammbereich mit Hilfe der Ringofenmethode“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1963* 1082.
49. — „Recent Developments in the Ring Oven Technique“. *Talanta* 11, 1041 (1964).
50. — u. *D. Klockow*: „Ein qualitativer Trennungsgang für Uranspaltprodukte mittlerer bis langer Halbwertszeit mit Hilfe der Ringofenmethode“. *Talanta* 12, 55 (1965).
51. — u. *C. Tellmann*: Unveröffentlichte Studien, Freiburg i.Br.
52. — — „Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Thallium mit Hilfe der Ringofenmethode“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1965* 166.
53. *West, P. W.*, and *A. K. Mukherji*: „Separation and Microidentification of Metallic Ions Employing Solvent Extraction and Ring Oven Techniques“. *Anal. Chem.* 31, 947 (1959).
54. —, *H. Weisz*, *G. C. Gaake*, and *G. Lyles*: „Transfer, Concentration and Analysis of Collected airborne Particulates based on Ring-Oven Techniques“. *Anal. Chem.* 32, 943 (1960).
55. —, *A. J. Llacer*, and *Ch. Cimerman*: „Contributions to the Ring Oven Technique“. *Mikrochim. Acta (Wien) 1962* 1165.
56. — and *P. R. Mohilner*: „Estimation of Beryllium with Eriochrome Cyanine R using the Ring Oven Technique“. *Anal. Chem.* 34, 558 (1962).
57. — and *Ch. Cimerman*: „Microdetermination of Selenium with 3,3'-diaminobenzidine by the Ring Oven Technique and its Application to Air Pollution Studies“. *Anal. Chem.* 36, 2013 (1964).

(Eingegangen am 10. Mai 1965)

Atomabsorptions-Flammenphotometrie

Prof. Dr. Roland Herrmann

Abteilung für Medizinische Physik an der Universitätsklinik Gießen.

Inhaltsübersicht

A. Das physikalische Grundprinzip	515
B. Meßanordnung	518
a) Hohlkathodenlampe.	518
b) Zerstäuber, Brenner und Flamme	520
c) Spektrale Zerlegung.	521
d) Optisch-elektrischer Nachweis	521
C. Vorbereitung der Proben zur Messung	522
D. Die günstigsten Meßbedingungen	523
E. Die Auswertung der Messungen	524
F. Mögliche Störungen	525
G. Nachweisgrenzen	526
Literatur	527

A. Das physikalische Grundprinzip

Die Elektronen der äußersten Hülle eines freien Atoms können durch Energiezufuhr auf energiereichere Bahnen, auf die sog. angeregten Bahnen gehoben werden. Die vom Atom derart absorbierte Energie wird nach kurzer Zeit wieder abgegeben. Unter den hier zu besprechenden Verhältnissen geschieht dies meist nicht als Strahlenemission sondern durch *Energieübergang an die umgebenden Flammenmoleküle*, die nach dieser mittelbaren Energieaufnahme z.B. eine höhere Schwingungsenergie haben. Da zu jedem chemischen Element ganz bestimmte atomspezifisch angeregte Bahnen mit bestimmten (Differenz-)Energien gehören, werden im Energiespektrum eines kontinuierlichen Hintergrundstrahlers (d.h. eines Strahlers, der an allen Stellen des Energie- bzw. Frequenzspektrums emittiert) nur an ganz wenigen diskreten Stellen des Spektrums schmale Absorptionen, die sog. (Atom-)Absorptionslinien dann auftreten, wenn freie kältere Atome in den optischen Strahl des Hintergrundstrahlers gebracht werden. Diese Absorptionen müssen um so stärker sein, je höher die Atomkonzentration der absorbierenden Atome ist. Darauf beruht das ganze Verfahren.

In Spektren auftretende Absorptionslinien sind schon Anfang vorigen Jahrhunderts im Sonnenspektrum entdeckt worden (Fraunhofersche Linien). Die Verwendung des physikalischen Grundvorganges für analytische Aufgabenstellungen im Laboratorium jedoch ist relativ neu. Von Vorläufern abgesehen (z. B. astrophysikalische Fragestellungen, Hg-Dampfbestimmungen in der Laboratoriumsluft), geht die Entwicklung auf *Walsh* (40) sowie auf *Alkemade* und *Milatz* (2) zurück. Seit deren Arbeiten verwendet man Flammen, um die eingebrachte Analysesubstanz zunächst in die freie atomare Form zu überführen. Vom Jahre 1960 ab werden zunehmend Geräte zur Atomabsorptionsanalyse handelsüblich angeboten. Damit stieg die Verbreitung dieses außerordentlich spezifischen und schnellen Analysenverfahrens ständig an (5, 9, 10, 19, 30, 31, 36, 41 u. a.).

Die absorbierenden Spektrallinien der Atome sind im Vergleich zu Molekülabsorptionsbanden außerordentlich schmal, d. h. sie schneiden aus dem gesamten Spektrum nur winzig kleine Teile heraus. Die Halbwertsbreite der Linien liegt zwischen 0,1 und 0,01 Å. Da jede dieser schmalen Linien – im Gegensatz zu den breiten und relativ unspezifischen Molekülabsorptionsbanden – nur einer ganz bestimmten absorbierenden Atomsorte zugeordnet werden kann, ist das Verfahren außerordentlich spezifisch.

Weiterhin folgt aus der geringen Linienbreite der absorbierenden Linien, daß – von speziellen Meßaufgaben abgesehen – auch die Emission des Hintergrundstrahlers aus schmalen Linien bestehen sollte und nicht, wie eingangs vereinfacht angenommen wurde, ein kontinuierliches Band ist. Würde man nämlich einen wirklich kontinuierlichen Hintergrundstrahler für analytische Zwecke verwenden, dann wären die erzielbaren Absorptionssignale sehr klein, da „links und rechts“ von der absorbierenden Linie viel unabsorbierte Strahlung vorbeigehen würde. Damit würden die Nachweisgrenzen des Verfahrens um Größenordnungen verschlechtert werden. Mit Hilfe eines Monochromators lassen sich so schmale Bandbreiten, wie hier erforderlich, nicht mit vertretbarem Aufwand aus einer kontinuierlichen Strahlung herausblenden. Man ist also meist auf spezielle Linienstrahler mit besonders geringen spektralen Bandbreiten angewiesen. (Wir kommen unten darauf zurück.)

Der Absorptionsvorgang läßt sich durch das bekannte Absorptionsgesetz

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k \cdot l}$$

beschreiben, wobei I die aus der Flamme austretende geschwächte Intensität des Hintergrundstrahlers, k die konzentrationsabhängige Absorptionskonstante (33), I_0 die eintretende ungeschwächte Intensität und l

den Absorptionsweg in der Flamme bedeuten. Beim bekannten Lambert-Beerschen Gesetz würde man statt l die Schichtdicke und statt der Größe k das Produkt $\epsilon \cdot c$ mit ϵ = Extinctionskoeffizient und c = Konzentration erwarten. Unter der Voraussetzung, daß die Linienbreite des Hintergrundstrahlers deutlich kleiner als die Linienbreite der absorbierenden Atomlinie in der Flamme ist, gilt

$$k \sim \frac{N \cdot f}{\Delta\lambda}$$

mit N = Zahl der Atome pro Volumeneinheit in der Flamme, f = Oszillatorenstärke des betreffenden Energieübergangs und $\Delta\lambda$ = Linienbreite der Flammenlinie. Die Absorption wird also größer, je größer die Atomkonzentration N in der Flamme ist. Sie wird größer, wenn man Linien aussucht, die eine gute Oszillatorenstärke f haben und außerdem sollten die Linienbreiten $\Delta\lambda$ möglichst klein sein. Daraus sind Möglichkeiten für eine Empfindlichkeitssteigerung der ganzen Methode ableitbar (15). Eine eingehendere zusammenfassende Darstellung für verschiedene Fälle geben *Mitchell* und *Zemansky* (33).

Schließlich muß man noch erwähnen, daß, abgesehen von der eben erwähnten Oszillatorenstärke f die Linien des Hintergrundstrahlers noch nach anderen Gesichtspunkten geeignet ausgewählt werden müssen. Die noch zu beschreibenden Hohlkathodenlampen senden nämlich eine Vielzahl von Linien aus, von denen meist nur wenige (mitunter nur eine einzige), die sogenannten Grundlinien, absorbieren können. Das liegt daran, daß die in die Flamme hineingebrachten Atome auf Grund der relativ niedrigen Flammentemperatur sich fast vollständig im energieärmsten Grundzustand befinden. Es können also nur solche Linien von diesen Atomen absorbiert werden, die Energieübergängen von diesem Grundzustand ausgehend entsprechen, nicht aber Energien, die für die Differenzen zweier angeregter Zustände gelten. Erfasst man mit einem Monochromator nicht nur die erwünschte Grundlinie, sondern gleichzeitig auch noch nichtabsorbierbare Nachbarlinien, so wird die Gesamtabsorption über alle erfaßten Linien deutlich schlechter sein, als wenn man nur die gut absorbierende Grundlinie allein messen würde. Das führt zu gewissen Mindestforderungen an die spektrale Zerlegung, wenn man auf bessere Nachweisgrenzen Wert legt (16).

Tatsächlich sind die flammenphotometrischen Absorptionsmethoden gegen Störungen vom Flammenuntergrund (Flammeneigenstrahlung) und von Nachbarlinien anderer Substanzen in der Flamme weniger stör anfällig als vergleichbare Flammen-Emissionsmethoden. Das liegt daran, daß man solche Störanteile mit relativ einfachen apparativen Mitteln, z. B. Modulation der Strahlung des Hintergrundstrahlers und Verwendung von Wechselstromverstärkern, leicht eliminieren kann (19, 20, 21, 28).

B. Meßanordnung

Zur Atomabsorptionsflammenphotometrie eignet sich im Prinzip jedes Spektralphotometer. Vor dem Eintrittsspalt wird nur eine im Handel fertig erhältliche Zusatzeinrichtung angebracht. Die wesentlichsten Teile einer solchen Zusatzeinrichtung sind

die Hohlkathodenlampe als Hintergrundstrahler (s.o.) mit zugehörigem Netzgerät,

ein Zerstäuber, der die Analysenlösung zu einem feinen Nebel-Luftgemisch zerteilt,

ein Brenner oberhalb dessen Oberkante das vorher gemischte Gas-Nebel-Luftgemisch brennt. In dieser Flamme werden die für die Analyse erforderlichen freien Atome erzeugt.

Anschließend kommt, wie üblich, die spektrale Zerlegungseinrichtung und der optisch-elektrische Nachweis der mehr oder weniger geschwächten Resonanzlinie der Hohlkathodenlampe. Wir wollen der Reihe nach diese Bauteile, soweit wir sie nicht als bekannt voraussetzen dürfen, kurz besprechen. Die stark schematisierte Gesamt-Anordnung zeigt Abb. 1. Selbstverständlich sind auch davon abweichende Anordnungen angegeben worden.

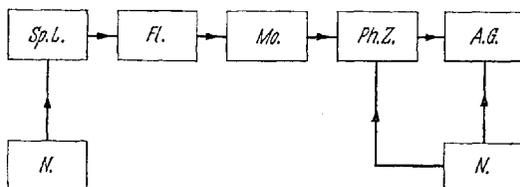


Abb. 1. Schema für die Meßanordnung zur Atomabsorptionsflammenphotometrie. N = Netzgerät, Sp.L = Spektrallampe bzw. Hohlkathodenlampe, Fl = Flamme, Mo = Monochromator, Ph.Z = Photozelle, A.G. = Anzeigerät

a) Hohlkathodenlampe

Eine Hohlkathodenlampe ist eine besonders gebaute Glimmlampe mit Edelgasfüllung; ihre Kathode ist häufig als Hohlzylinder ausgebildet. Das Material des Hohlzylinders besteht aus dem Material, dessen Spektrum für die Absorptionsmessung gerade benötigt wird, also z.B. aus Kupfer oder auch aus Eisen. Die Abb. 2 a—d zeigt einige Formen solcher Lampen.

Beim Anlegen einer genügend hohen (ca. 1000 V) elektrischen Spannung an die Lampe zündet sie, und es bildet sich zunächst eine Edelgasentladung mit einer Arbeitsspannung (Elektrodenspannung) von etwa

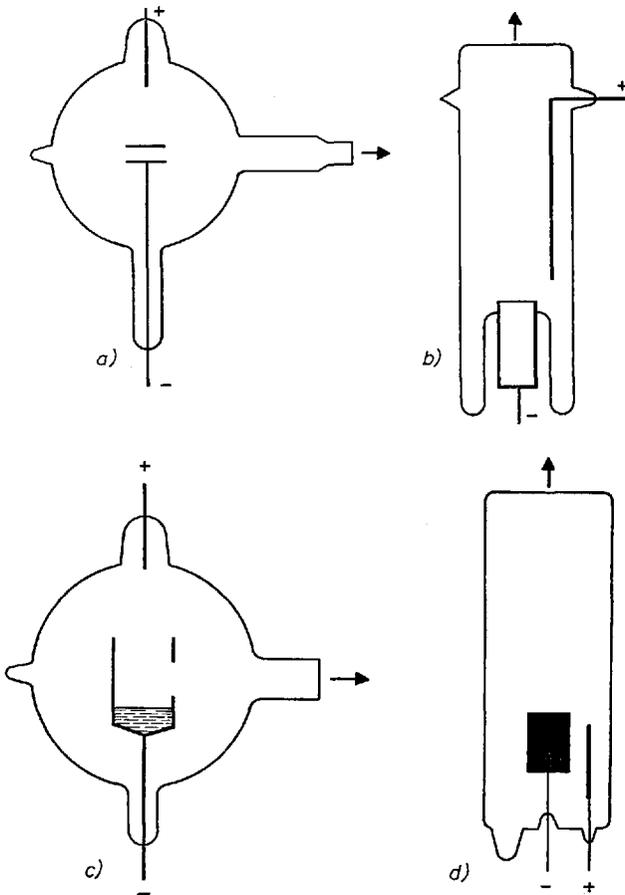


Abb. 2 a -d. Vier verschiedene Typen von Hohlkathodenlampen: a) nach *Hilger-London*, b) nach *Jones u. Walsh* (*Spectrochimica Acta* 16, 249 (1960)), c) für leicht schmelzbare Metalle schematisch nach *Zeeman*, (*Appl. Spectr.* 16, 120 (1962)), d) Plattenkathode nach *Aztek* (Westport, Conn.)

200 V aus. Im Spektrum erscheinen also Edelgaslinien. Diese Edelgasentladung setzt unter anderem im Innern des Hohlzylinders an, wodurch nun Metallatome aus dem Kathodenmaterial in den Gasraum hineinverdampfen. Während des Einbrennens der Lampe nimmt also die Metallkonzentration zu, und es treten immer deutlicher die Atomlinien des Kathodenmaterials im Spektrum in Erscheinung. Im fertig eingebrannten Zustand überwiegen die Atomlinien des Metalles. An Stelle von solchen Hohlkathodenlampen sind auch normale Bogen- (z. B. Osram-) Spektrallampen verwendbar. Sie geben meist höhere Intensitäten ab als die Hohlkathodenlampen, haben aber einige Nachteile:

1. Ihre Linienbreiten sind auf Grund des höheren Gasdruckes im Entladungsraum ungünstiger und
2. solche Lampen sind nur für wenige Elementspektren herstellbar.

Bei den Hohlkathodenlampen hat man eine wesentlich größere Auswahl. Es sind auch Mehrelementlampen zum gleichzeitigen Erzeugen mehrerer Metallspektren gleichzeitig angegeben worden (32) und neuerdings auch handelsüblich.

b) Zerstäuber, Brenner und Flamme

Das meist flüssige Analysenmaterial wird wie bei den bekannten flammenphotometrischen Emissionsmethoden (11, 18) mit Hilfe pneumatischer Zerstäuber (1, 13, 16, 18, 26) in einen feinen Analysennebel verwandelt. Dieses Nebel-Luft- bzw. Nebel-Sauerstoff-Gemisch wird mit Brenngas z.B. Propan oder Acetylen in gleicher Weise wie bei den Emissionsmethoden gemischt und schließlich oberhalb eines Brenners entzündet. Wir wollen diese von Emissionsmethoden her bekannten Einrichtungen hier nicht weiter beschreiben, sondern nur einige für die Atomabsorption charakteristischen Unterschiede hervorheben: Da gemäß der eingangs genannten Beziehungen (2) das Signal proportional der Atomkonzentration N ist, muß es im allgemeinen vorteilhaft sein, mit relativ hohem Austritt von Analysenflüssigkeit im Zerstäuber zu arbeiten. Das steht im Gegensatz zu den Emissionsmethoden, wo das Emissionssignal sehr kritisch von der Temperatur abhängt. Bringt man zu viel Analysenflüssigkeit je Zeiteinheit in die Flamme hinein, wird die Flamme zu stark abgekühlt und das Emissionssignal fällt nach Überschreiten eines gewissen Optimalwertes trotz steigender Atomkonzentration (35, 38). Damit hängt folgendes weitere zusammen: Bei Emissionsmethoden ist man, besonders bei schwerer anregbaren Elementen, auf relativ hohe Flammentemperaturen angewiesen. Bei der Atomabsorption wird für die eigentliche Absorptionsmessung überhaupt keine erhöhte Temperatur benötigt (s. Gl. 2). Die Flamme dient nur dazu, das Analysenmaterial zu dissoziieren, damit man freie, meßbare Atome bekommt. Man wird bei Absorptionsmessungen also im allgemeinen mit niederen Flammentemperaturen auskommen. Das ist für routinemäßige Anwendungen im Laboratorium sicherheitstechnisch von großem Vorteil.

Aus Gl. 2 ergibt sich ferner, daß das Signal proportional dem Absorptionsweg l , der Flammenlänge ist. Man kann also die Empfindlichkeit der Apparatur in gewissen Grenzen dadurch erhöhen, daß man gezielt große Absorptionswege schafft. Das ist z.B. auf folgende Arten möglich:

1. Man verwendet mehrere Brenner mit jeweils einer Flamme in Serie, durch die der optische Strahl der Reihe nach hindurchgeht. Nachteil:

Alle Brenner müssen gleichzeitig mit Analysenmaterial versehen werden (22).

2. Man geht mit dem optischen Strahl nicht quer sondern in der Längsrichtung durch die Flamme hindurch (15).
3. Man stellt den Brenner schräg und läßt die Flamme durch ein waagrechtes längeres Absorptionsrohr hindurchgehen, durch das gleichzeitig der optische Strahl hindurchgeht (7).
4. Man geht wieder, wie meist üblich, quer durch die senkrechte Flamme hindurch, aber nicht einmal, sondern ähnlich wie bei einer UR-Gasküvette, durch Anbringen von Spiegeln mehrmals (15, 17).

c) Spektrale Zerlegung

Die Anforderungen an die Güte der spektralen Zerlegung werden je nach der Aufgabenstellung verschieden sein. In den einfachsten Fällen, z.B. bei Natriumanalysen, kommt man in günstigen Fällen ganz ohne spektrale Zerlegung bzw. unter Umständen mit einer einfachen Filterzerlegung aus (2). Für die meisten Zwecke wird ein einfacher handelsüblicher Monochromator genügen.

In schwierigen Fällen, z.B. beim Vorliegen eines Viellinienspektrums (wie Kobalt oder Eisen) muß man mehr optischen Aufwand treiben, wenn man gute Nachweisgrenzen erzielen will. Allerdings kann man mit einer Reihe von zur Zeit noch nicht im Handel üblichen Verfahren wesentlich an Auflösungsvermögen des Monochromators und damit an Kosten ohne Einbuße an Nachweisgrenzen wie folgt sparen (19–21, 28): Man moduliert die Flüssigkeitszufuhr zum Zerstäuber. Dadurch werden nur diejenigen Linien im Spektrum moduliert, die tatsächlich absorbieren. Durch die Verwendung eines Wechselstromverstärkers bei der photoelektrischen Messung der Strahlungen werden dann nur die Wechsignale, also nur die Intensitäten der modulierten Linien verstärkt, während die unmodulierten Linien, d.h. die nicht absorbierenden Linien Gleichlicht geben, deren zugehörige Photostromanteile vom Wechselstromverstärker nicht durchgelassen werden. Dadurch isoliert man sehr einfach die unerwünschten Linien von den erwünschten.

d) Optisch-elektrischer Nachweis

Der Nachweis der Linien kann im Prinzip wie bei normalen Spektralphotometern geschehen. Die Vorteile von Wechselstromverstärkern in Verbindung mit Modulationseinrichtungen wurde bereits erwähnt. Schon die Modulation des Lichtes der Hohlkathodenlampe ist vorteilhaft, weil man dann das Flammgleichlicht leicht vom Wechsellicht der Hohl-

kathodenlampe trennen kann. Weitere Vorteile bieten logarithmische Verstärker, weil man dann zu einer in der Extinktion (Atomkonzentration) linearen Anzeige kommt. Unter diesen Meßbedingungen sind Interpolationen und Skalenspreizungen leichter ausführbar. Auf Sonderverfahren zur Skalenspreizung sei hingewiesen (24). Sie interessieren, um in Teilen der Skala bzw. in besonders interessierenden Konzentrationsbereichen höhere Ablesegenauigkeiten zu erzielen.

C. Vorbereitung der Proben zur Messung

Meist wird mit *flüssigen Analysenproben* gearbeitet, da man sie bequem mit Hilfe eines Zerstäubers gleichmäßig der Flamme zuführen kann. In den einfachsten Fällen, z.B. bei Wasseranalysen genügt es, die Proben, so wie sie sind, zu zerstäuben und entsprechend die Atomabsorption zu messen. Wenn die zu messenden Konzentrationen nicht gar zu niedrig liegen und die übrigen Bestandteile der Analysenflüssigkeit schlechte Zerstäubungseigenschaft geben (z.B. zu dicke und zähe Flüssigkeiten in zähen Blutseren), empfiehlt sich eine vorherige Verdünnung der Analysenproben. Das Verdünnungsmittel wird in den einfachsten Fällen destilliertes Wasser sein. Man hat jedoch häufig der wäßrigen Verdünnungslösung noch weitere Bestandteile beigegeben, um gewisse noch zu besprechende Störeinflüsse (z.B. den Störeinfluß von Phosphor auf die Magnesium-Anzeige) zu beheben. Im genannten Beispiel genügt es, an Stelle von Wasser eine 0,1n Schwefelsäure als Verdünnungsflüssigkeit zu verwenden (12). Verwendet man an Stelle von Wasser als Verdünnungsmittel organische Flüssigkeiten, z.B. Aceton, so ergeben sich eine günstigere Zerstäubung und günstigere Tröpfchen sowie Partikelcheneindampfungen und damit günstigere Nachweisgrenzen. Die Gewinne an Nachweisgrenzen, die organische Lösungsmittel bringen, sind bei Absorptionsuntersuchungen allerdings nicht so groß wie bei Emissionsmethoden, da die Temperaturerhöhung der Flamme (im Vergleich zu Wasser) durch das organische Lösungsmittel kaum eine Rolle spielt.

Liegen jedoch die vorhandenen Konzentrationen unter der Nachweisgrenze, so ist eine vorherige chemische Anreicherung des nachzuweisenden Elementes notwendig. Es empfiehlt sich dann, die Anreicherungsoperationen so zu wählen, daß für die anschließende flammenphotometrische Messung möglichst günstige Bedingungen resultieren. Deshalb werden häufig Extraktionsverfahren zur Anreicherung benutzt (6, 17). Z.B. lassen sich mit einer organischen Dithizonlösung zu messende Schwermetalle praktisch vollständig in die organische Phase überführen, während Ballaststoffe in der wäßrigen Phase zurückbleiben. Solche Anreicherungen brauchen keineswegs elementspezifisch zu sein, denn es folgt ja anschließend die spezifische Atomabsorption.

Die absoluten Mengen fertig vorbereiteter Probenflüssigkeit liegen meist in der Größenordnung von 1–5 ml. Durch Anwendung besonderer Techniken läßt sich dieser Probenbedarf um Größenordnungen senken (25).

Wenn *feste Proben* vorliegen, kann man sie mit Hilfe eines Säureaufschlusses in Lösung bringen und dann entsprechend dem oben gesagten weiter vorgehen. Die für den Säureaufschluß erforderliche Arbeit spart man ein, wenn man spezielle Pulverzerstäuber verwendet (8). Dann genügen eine Pulverisierung des festen Materials und die Aufnahme des Pulvers mit einem zähen organischen Lösungsmittel, z. B. Glycerin.

D. Die günstigsten Meßbedingungen

Voraussetzungen guter Meßbedingungen, um z. B. noch kleine Metallspuren in einer großen Menge anderer Substanzen sicher nachweisen zu können, sind:

1. eine günstig ausgewählte Apparatur (vgl. Kap. B). Evtl. sind verbrauchte oder stark abgenutzte Apparateile wie Zerstäuber und Hohlkathodenlampen, gegen neue, einwandfreie Apparateile auszuwechseln.
2. zweckmäßige chemische Vorbereitung des Analysenmaterials (vgl. Kap. C).
3. Messung unter möglichst günstigen Betriebsbedingungen. Von den hier vorhandenen Möglichkeiten sei jetzt berichtet.

Der Einfluß der Durchflußmenge an Analysenflüssigkeit durch den Zerstäuber auf die Meßwertanzeige wurde schon genannt. Durch Wechsel des Druckes vor dem Zerstäuber kann man die Durchflußmenge an Preßluft bzw. Sauerstoff und damit die Durchflußmenge an Analysenflüssigkeit variieren. Allerdings ist zu bemerken, daß nicht alle Änderungen der Signalgröße bei diesbezüglichen Vorversuchen auf Änderungen der Flüssigkeitszufuhr zur Flamme zurückzuführen sind. Mit der Änderung der Luft- bzw. Sauerstoff-Zufuhr ändern sich die Flammengröße und die Flammenform und damit der Absorptionsweg, als Folge davon die effektive Beobachtungshöhe in der Flamme. Es ändern sich ferner die Flammentemperaturen und damit die Tröpfchen- und Partikelchenverdampfungen sowie die Vollständigkeit der Dissoziation u. ä. Einflüsse dieser Art lassen sich von der Theorie her schwer voraussagen. Es empfiehlt sich, durch systematische Variationen, die günstigsten Bedingungen zu erproben. Gleiches gilt für die optimale Form und Größe des Zerstäubergerätes (14) sowie für die optimale Beobachtungshöhe in der Flamme (16, 35, 38, 41, 42), die man durch Heben und Senken des Brenners gegen die optische Achse variieren kann. Ferner sollte man erproben:

die günstigsten Gaszufuhren (16),
die günstigste Seitenjustierung der Flamme in bezug auf den optischen Strahl,
die günstigste Wellenlänge (Linie) und
die günstigste spektrale Bandbreite (Spaltbreite) sowie
die günstigste Stromstärke für die Hohlkathodenlampe.

E. Die Auswertung der Messungen

In den meisten Fällen wird für nicht zu hohe Extinktionen bzw. Konzentrationen der Zusammenhang zwischen Konzentration in der Analysenflüssigkeit und abgelesener Extinktion am Meßinstrument durch eine geradlinige und durch den Nullpunkt gehende Eichgerade darstellbar sein. Man kann unter diesen optimalen Bedingungen und beim Vorhandensein entsprechender Einrichtungen, die Skalen am Ableseinstrument durch Skalen ersetzen, die bereits in Konzentrationseinheiten geeicht sind. Man spart dann das Aufschlagen besonderer Eichkurven. Solche idealen Verhältnisse liegen leider nicht immer vor. Folgende Komplikationen sollen besprochen werden:

1. Beim Zerstäuben verschiebt sich während einer längeren Meßreihe der Eichpunkt, etwa durch langsame Veränderungen des Zerstäubers, durch Zukleben der Ansaugkapillare, durch Wegkorrodieren der Kapillaren-Oberkante, durch langsames Ansetzen von Verkrustungen. Dieses Nachlassen der Empfindlichkeit kann man hier nicht so einfach wie bei Emissionsmethoden durch Erhöhen der Verstärkerempfindlichkeit kompensieren, denn die Lage der Fixpunkte auf der Durchlässigkeitsskala, wie Nullpunkt bei verdunkelten Strahlungsempfängern und 100 %-Punkt beim Zerstäuben von Verdünnungsmitteln müssen immer erhalten bleiben. Solche Empfindlichkeitsänderungen können aber durch eine einstellbare Atomkonzentration in der Flamme ausgeglichen werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Absorptionsweg entsprechend zu ändern. Es gibt einige wenige Gerätehersteller, die Vorrichtungen entsprechender Art vorsehen, z.B. eine variabel einstellbare Ultrarot-Heizung der Zerstäuberkammer (4), wodurch, je nach Heizung, mehr oder weniger zerstäubte Analysensubstanz bis in die Flamme gelangt. Meist sind aber derartige Hilfsmittel nicht vorhanden. Dann kann man sich durch ein Quotientenverfahren helfen (11, 18). Man bildet jeweils den Quotienten aus der Extinktion beim Zerstäuben der Analysensubstanz zur Extinktion beim Zerstäuben der Eichlösung. Beim Zeichnen der Eichkurve trägt man diesen Quotienten über der jeweiligen Konzentration auf. Das Quotientenverfahren ist gut brauchbar, solange die Eichkurven geradlinig sind. Bei gekrümmten Eichkurven müssen Korrekturen am Meßergebnis angebracht werden (27).

2. Die Eichkurve ist gekrümmt. Um bequem ablesen und interpolieren zu können und um das eben erwähnte Quotientenverfahren sicherer anwenden zu können, wären in allen Fällen geradlinige Eichkurven erwünscht. In einem gewissen Maße kann man gekrümmte Eichkurven begradigen. Folgende Fälle sind möglich:

Bei sehr hohen Konzentrationen der Begleitelemente, unter Umständen auch des Analyseelementes, können Eichkurven nach der Konzentrationsachse zu gekrümmt erscheinen. Abhilfe: Stärkere Verdünnung, unter Umständen auch Übergang zu einer anderen Linie.

Bei leicht ionisierbaren Elementen, wie z. B. Kalium, wird ein Teil der Analysenatome im ionisierten Zustand vorkommen (1). Diese Atome entziehen sich aber dem atomaren Nachweis mit der Resonanzgrundlinie. Da der Ionisationsgrad selbst wieder von der Konzentration abhängt (1, 11), ergeben sich daraus Eichkurven, die bei niedrigen Konzentrationen von der Konzentrationsachse weggekrümmt sind. Abhilfe z. B.: Zusätze von anderen Substanzen, die als gute Elektronendonatoren bekannt sind, z. B. Cäsiumsalze. Sie erhöhen die Elektronenkonzentration in der Flamme und drängen damit die Ionisation des zu bestimmenden Elementes, z. B. Kalium, zurück. Auch hilft die Anwendung von Flammen mit besonders niedrigen Temperaturen, da dann der Ionisationsgrad von vornherein sehr klein ist.

Auch das eingangs diskutierte konzentrationsabhängige Verhältnis der Breiten der Spektrallinie von Hintergrundstrahler zu Analyselinie in der Flamme kann für Eichkurvenkrümmungen verantwortlich gemacht werden (34). Abhilfe: Anderen Hintergrundstrahler verwenden, andere Linie wählen.

Das Hineinkommen von Fremdlicht in die Bandbreite des Monochromators kann gleichfalls zu Eichkurvenkrümmungen führen. Abhilfe: Bessere spektrale Trennung, Anwendung von Sperrfiltern, Modulation der Flüssigkeitszufuhr u. a.

Schließlich sei erwähnt, daß man durch nachträgliches Differenzieren oder Integrieren von Registrierungen des Absorptionsspektrums den Informationsgehalt besser auswerten kann, als das ohne solche Verfahren möglich ist (29).

F. Mögliche Störungen

Die Atomabsorptionsverfahren sind auf Grund ihrer hohen Spezifität nur wenig störanfällig, d. h. bedeutend weniger störanfällig als photometrische Absorptionsuntersuchungen unter Zuhilfenahme von breiten Molekülabsorptionsbanden, denn Überlappungen von anderen Strah-

lungen in den kleinen Bandbreiten können praktisch nicht vorkommen. Im Vergleich zu dem flammenphotometrischen Emissionsverfahren sind die Atomabsorptionsverfahren auch weniger störanfällig, da z.B. variable Einflüsse vom Flammenuntergrund mit apparativen Mitteln, z.B. Modulationen (s.o.) leicht behoben werden können, was bei Emissionsmethoden nicht mehr so leicht geht (19–21). Trotzdem gibt es Störmöglichkeiten, von denen wir hier einige erwähnen wollen. Sie sind indessen nicht spezifisch für die Atomabsorptionsverfahren. Die gleichen Störungen treten auch bei Atom-Emissionsverfahren auf.

Wenn durch die Bildung von schwerverdampfbaaren Erdalkaliphosphaten oder Erdalkalialuminaten (3, 37) die Konzentration an freien Alkali-Atomen in der Flamme gemindert wird, dann müssen selbstverständlich die Atomemissions- und auch die Atomabsorptionssignale zu klein herauskommen. Das heißt ein variabler Phosphor- oder Aluminiumgehalt wirkt sich störend auf die flammenphotometrischen Meßergebnisse aus. Ähnliche Verdampfungsstörungen gibt es für einige weitere Elementpaare. Da die Ursache für diese Störungen die gleiche ist, wie bei den Emissionsmethoden, sind die für die letztgenannte Methode entwickelten Gegenmaßnahmen (vgl. 11, 18) auch hier anwendbar.

Die schon erwähnte Ionisationsstörung beeinflusst gleichfalls den Gehalt an freien Atomen im (neutralen) Grundzustand. Das gilt wiederum für Atomemissions- und Atomabsorptionsverfahren in gleicher Weise. Auch hier sind die möglichen Abhilfen z.T. bereits erwähnt. Es sind Abhilfen wie bei den Atomemissionsmethoden anwendbar (vgl. 11, 18).

G. Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen hängen selbstverständlich von den Eigenschaften der jeweils benützten Apparatur und Flamme, von der Linienbreite und Strahlungsdichte der Hohlkathodenlampe, vom Zustand des Zerstäubers, der Zerstäuberkammer und des Brenners sowie von der Geschicklichkeit des Experimentators hinsichtlich der Erprobung der optimalen Betriebsbedingungen ab. Deshalb lassen sich allgemeingültige Nachweisgrenzen nicht angeben. Die Werte der Tabelle sind Nachweisgrenzen (nach 9), die nur als Anhaltspunkte und für den relativen Vergleich der Nachweisempfindlichkeiten untereinander dienen sollen.

Verglichen mit den Nachweisgrenzen für die flammenphotometrischen Atomemissionsmethoden liegen die Nachweisgrenzen für die Atomabsorptionsmethoden in einer Reihe von Fällen z.B. beim Zink, Cadmium, Magnesium usw. günstiger, in anderen Fällen, z.B. bei Natrium

und Kalium ungünstiger. Bei etwa gleichliegenden Nachweisgrenzen wird man sich für die Absorptionsmethoden wegen ihrer geringeren Störanfälligkeit entscheiden.

Tabelle

Element	Nachweisgrenze in 10^{-x} g/Liter x =	Element	Nachweisgrenze in 10^{-x} g/Liter x =
Ag	5	Nb	2,5
Al	2,5–3	Ni	5,5
Au	4	P	1
Ba	3	Pb	4,5
Be	3,5	Pd	4
Bi	3,5	Pt	3
Ca	4,5	Rb	4
Cd	6,5	Re	1,5
Co	5,5	Rh	3,5
Cr	5	Ru	3,5
Cs	4	Sb	3,5
Cu	5	Sc	2,5
Dy	2	Se	3
Fe	5,5	Si	0,5
Ga	3	Sn	2,5
Hg	4	Sr	4,5
In	4	Te	3,5
K	5	Ti	2
La	2	Tl	4,5
Li	4,5	Tm	2
Mg	5,5	V	2,5
Mn	5	Y	1,5
Mo	3,5	Zn	6
Na	5		

Literatur

1. *Alkemade, C. Th. J.*: A contribution to the development and understanding of flame photometry. Diss. Utrecht 1954.
2. – and *J. M. W. Milatz*: Double-beam method of spectral selection with flames. *J. Opt. Soc. Amer.* 45, 583 (1955).
3. – u. *M. H. Voorhuis*: Zur Frage des Phosphoreinflusses auf die Calciumemission in der Flamme. *Z. analyt. Chem.* 163, 91 (1958).
4. Beckman Instr. Inc.: The Beckman Atomic Absorption Accessory for Ultraviolet Spectrophotometers. Beckman Bull. 7064 Fullerton 1965.
5. *David, D. J.*: The application of atomic absorption to chemical analysis – a review. *Analyst* 85, 779 (1960).
6. *Dean, J. A.*: Use of solvents in flame photometry. Symposium on Solvent Extraction in the Analysis of Metals. Special Technical Publication No. 238. Publ. by American Society for Testing Materials 1958.

7. *Fuwa, K., P. Pulido, R. McKay, and B. L. Vallee*: Determination of Zinc in Biological Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Analytic. Chem.* **36**, 2407 (1964).
8. *Gilbert jr, P. T.*: Direct Flame-Photometric Analysis of Powdered Materials. *Analytic. Chem.* **34**, 1025 (1962).
9. – Atomic Absorption Spectroscopy. Review of Recent Developments. Proceedings of the 6th Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology. Gatlinbourg, Tenn. Oct. 1962.
10. – Absorption Flame Photometry. *Analytic. Chem.* **34**, 210R–220R (1962).
11. *Herrmann, R., u. C. Th. J. Alkemade*: *Flammenphotometrie*, 2. Aufl. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.
12. – u. *W. Lang*: Analysen von Mg im Serum u. in anderen Körperflüssigkeiten mit Hilfe der Absorptionsflammenphotometrie. *Z. ges. exp. Med.* **135**, 569 (1961).
13. – Untersuchungen an Zerstäubern für die Emissions- und Absorptions-Flammenphotometrie. *Optik* **18**, 422 (1961).
14. – u. *W. Lang*: Untersuchungen an Zerstäuberkammern f. d. Emissions- und Absorptionsflammenphotometrie. *Optik* **19**, 208 (1962).
15. – – Quantitative Analysen von Spurenelementen mit der flammenphotometrischen Absorptionsmethode. *Coll. Spectrosc. Intern. IX Lyon*, 9. 6. 61, Vol. 3, S. 291. Publications G.A.M.S. Paris (1962).
16. – – Neuere Entwicklungen der Emissions- und Absorptions-Flammenphotometrie. *Arch. Eisenhüttenwes.* **33**, 643 (1962).
17. – – Serum-Kupfer-Analysen mit Hilfe der Absorptions-Flammenphotometrie. *Z. klin. Chem.* **7**, 182 (1963).
18. – and *C. Th. J. Alkemade*: *Flame Photometry*. Chemical Analysis Vol. 14, Interscience Publishers New York-London 1963.
19. – Flammenphotometrie mit modulierter Absorption. *Chemie Labor u. Betrieb* **15**, 451 (1964).
20. – u. *W. Lang*: Modulation des flammenphotometrischen Signals mittels intermittierender Probenzufuhr zur Flamme. *Z. analyt. Chem.* **203**, 1 (1964).
21. – – u. *K. Rüdiger*: Modulation des flammenphotometrischen Signals mittels alternierender Probenzufuhr zur Flamme. *Z. analyt. Chem.* **206**, 241 (1964).
22. Jarrell-Ash Co.: Atomic Absorption Flame Spectrometer Model 82-6000. *Analytic. Chem.* **37**, 124 A (1965).
23. *Lang, W., u. R. Herrmann*: Ein Brenner für flammenphotometrische Absorptionsmessungen. *Optik* **19** 422 (1962).
24. – – Skalenspreizung bei flammenphotometrischen Absorptions-Spektrealanalysen für mittlere Extinktionsbereiche. *Mikrochim. Acta* **1963**, 1053.
25. – – Absorptionsflammenphotometrische Analysen mit Mikroliter-Proben. *Mikrochim. Acta* **1963**, 872.
26. – – Durchflußmengen pneumatischer Ringspaltzerstäuber für Flammenphotometer. *Optik* **20**, 391 (1963).
27. – – Zur Auswertung flammenspektrometrischer Absorptionsmessungen nach dem Quotientenverfahren. *Z. analyt. Chem.* **199**, 161 (1964).
28. – Flammenspektrophotometrische Absorptionsmessungen mit periodisch ausgelenkter Flamme. *Mikrochim. Acta* **1964**, 796.

29. -- Differentiation des flammenspektrometrischen Signals. *Mikrochim. Acta* 1964, 716.
30. *Leithe, W.*: Die Absorptions-Flammenphotometrie in der analytischen Chemie. *Angew. Chem.* 73 488 (1961).
31. *Margoshes, M.*: Some properties of new or modified excitation sources. *Spec. techn. Publ. Amer. Soc. Test. Mater.*, No. 259, 46.
32. *Maßmann, H.*: Hohlkathoden für konstante Intensitätsverhältnisse der Spektren verschiedener Elemente. *Z. Instr.* 71, 225 (1963).
33. *Mitchell, A. C. G.*, and *M. W. Zemansky*: Resonance radiation and excited atoms. Cambridge University Press, New York and London 1961.
34. *Prugger, H.*: Bestimmung von Atomkonzentrationen durch Absorption von Resonanzlinien. *Optik* 21, 320 (1964).
35. *Püschel, R., L. Simon* u. *R. Herrmann*: Über die Verluste von Na-Atomen bei der Durchführung von flammenspektrophotometrischen Analysen mit turbulenten O_2 - H_2 -Flammen. *Optik* 21, 441 (1964).
36. *Schleser, Fr. H.*: Atomabsorptions-Spektrophotometrie. *Z. Instr.* 73, 25 (1965).
37. *Schuhknecht, W.* u. *H. Schinkel*: Beitrag zur Deutung von Verdampfungs-, Zersetzungs- und Anregungsvorgängen in Flammen. *Z. Analyt. Chem.* 162, 266 (1958).
38. *Simon, L.*: Emission-, Absorptions- und Temperaturmessungen an einer H_2 - O_2 -Flamme. *Optik* 19, 621 (1962).
39. *Slavin, W.*, and *D. C. Manning*: Atomic Absorption Spectrophotometry in Strongly Reducing Oxyacetylene-Flames. *Analytic. Chem.* 35, 253 (1963).
40. *Walsh, A.*: The Application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta* 7, 108 (1955).
41. *Willis, J. B.*: The determination of metals in blood serum by atomic absorption spectroscopy. I. Calcium. *Spectrochim. Acta* 16, 259 (1960).
42. *Winefordner, J. D.*, *C. T. Mansfield*, and *T. J. Vickers*: Temperatures of Some Typical Flames Used in Flame Photometry. *Analytic. Chem.* 35, 1611 (1963).

Bezugsquellen f. Hohlkathodenlampen (Stand 1965)

Für Vollständigkeit der Angaben wird keine Gewähr übernommen.

1. Hilger und Watts, London
2. Quarzlampen Gesellschaft, Hanau
3. Westinghouse, Electric Corp., Elmira, N.Y.
4. Micro-Tek Instruments, Inc., Baton Rouge, La.
5. Aztec Instruments Inc., Westport, Conn.
6. Hitachi, Tokyo, Japan.

(Eingegangen am 6. September 1965)

Die Röhrenmethode im analytischen Laboratorium

Dr. Karl Großkopf †

Drägerwerk Lübeck

Inhaltsübersicht

1. Einleitung	530
2. Grundlagen	531
2.1. Zur Deutung und Ordnung der Röhrenreaktionen	531
2.2. Deutung des Reaktionsverlaufs durch das Diffusions-Reaktionsgleichgewicht	534
2.3. Folgerungen für die Anwendung der Röhren	544
3. Technische Eigenschaften der Röhren	546
3.1. Stabilität der Reagenssysteme	546
3.2. Spezifität	547
3.3. Einflüsse des Trägers	550
3.4. Fehler	551
4. Beispiele für Röhren des Reaktionstyps A und B.	552
4.1. Schwefelwasserstoff und Mercaptane	552
4.2. Kohlenoxid	554
4.3. Nitrose Gase	556
4.4. Schwefeldioxid	558
4.5. Wasserdampf	558
4.6. Ozon	559
4.7. Kohlendioxid	560
4.8. Phosphorwasserstoff	561
4.9. Ammoniak	561
5. Anwendungsdaten für Dräger-Röhren des Reaktionstyps A und B	562
Literatur	565

1. Einleitung

Das Röhrenverfahren ist in allen Industrieländern wohl die bekannteste Methode zur Bestimmung gasförmiger Luftverunreinigungen am Arbeitsplatz. Die Röhren werden zusammen mit den Handpumpen der „Gasspürgeräte“ verschiedener Hersteller benutzt. Dieser kommerzielle Zusammenhang ist sicher eine der Ursachen, warum die Röhrenmethode trotz vieler ihrer eigenen Vorteile bis heute nur zögernd im analytischen Laboratorium angewandt wird. Es wird dabei übersehen, daß die

Röhren *selbständige analytische Instrumente* sind oder doch sein können. Ihre Benutzung ist im Prinzip keineswegs an die von den Herstellern empfohlenen Saugeräte und Vorschriften gebunden.

Dieser Bericht soll auf Grund der Literatur und eigener Erfahrungen zeigen, unter welchen Voraussetzungen und mit welchen Einschränkungen die „Röhrenmethode“ als Laboratoriums-Methode geeignet ist.

Um die Anwendungsgrenzen der Methodik herauszuarbeiten, wurde ein Reaktionsmodell entwickelt. Mit seiner Hilfe können die empirischen Eichkurven interpretiert und fünf Reaktionstypen zugeordnet werden. Es werden die Bedingungen abgeleitet, unter denen die Eichung der Röhren in absoluten Quantitäten des Prüfgases möglich ist. Röhren dieses Typs sind für Laboratoriumsanalysen mit weiten Variationsgrenzen verwendbar. Das gilt grundsätzlich auch für ihre Anwendung zur Messung der „Immissionskonzentrationen“ des betreffenden Gases.

An einigen für die analytische Praxis wichtigen Beispielen (u. a. CO, H₂O, SO₂, nitrose Gase) wird der Stand der technischen Entwicklung dargestellt.

2. Grundlagen

Die Röhren waren bislang Ergebnisse empirischer Versuche. Vor allem die aus der Kolorimetrie und der Tüpfelanalyse bekannten Reagentien wurden mehr oder minder gut an die besonderen Bedingungen des Verfahrens angepaßt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Verweilzeiten des zu messenden Gases in einem Schichtelement der Reagenzsäule zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Sek. liegen, wenn als Länge des Schichtelements der mittlere Korndurchmesser des Trägers definiert wird. Die linearen Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich im Durchschnitt auf rund 5 m pro Sekunde schätzen (1).

Die allgemeinere Anwendung der Röhren als analytische Meßinstrumente setzt einen Maßstab voraus, nach dem ihre Qualitäten und Anwendungsbedingungen beurteilt werden können.

2.1. Zur Deutung und Ordnung der Röhrenreaktionen

Erste Versuche zur systematischen Darstellung von Röhrenreaktionen enthalten die Arbeiten von *Kusnetz et al.* (2), *Saltzman* (3), *Kinosian* und *Hubbard* (4) sowie *Großkopf* (1). In den amerikanischen Arbeiten wird unter Anlehnung an die Adsorptionstheorien versucht, die Röhrenreaktionen mathematisch zu beschreiben. In der deutschen Veröffentlichung wird die Abhängigkeit der Röhrenanzeigen von der Strömungsgeschwindigkeit als Ordnungsprinzip gewählt. Sowohl die em-

pirisch als auch die theoretisch abgeleitete Ordnung führt zu ähnlichen Gruppierungen vorhandener Röhrrchen mit jeweils charakteristischen Gruppeneigenschaften. Die Ansätze zur theoretischen Begründung der Gruppeneigenschaften bzw. der Eichkurven-Charakteristik sind jedoch nicht überzeugend. Die Ordnung selbst erwies sich dennoch als nützlich zur Beurteilung vorhandener oder neuer Röhrrchentypen. Sie hat die weitere Entwicklung nicht nur gelenkt, sondern auch erleichtert. Die Ergebnisse der älteren Untersuchungen sollen daher zunächst zusammengefaßt werden.

Reaktionstyp A

Er wird vorwiegend durch *Ionen-Reaktionen* repräsentiert, die vollständig in einer Richtung ablaufen, also zu undissoziierten oder schwerlöslichen Reaktionsprodukten führen. Die Farbzonenlängen sind in weiten Volumenflußgrenzen nicht strömungsabhängig. Die Länge der Farbzone (l) ist bei gegebenem Röhrrchenquerschnitt der Prüfgasmenge (v) und der Konzentration (c), also der Masse des Gases einfach proportional:

$$l = k \cdot c \cdot v$$

k ist als der stöchiometrische Proportionalitätsfaktor zu deuten. Die Eichkurven sind linear.

Beispiel: $\text{H}_2\text{S} + \text{Bleiacetat}$ auf SiO_2 -Gel.

Reaktionstyp B

Zu diesem Typ gehören z. B. Umsetzungen sehr *reaktionsfähiger anorganischer Gase* mit organischen Reagentien. Die Umsätze sind quantitativ. Die Farbzonenlängen sind bei Volumenflüssen über etwa 30 l pro Stunde praktisch nicht strömungsabhängig. Bei längeren Verweilzeiten werden störende Neben- oder Folgereaktionen vermutet. Auch Adsorptionsvorgänge können im Bereich geringer Volumenflüsse den Reaktionsverlauf beeinflussen.

Für diesen Reaktionstyp wird von *Kinosian* und *Hubbard* (4) – am Beispiel der NO_2 -Reaktion mit dem Griess-Ilosvay-Reagens – eine empirische Beziehung angegeben:

$$l = k \cdot c^{0,45} \left(\frac{v}{A} \right)^{0,41} \cdot \left(\frac{F}{A} \right)^{0,84}$$

Darin ist F der Volumenfluß in ml/sec , A der Röhrrchenquerschnitt. Die Beziehung bringt jedoch einige wesentliche Merkmale des Typs B nicht zum Ausdruck, wie noch zu zeigen ist. Sie beschreibt eher den folgenden

Typ C. Die Eichkurven des B-Typs sind nämlich nur am Anfang gekrümmt; sie verlaufen von einer bestimmten Stelle der Kurve an linear.

Reaktionstyp C

Die Farbzonenzlängen ändern sich mit jeder Änderung des Volumenflusses: Sie wachsen mit steigender *Strömungsgeschwindigkeit*. Die Eichkurven sind zur Konzentrations-Achse hin gekrümmt. Die Anwendung der Röhren dieses Typs ist daher auf die Eichbedingungen beschränkt.

Beispiele: Vorwiegend anorganische Reagentien, die im Überschuß angewandt werden. Man kann formal noch weiter unterteilen in Reaktionen, bei denen farbige Reaktionsprodukte entstehen (Kondensations- oder Verharzungs-Reaktionen, etwa Formaldehyd-Reaktion mit Benzol-Schwefelsäure) und in Reaktionen, bei denen allein das Reagens seine Farbe ändert (z. B. Chromsäure-Oxydation organischer Dämpfe).

Reaktionstyp D

Diesem Typ sind die *unvollständig ablaufenden Reaktionen* mit starker Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung vom Volumenfluß zugeordnet. Am günstigsten für die Eichung sind relativ hohe Volumenflüsse, d. h. relativ geringe Röhrenwiderstände. Die Eichung ist durch Farbgleich mit Vergleichsstandards möglich. Die Farbintensität ist proportional der Konzentration und dem Prüfgasvolumen. Eine bestimmte Farbintensität entspricht einer bestimmten Masse des zu messenden Gases.

$$\text{Farbintensität} = k \cdot c \cdot v$$

Der Proportionalitätsfaktor ist temperaturabhängig und abhängig vom Volumenfluß. Das Verfahren kann als kolorimetrische Gastitration betrachtet werden. Die Meßgröße ist das Prüfgasvolumen, das bis zum Farbgleich verbraucht wurde.

Beispiele: Kohlenoxid-Messung über die Molybdänblau-Reaktion. Benzol-Messung mit Formaldehyd-Schwefelsäure.

Zur Erklärung des gekrümmten Verlaufs der Eichkurven des B- und C-Typs werden in den zitierten amerikanischen Arbeiten einerseits logarithmische Funktionen, zum anderen die Freundlichsche Adsorptions-Isotherme herangezogen. Logarithmische Abhängigkeiten sind jedoch in den empirischen Eichkurven vorhandener Röhren kaum zu erkennen. Sie stehen z. B. im Widerspruch zur Beobachtung, daß viele Eichkurven am Anfang besonders steil verlaufen. Die Interpretation durch die Freundlichsche Adsorptions-Isotherme geht von folgenden Überlegungen aus.

Die gesamte Farbzone soll in einem „Sättigungsgleichgewicht“ mit dem nachzuweisenden Gas stehen. In diesem Fall würde gelten:

$$l = k \cdot c^{1-n} \cdot v$$

mit n-Werten zwischen 0 und 1.

Bei starker Adsorption, wenn sich n also dem Wert 1 nähert, wäre die Zonenlänge unabhängig von der Konzentration und nur abhängig vom Prüfgasvolumen. Nur die in der Reagenssäule insgesamt sorbierte Menge des Prüfgases bliebe konzentrationsabhängig. Ein derartiger Reaktionsverlauf wäre natürlich für Röhrenreaktionen ungeeignet. Bleibt man unterhalb des Sättigungsgleichgewichtes, d.h. werden die Prüfgasmengen beschränkt und relativ hohe Volumenfüsse gewählt, so müßte sich vom Anfang der Anzeigeschicht bis zu ihrem Ende ein Konzentrationsgefälle einstellen. Bei gegebenem Prüfgasvolumen wären die Zonenlängen dann proportional der zu einer Potenz < 1 erhobenen Gaskonzentration. Als Beleg für diese theoretische Überlegung wird die schon zitierte Gleichung von *Kinosian* und *Hubbard* herangezogen. Der gebrochene Exponent (die Wurzel) in dieser empirischen Beziehung läßt sich aber viel allgemeingültiger erklären, ohne die Adsorptionstheorien heranziehen zu müssen, was zumindest bei einigen Reaktionen des B-Typs gezwungen erscheint. Eine allgemeingültige Interpretation der Eichkurven ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

2.2. Deutung des Reaktionsverlaufs durch das Diffusions-Reaktionsgleichgewicht

Bei allen Diskussionen über den Reaktionsverlauf in den Reagenssäulen der Röhren ist davon auszugehen, daß der Sorptionsvorgang im wesentlichen durch den Diffusionswiderstand und durch die mehr oder minder irreversible chemische Reaktion sowie deren Geschwindigkeit bestimmt ist. Die reaktionskinetischen Vorgänge erscheinen wichtiger als Adsorptionsprozesse.

Diese Betrachtung geht von zwei Phänomenen aus, die bei den meisten Röhrenreaktionen beobachtet werden. Häufig sieht man Eichkurven, die zwar weitgehend linear verlaufen, aber in der Nähe des Koordinatenanfangspunkts einen „*Sprung*“ machen. Kleinere Konzentrationen werden also relativ empfindlicher angezeigt als große, oder richtiger, sie erzeugen relativ längere Farbzonen. Diesen Sprung sieht man zuweilen selbst bei völlig stöchiometrisch ablaufenden Reaktionen, z.B. bei der Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit Metallsalzen oder bei der Reaktion des Phosphorwasserstoffs mit Goldchlorid. Die Sprünge sind offen-

sichtlich auf eine behinderte Diffusion und damit auf eine unvollständige Umsetzung am Anfang der Schichten zurückzuführen.

Ein weiteres Phänomen, das bei allen Röhrenreaktionen beobachtet wird, hängt ebenfalls mit dem Diffusionsvorgang zusammen: Die Farbzonenfront läuft in einem mehr oder minder breiten, schwächer gefärbten und oft *diffus erscheinenden Saum* aus. Zuweilen ist der Saum sogar anders gefärbt als die Hauptzone selbst (Beispiel: CO-Anzeige mit SeO_2 - J_2O_5 -Schwefelsäure; braune Hauptzone, grüner Saum).

Beide Erscheinungen stehen mit einem Reaktionsmodell in Einklang, das für alle bekannten Röhrenreaktionen gültig ist. Zur Ableitung dieses Modells sind die Vorgänge in der Gasphase und in der festen Phase gleichzeitig zu betrachten.

In Anlehnung an die Terminologie der Adsorptionstechnik läßt sich die „Diffusionszone“ der Anzeigesäule als diejenige Schichtlänge definieren, in der sich Konzentration des Gases (in der Gasphase) unter dynamischen Bedingungen vom Ausgangswert auf den Wert Null abklingt. Dem Konzentrationsprofil der Diffusionszone ist ein äquivalenter Reagensumsatz in der Anzeigeschicht zuzuordnen. Die „Reaktionszone“ kann analog zur Diffusionszone als diejenige Säulenlänge definiert werden, in der – ebenfalls unter dynamischen Bedingungen – die Konzentration des Reaktionsproduktes vom Maximalwert auf Null sinkt.

Durch das Konzentrationsprofil der festen Phase ist auch das Gasphasen-Profil festgelegt: Das Verhältnis der Längen beider Zonen bestimmt offensichtlich den Verlauf der Röhrenreaktionen, d.h. die Abhängigkeit der Zonenlängen vom Produkt aus Gaskonzentration und Prüfgasmenge.

Die Länge der Diffusionszonen ist bei gegebener Transportgeschwindigkeit vor allem abhängig von den Geschwindigkeiten

der chemischen Reaktion und
der Diffusion des Gases in der festen Phase.

Je größer diese beiden Geschwindigkeiten sind, desto kürzer werden die Zonen und um so weniger wirkt sich eine Änderung der Transportgeschwindigkeit aus.

Die Länge der Diffusionszone ist weiter abhängig von der Konzentration des Gases (sie wächst proportional mit der Konzentration), vom Querschnitt der Reagenssäule, von der Größe und Gestalt sowie der Porenstruktur des Trägerkorns. Die Beziehung zwischen Diffusionszone, Reagenskonzentration der Anzeigesäule und Reaktionszone stellt die folgende Überlegung klar. Die Länge der Diffusionszone ist offensichtlich nur indirekt von der Reagenskonzentration der Säule abhängig. Da mit steigender Reagenskonzentration der Diffusionswiderstand zu-

nimmt, wird primär die Länge der Reaktionszone wachsen und damit zwangsläufig auch die Länge der Diffusionszone. Der Diffusionswiderstand – also eine physikalische Größe – bestimmt die Grenzbedingungen für Reaktions- und Diffusionszonen gleicher Länge. Sind beide Zonen gleich lang, so bleibt die Äquivalenz auch bei einer Verringerung der Transportgeschwindigkeit erhalten.

Der Einwand, daß bei dieser Betrachtung die chemischen Reaktionsdaten zu wenig beachtet werden, ist leicht zu entkräften. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Anzeigen zumindest der Röhrentypen A und B ist auf die geringen Reaktionswiderstände zurückzuführen. Der Temperatureinfluß liegt in der Größenordnung, wie er bei Diffusionsvorgängen zu erwarten ist. Die Reaktionswiderstände dürfen daher bei diesen Reaktionstypen als konstante Größen betrachtet werden. Erst bei den Reaktionstypen C und D sind Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsgleichgewicht als Veränderliche zu beachten, die den Diffusionsvorgang mehr oder minder stark beeinflussen.

Wie schon erwähnt wurde, sind bei einigen Röhrenreaktionen die Längen der Reaktionszonen visuell zu erkennen. Die weiteren Folgerungen aus dieser Betrachtung werden zeigen, daß diese Längen auch direkt aus den Eichkurven der Röhren abgelesen werden können. Die Übersicht zeigt die Größenverhältnisse.

Röhrentyp	Längen der (sichtbaren) Reaktionszonen
A	ca. 1 Korndurchmesser
B	bis ca. $\frac{1}{4}$ Säulenlänge
C	gesamte Säulenlänge
D	> Säulenlänge (∞)

Zur Erläuterung sind in Abb. 1 die für den Reaktionstyp A, B und C charakteristischen Eichkurven dargestellt.

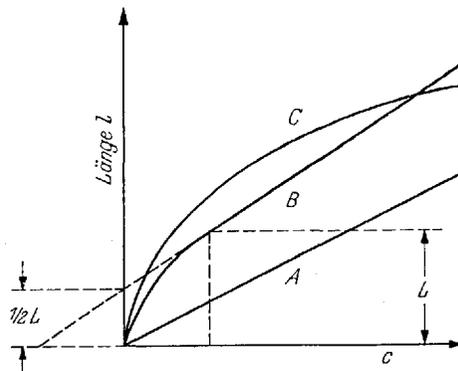


Abb. 1. Charakteristische Eichkurven der Reaktionstypen A, B und C. Zur Startzonen-Parabel des Reaktionstyps B vgl. Text

Die Übersicht läßt die beiden Grenzbereiche erkennen, in denen die Bedingung für eine einfache Beziehung zwischen Gaskonzentration, Prüfgasvolumen und Reaktionsbild erfüllt ist, die Bedingung nämlich, daß Diffusionszone und Reaktionszone die gleiche Länge haben. Der eine Grenzbereich wird durch den Röhrentyp A, der andere durch den Typ D repräsentiert. Beim Typ A ist die Reaktionszonen-Länge praktisch unendlich klein, beim Typ D unendlich groß. Das gilt folgerichtig auch für die Diffusionszonen. Beim Typ A wandern beide Zonen als Front der Farbzone vom Anfang der Säule an synchron mit gleicher und konstanter (sehr kurzer) Länge in Strömungsrichtung durch die Reagenssäule. Die Längen sind in weiten Grenzen unabhängig von der Transportgeschwindigkeit. Die Eichkurven dieses Röhrentyps verlaufen vom Koordinatenanfangspunkt ausgehend völlig linear. Die Reagenssäule läßt sich beliebig verlängern. Es gilt

$$l = k \cdot c \cdot v$$

Der Proportionalitätsfaktor k (die Steigung der Eichkurve) ist bei gegebenem Säulenquerschnitt durch die Reagenzkonzentration pro Längeneinheit der Säule bestimmt. Das Reaktionsschema des Typs A ist in Abb. 2 dargestellt. Das Konzentrationsprofil der Zonenfront darf wegen des quantitativen chemischen Umsatzes in erster Näherung als linear angenommen werden.

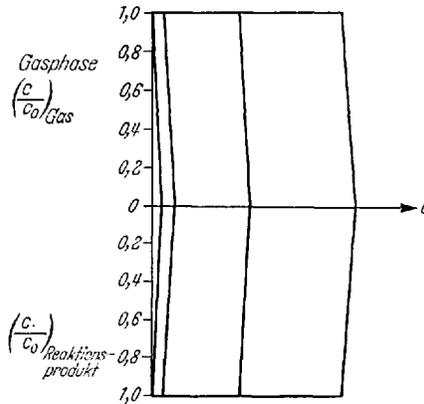


Abb. 2. Reaktionsmodell des Typs A
Strömung durch das Reaktionsbett in Pfeilrichtung. c/c_0 = Konzentrationsgradient. Die Steilheit des Konzentrationsprofils der Zonenfront ist vom Säulenanfang an konstant. Sie ist identisch mit der Steigung der Eichkurve (Proportionalitätsfaktor k)

Beim Röhrentyp D sind Diffusions- und Reaktionszone ebenfalls gleich, nämlich in bezug auf die Säulenlänge unendlich lang. Die Reagenzmenge und die Länge der Anzeigesäule haben keinen Einfluß auf den

Reaktionsverlauf. Die Reaktion ist jedoch temperaturabhängig: Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur zu. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktionswiderstände den Reaktionsverlauf mitbestimmen. Aus dem gleichen Grund nimmt der Umsatz mit steigender Gaskonzentration zu. In der Beziehung

$$\text{Farbintensität} = \text{Masse Reaktionsprodukt} = k \cdot c \cdot v$$

ist k nur für begrenzte Konzentrations- und Temperaturbereiche eine Konstante. Der Faktor k ist ein Ausdruck für den Diffusions- und Reaktionswiderstand. Der Reaktionswiderstand ist bestimmt durch die Reaktionsgeschwindigkeit und die Konstanten des Reaktionsgleichgewichts, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß viele Reaktionen dieses Typs über mehrere Stufen laufen. Die Abb. 3 stellt den Reaktionstyp schematisch dar.

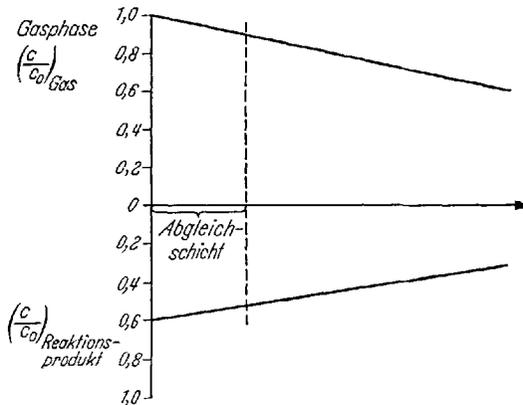


Abb. 3. Reaktionsmodell des Typs D.

Für relativ kurze „Abgleichschichten“ sind die Längen der Reaktions- und Diffusionszonen praktisch unendlich, also gleich.

Zur Interpretation der Eichkurven des Typs B und C ist wieder von der Vorstellung auszugehen, daß der Diffusionswiderstand den Reaktionsverlauf *vorwiegend* bestimmt. Der Typ B war dadurch gekennzeichnet worden, daß die Farbzonenlängen nur im Bereich relativ kleiner Transportgeschwindigkeiten abhängig vom Volumenfluß sind. Das wurde auf Neben- und Folgereaktionen zurückgeführt, die bei langen Kontaktzeiten begünstigt werden, weil ihre Geschwindigkeiten kleiner sind als die der Hauptreaktion. Die Strömungsabhängigkeit kann im Einzelfall auch durch physikalische Sorptionsvorgänge bedingt sein, z.B. durch Adsorption am Reagens-Träger. Da die Reaktionen des B-Typs nur bei

relativ hoher Transportgeschwindigkeit ungestört verlaufen, müssen relativ lange Diffusionszonen in Kauf genommen werden. Infolge des Diffusionswiderstandes entsteht am Anfang der Anzeigeschicht eine „Startzone“ mit überschüssigem Reagens, das erst mit wachsender Farbzonenlänge allmählich verbraucht wird. Die Startzone ist auch bei richtig dosierter Reagenskonzentration nicht zu vermeiden. Das Schema des Reaktionsverlaufs (Abb. 4) zeigt, daß der Diffusionszone am Säulen-anfang

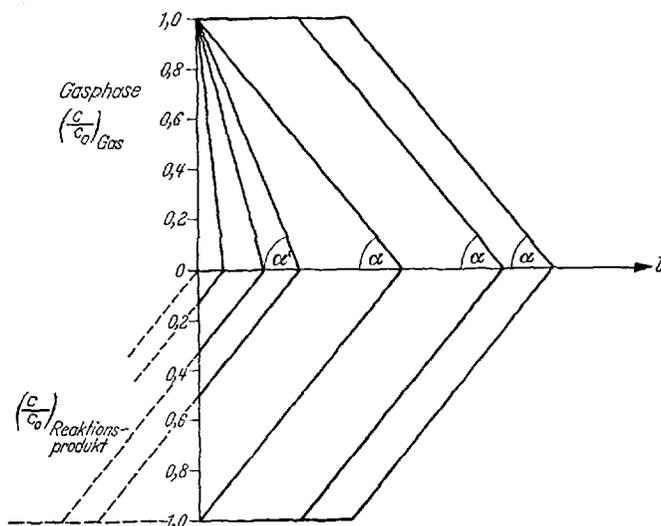


Abb. 4. Schematisches Reaktionsmodell des Typs B.

Die Diffusionszone bleibt am Säulen-anfang „hängen“, bis die Reaktionszone vollständig in die Säule eingelaufen ist (Startzone). Gleichzeitig verlängern sich beide Zonen. Der Steigungswinkel wird kleiner bis das Minimum am Ende der Startzone (α) erreicht ist. Dann wird Reaktionszone = Diffusionszone. Der folgende lineare Teil der Eichkurve hat die Steigung α .

eine unvollständige Reaktionszone (ihre Front) zuzuordnen ist. Ihr Anfang ist vor der Reagenssäule zu denken (gestrichelte Linien). Wenn die Farbzone in Strömungsrichtung durch die Reagenssäule wandert, verlängert sich die Reaktionszone und zwangsläufig auch die Diffusionszone. Die Diffusionszone bleibt dabei am Säulen-anfang „hängen“, bis die Reaktionszone vollständig in die Säule „eingelaufen“ ist. An dieser Stelle wird

$$\text{Diffusionszone} = \text{Reaktionszone} = \text{konstant}$$

Die Eichkurve verläuft jetzt linear und zwar mit der gleichen Steigung, wie sie das Konzentrationsprofil im Reaktionsmodell darstellt (α).

Die Längenzunahme der Zonen im Bereich der Startzone äußert sich im Verlauf der Eichkurven in folgender Weise. Mit fortschreitender Entfernung vom Säulenanfang verkürzt sich die pro Masseneinheit des Gases erzeugte Farbzonenlänge ($dl/d(cv)$). Der Längenzuwachs pro Masseneinheit erreicht seinen – von dieser Stelle an konstanten – Minimalwert am Ende der Startzone. Die Änderung der Steigung im Bereich der Startzone ist auch im schematischen Reaktionsmodell der Abb. 4 anschaulich dargestellt. Am Anfang zeigen die Eichkurven daher einen parabelähnlichen Anstieg, dem ein linearer Teil folgt. Der Ordinaten-Abschnitt der Eichkurve des Typs B in Abb. 1 von Null bis zum Beginn des linearen Teils – also die Startzone – ist als (konstante) Reaktionszone des linearen Kurvenbereiches zu deuten.

Die parabelartige Krümmung der Eichkurve im Bereich der Startzone läßt sich aus den allgemeinen Ausgleichsgesetzen ableiten. Der Umsatz der Gasmenge $G (= c \cdot v)$ vollzieht sich gemäß dem ersten Fickschen Diffusionsgesetz. Für den Umsatz mit der äquivalenten Reagensmenge in der Zeiteinheit gilt:

$$\frac{dg}{dt} = k \cdot l \cdot (G - g) = k' \cdot l \cdot (\Delta c_R)$$

Darin sind

k bzw. k' = eine Stoffübergangszahl, in welcher der Diffusionskoeffizient enthalten ist. Er wird hier als konstant angenommen.

g = in der Zeiteinheit reagierende Menge Gas bzw. Reagens

G = Reagenssättigung, entsprechend quantitativem Umsatz

Δc_R = Gradient der Reagenskonzentration

l = Reaktionszone. In dieser Größe sind die äußere Reagensoberfläche, die Diffusionswege ins Korninnere sowie die durch das Reaktionsprodukt gebildeten Diffusionsschichten enthalten.

Andererseits ist der Längenzuwachs der Diffusionszone in der Zeiteinheit (dl/dt) dem Gradienten der Gaskonzentration (Δc_g) proportional. Für eine gegebene Transportgeschwindigkeit gilt:

$$\frac{dl}{dt} = k'' \cdot \Delta c_g$$

Da sich das transportierte Gas in der Reagenssäule quantitativ mit einer äquivalenten Reagensmenge umsetzt, also

$$\Delta c_g = \Delta c_R,$$

so folgt:

$$\frac{dl}{dg} = \frac{k''}{k'} \cdot \frac{1}{l} \text{ und nach Integration}$$

$$l = \sqrt{k \cdot G} = \sqrt{k \cdot c \cdot v}$$

Es gibt in der Tat Eichkurven, deren Startzonen Parabeln sind. In diesem Fall ist die lineare Fortsetzung der Eichkurve die Tangente am Ende der Startzone mit dem Ordinatenwert L (= Startzonlänge). Diese Tangente schneidet die l -Achse bei $L/2$. Die Kurvengleichungen für die beiden Kurventeile können also aus den bekannten Parabel-Größen abgeleitet werden (vgl. Abb. 1).

Im allgemeinen sieht man jedoch keine reinen Parabeln. Die Kurve verläuft steiler als eine Parabel. Aber auch diese Beobachtung läßt sich mit den Diffusionsvorgängen in Einklang bringen. In den schematischen Darstellungen der Konzentrationsprofile von Reaktions- und Diffusionszone war ein linearer Verlauf angenommen worden. Nur unter dieser Voraussetzung entspricht dem Konzentrationsprofil ein parabolischer Verlauf der Startzonenkurve. Im allgemeinen Fall werden die Konzentrationsprofile der in Abb. 5 skizzierten Charakteristik entsprechen. Es

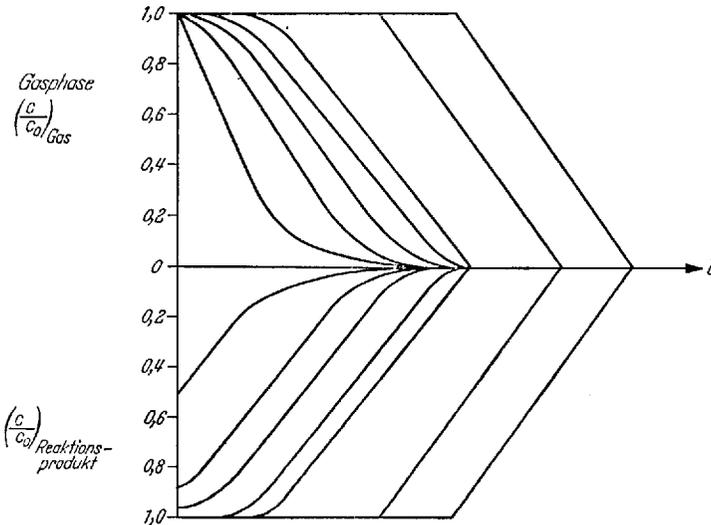


Abb. 5. Vollständiges Modell des Reaktionstyps B

Die unterschiedlichen Diffusionswiderstände der einzelnen Diffusionswege (Kornoberfläche, Porendiffusion, Reaktionsprodukt) sind im Bereich der Startzone durch das nicht-lineare Konzentrationsprofil qualitativ angedeutet.

wurde schon auf die verschiedenen Diffusionswege (Kornoberfläche, Porensystem, Reaktionsprodukt) innerhalb der Reaktionszone hingewiesen. Die entsprechenden Diffusionswiderstände (reziproke Stoffübergangszahlen) sind sicher unterschiedlich: sie werden relativ klein sein für die Reagensoberfläche, dagegen relativ groß für die Diffusionsschichten des Reaktionsproduktes und schließlich auch mit abnehmendem Poren-

durchmesser des Trägers zunehmen. Diese Unterschiede sind in Abb. 5 angedeutet. Die „Vorlaufzonen“ entstehen durch die begünstigte Oberflächenreaktion, die „Nachlaufzonen“ durch die Diffusionsbehinderung z. B. in den kleinsten Poren des Reagensträgers. Wenn das Konzentrationsprofil durch die Säule läuft, verlängert sich nicht nur die Reaktionszone; gleichzeitig *ändert* sich das Profil und zwar derart, daß es zunehmend linearer wird. Am Ende der Startzone, d. h. also im Übergang zum linearen Kurventeil, liegt wiederum eine rein quadratische Funktion vor. Das lineare Konzentrationsprofil *ist* die Parabelbedingung. Der lineare Kurventeil kann *nur* einem Kurvenabschnitt folgen, der eine reine Parabel darstellt.

Die Startzonen-„Parabel“ der allgemeinen Form läßt sich in erster Näherung durch eine Funktion mit (etwas) niedriger als quadratischer Ordnung beschreiben, also durch den Ausdruck

$$l = k \cdot (c \cdot v)^{1/n}$$

in dem n Werte zwischen 1 und 2 haben kann.

Der mathematische Zusammenhang ist natürlich komplizierter. Es wäre die Schrumpfung der Vor- und Nachlaufzonen — zugunsten des linearen Teils des Profils — mit fortschreitender Farbzonlänge zu betrachten. Eine eingehendere mathematische Analyse scheint aber nicht erforderlich zu sein. Die Modellbetrachtung deutet Möglichkeiten an, wie sich die interessierenden Größen auf graphischem Wege bestimmen lassen. In der Steigung der Eichkurve am Koordinaten-Anfangspunkt (n -Werte kleiner als 2) äußern sich der Transport und die bevorzugte Oberflächendiffusion in Strömungsrichtung, in der Länge der Startzone die Diffusion in den Poren und durch das Reaktionsprodukt. Da sich die Diffusionsschichten des Reaktionsprodukts beliebig variieren und begrenzen lassen, kann eine Startzonenkurve extrapoliert werden, die ein Abbild der Porenstruktur des Trägers darstellt. Jedem Steigungswinkel der Startzonenkurve läßt sich ein bestimmter Diffusionsweg zuordnen.

Die Interpretation des Röhrentyps B war davon ausgegangen, daß die Farbzonlängen mit der *Masse* des reagierenden Gases (also dem Produkt $c \cdot v$) wachsen. Die Betrachtung hat ergeben, daß sich Röhren dieses Typs genauso wie diejenigen des Typs A in absoluten Quantitäten eichen lassen und zwar *auch* im Gebiet der Startparabel. Diese Aussage ist jedoch nur dann gültig, wenn die Reaktion ohne Zwischenstufen zu einem definierten Endprodukt führt. Wenn dagegen eine Reaktion vorliegt, die über mehrere Stufen mit *unterschiedlicher* Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, so wächst die Farbzonlänge nicht mehr mit dem Produkt $c \cdot v$. Das gleiche gilt, wenn Nebenreaktionen möglich sind, deren Geschwindigkeiten sich von denjenigen der Hauptreaktion unterscheiden. Und schließlich gilt es auch, wenn physikalische Sorptionsvorgänge eine Rolle spielen. Der Reaktionstyp B ist also erst

dann eindeutig bestimmt, wenn die Konzentrationsabhängigkeit (experimentell) klargestellt ist.

Die Deutung des Reaktionstyps C ergibt sich jetzt zwangsläufig. Offensichtlich bleibt die gesamte Länge der Reagenssäule bzw. der Farbzone im Bereich einer Startzone. Die Diffusionszone bleibt am Säulenanfang „hängen“. Die Reaktionszonen wachsen kontinuierlich. Entsprechend verringert sich die Steigung der Eichkurve. Sie verläuft auch hier parabelähnlich, da der Diffusionsvorgang trotz der Störung durch andere Faktoren beherrschend bleibt. Zusätzliche Faktoren sind die relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes sowie Adsorptionseffekte. Da diese alle konzentrationsabhängig sind, werden c und v voneinander unabhängige Variable. Eine Eichung des Röhrens auf Masseneinheiten ist nicht mehr möglich. Die Kurvengleichung hat (näherungsweise) die allgemeine Form

$$l = k \cdot c^{1/n} \cdot v^{1/m}$$

oder auch:

$$l = k \cdot (c \cdot v)^{1/n} \cdot c^{1/m}$$

mit (unterschiedlichen) Werten für n und m zwischen >1 und 2 . Die Vermutung ist naheliegend, daß die Vor- und Nachlaufzonen besonders stark ausgeprägt sind.

Nach der Saltzmanschen Interpretation soll der Kurventyp C den allgemeinsten Fall darstellen. Nach der vorliegenden Deutung ist er aber ein *ausgesprochener Sonderfall*. Es wäre auch im Einzelfall zu untersuchen, ob nicht eine Entartung des B-Typs vorliegt. Ein echter C-Typ liegt nur dann vor, wenn die Reaktionswiderstände im Vergleich zu den Diffusionswiderständen so groß sind, daß sie einen überwiegenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf gewinnen. Der echte C-Typ ist daher an der Temperaturabhängigkeit der Anzeigen zu erkennen: Die Zonenlängen werden bei steigender Reaktionstemperatur kürzer, wenn Gaskonzentration, Prüfgasvolumen und Transportgeschwindigkeit konstant gehalten werden. Prinzipiell wäre es also möglich, die Reaktionen des C-Typs durch Steigerung der Temperatur in den B-Typ überzuführen. In der Tat findet man aber bei Röhren des C-Typs häufig keine Temperaturabhängigkeit, was darauf schließen läßt, daß diese Röhren falsch konzipiert sind bzw. unter falschen Bedingungen geeicht wurden. Auch der Träger kann falsch gewählt sein.

Eine andere Möglichkeit, den für Röhren-Reaktionen am wenigsten geeigneten Reaktionstyp C zu vermeiden, liegt darin, ihn in den Typ D überzuführen. Der Typ C stellt im Grunde ja nichts anderes dar als eine Übergangsform zum D-Typ, der durch Erhöhung des Volumenflusses erhalten werden kann.

Die vorliegende Interpretation der Röhren-Reaktionen zeigt, daß die in früheren Arbeiten zur Erklärung der Eichkurven herangezogenen Adsorptionsvorgänge nur eine untergeordnete Bedeutung haben. Diese Feststellung schließt nicht aus, daß sich Adsorptionsvorgänge nutzen lassen, um den Reaktionsverlauf in bestimmter Weise zu steuern. Es ist leicht einzusehen, daß Träger unterschiedlicher Porenstruktur und Adsorptionsleistung die Länge der Reaktionszonen beeinflussen, und zwar vor allem die Länge der Vor- und Nachlaufzonen. Der Einfluß der Träger-Eigenschaften auf die Form der Eichkurven ist zwar seit langem bekannt. Die *gezielte* Nutzung dieser Eigenschaften ist jedoch über erste empirische Versuche noch nicht hinausgekommen. Die theoretische Deutung des Reaktionsverlaufs läßt erkennen, welche Aufgaben die weitere Entwicklung zu lösen hat.

2.3. Folgerungen für die Anwendung der Röhren

Anschließend zu dieser theoretischen Betrachtung seien die praktischen Konsequenzen zusammengefaßt.

Die Übersicht auf S. 545 stellt das theoretisch begründete und empirisch bestätigte Ordnungsschema aller Röhrenreaktionen dar.

Die Übersicht zeigt, daß Röhren des Typs A im Prinzip uneingeschränkt verwendet werden können, um praktisch beliebige Gaskonzentrationen in beliebigen Prüfgasmengen zu bestimmen. Die Strömungsgeschwindigkeit kann ebenfalls beliebig gewählt werden. Die in absoluten Gasmengen ($c \cdot v$) geeichten Röhren eignen sich grundsätzlich auch zur Messung der sog. *Immissionskonzentrationen schädlicher Gase*. Für die Bestimmung der „Halbstunden-Mittelwerte“ werden Prüfgasmengen von einigen 10 l gebraucht.

Das gleiche gilt für Röhren des Typs B mit c-unabhängiger Massen-Abhängigkeit der Zonenlängen, d. h. für Reaktionen, die in *einer* Stufe zu nur *einem* Reaktionsprodukt führen. Läuft die Reaktion über mehrere Stufen, so müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten annähernd gleich sein. Die Transportgeschwindigkeit ist der relativ kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit anzupassen (Röhrengruppe 1 nach der Dräger-Ordnung).

Bei Reaktionen des Typs B mit konzentrationsabhängiger Anzeige (c als zusätzliche Veränderliche neben (cv)) gelten die Eichkurven nur für einen beschränkten Konzentrationsbereich, der insbesondere in Richtung höherer Konzentrationen begrenzt ist, was auch theoretisch leicht einzusehen ist (Röhrengruppe 3 nach der Dräger-Ordnung).

Ordnungsschema der Röhrenreaktionen

Reaktions- typ	Abhängigkeit vom Vol.-Fluß	Konz.-Abhängigk. bei gleicher Masse (c · v)	Eichkurven- typ	Eichung in abs. Quantität mögl. (+); nicht mögl. (-)	Temperatur- abhängigkeit	Gruppen- einteilung Dräger (1, 5)*
A	praktisch unabhängig	nicht abhängig	linear	+	keine	1
B	oberhalb von Volumenflüssen von ca. 30 l/h praktisch unabhängig	nicht abhängig	Startparabel, anschließend linear	+	keine	1
C	stark abhängig	abhängig	Startparabel, anschließend linear	-	gering	3
D	stark abhängig	stark abhängig	parabelähnlich	-	stark	5
	stark abhängig	stark abhängig	Farbabgleich	-	stark	6

* Dort erscheinen aus formalen Gründen zusätzlich die Gruppen 2 (Ringreaktionen) und 4 (Folge-Reaktionen).

Wenn Röhrenreaktionen des Typs C oder D für Laboratoriumsmessungen benutzt werden sollen, so ist das nur unter strenger Beachtung der Eichbedingungen möglich. Das schließt natürlich nicht aus, diese Bedingungen der jeweiligen Aufgabe von Fall zu Fall anzupassen.

3. Technische Eigenschaften der Röhren

Durch die aus der theoretischen Betrachtung abgeleitete Gruppenzuordnung der Reaktionstypen sind auch die wichtigsten, aber nicht alle technischen Eigenschaften der Röhren gekennzeichnet. Es ist ohne Begründung klar, daß eine Nachweisreaktion um so sicherer reproduziert werden kann, je eindeutiger und schneller die Reaktion verläuft. Das trifft für die Röhren des Reaktionstyps A und B zu, die sich in absoluten Quantitäten eichen lassen. Andererseits sagt aber die Gruppenzuordnung nichts aus über einige Qualitäten der Reagenssysteme, die für die praktische Anwendung wichtig sind. Diese Eigenschaften werden im folgenden behandelt.

3.1. Stabilität der Reagenssysteme

Bedenken gegen die Anwendung der Röhrenmethode im Laboratorium sind vor allem damit begründet worden, daß diese „analytischen Konserven“ im allgemeinen nur begrenzt haltbar sind. Diesem Argument kann zunächst entgegengehalten werden, daß die Röhren im eigenen Laboratorium geeicht und schließlich auch hergestellt werden können. Man müßte dann allerdings auf einen besonderen Vorteil des Röhrenverfahrens verzichten, nämlich auf den verhältnismäßig geringen Preis der von spezialisierten Herstellern entwickelten und in großen Serien gefertigten Röhren. Die Hersteller sichern im allgemeinen eine Lagerzeit von zwei Jahren zu. Von vornherein werden solche Reagenssysteme ausgewählt, deren Stabilität schon aus chemischen Gründen wahrscheinlich ist. Die Abb. 6 vermittelt ein Bild über die zeitliche Stabilität einiger bekannter Röhrentypen. Gegen den reziproken Wert der (absoluten) Lagertemperatur ist der Logarithmus der Zeit (in Tagen) aufgetragen, nach der ein systematischer Fehler beobachtet wird, der ebenso groß ist wie die (einfache) Standardabweichung nicht gealterter Röhren. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die bei erhöhter Temperatur (nach relativ kurzer Lagerzeit) erhaltenen Befunde in den meisten Fällen auf Raumtemperatur extrapolieren lassen. Das gilt zumindest für Röhren des Reaktionstyps A und B ohne Einschränkung. Im übrigen ist eine Lagerung der Röhren im Kühlschrank zwar nicht unbedingt nötig aber zweckmäßig.

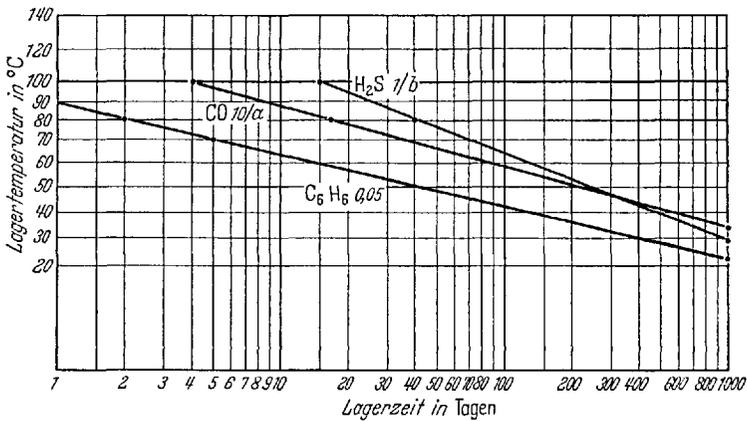


Abb. 6. „Lagerkurven“ von serienmäßig gefertigten Röhren eines Herstellers. Die Alterungskontrolle geschieht bei erhöhter Temperatur. Der „Alterungsfehler“ ist als derjenige systematische Fehler definiert, der gerade so groß ist wie die (einfache) Standardabweichung der nicht gealterten Röhren. — Die Benzolkurve stellt die „Grenzbedingung“ für die zeitliche Stabilität eines beliebigen Röhrentyps dar.

3.2. Spezifität

Die Anwendung einer industriell hergestellten „Röhrenkonserve“ im Laboratorium setzt selbstverständlich voraus, daß das Reaktionsprinzip vom Hersteller angegeben wird. Das ist schon deswegen erforderlich, um die Spezifität der Reaktion objektiv beurteilen zu können. An diesen Informationen müssen die Hersteller der Röhren letzten Endes selbst interessiert sein.

Es liegt im Wesen der Methode, daß die Spezifität der Anzeige nicht nur durch die Auswahl des Reagens bestimmt ist, sondern durch *Vorschichten* erhöht werden kann, die auf bestimmte, im Einzelfall zu erwartende Begleitstoffe abgestimmt sind. Im Laboratorium ist es auch möglich, als „Vorschicht“ ein zweites Röhren zu verwenden, das für die selektive Anzeige des betreffenden Störstoffes vorgesehen ist. So lassen sich z.B. mit beachtlicher Trennleistung Spuren von Benzol in Gegenwart der homologen aromatischen Kohlenwasserstoffe nachweisen, wenn ein für die selektive Messung von Toluol bestimmtes Röhren (Reagens: Schwefelsäure-Jodpentoxid) vor ein Benzol-Röhren geschaltet wird (Reagens: Formaldehyd-Schwefelsäure) (6). Vergleiche hierzu auch Abschn. 4.1: Trennung und Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen. Die Analogien zu gaschromatographischen Methoden werden hier besonders offensichtlich.

Schließlich sei noch ein weiteres Verfahren erörtert, das sich bei der Röhrenchenmethode anbietet, um den Einfluß von störenden Begleitstoffen auszuschalten oder doch zu mindern. Das Verfahren ergibt sich unmittelbar aus den theoretischen Überlegungen und ist immer dann anwendbar, wenn die Reaktionszonen für das zu messende und das störende Gas unterschiedlich lang sind. Dann braucht man zur vollständigen Analyse eines Zweikomponenten-Gemisches nur die Längen der Farbzonen unter sonst gleichen Meßbedingungen z.B. bei verschiedenen Transportgeschwindigkeiten zu vergleichen. Dieser Fall sei an einem praktischen Beispiel erläutert.

Aliphatische Ester lassen sich mit Chromschwefelsäure auf SiO_2 -Gel messen. Das Reagenssystem repräsentiert den Reaktionstyp B in bezug auf den Ester. Die Anzeige ist nicht abhängig von der Transportgeschwindigkeit. Das Röhrenchen läßt sich in absoluten Quantitäten eichen. Das gleiche Reagens indiziert aber außer den Estern andere organische Dämpfe, z.B. Äthylalkohol. Die Alkoholanzeige ist jedoch abhängig von der Transportgeschwindigkeit. Außerdem ist die Zonenlänge nicht nur von der Masse des zugeführten Alkohols abhängig, sondern zusätzlich von seiner Konzentration im Trägergas. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß der Alkoholdampf am Träger adsorbiert wird, vorwiegend jedoch darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten kleiner sind als bei der Esterreaktion. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Alkoholreaktion mit dem Chromat-Schwefelsäurereagens über mehrere Stufen läuft und auch Nebenreaktionen stattfinden. In der Tat liegt hier der Reaktionstyp C vor. Das Zweikomponenten-Gemisch Äthylalkohol/Äthylestergester läßt sich daher durch zwei Messungen mit dem (unspezifischen) Chromat-Schwefelsäurereagens analysieren. Das *Gemischverhältnis* ergibt sich nämlich – auf Grund der theoretisch abgeleiteten Zusammenhänge – aus der unterschiedlichen Abhängigkeit der Farbzonenlängen von der Änderung *einer* Meßbedingung. Wird z.B. die Transportgeschwindigkeit geändert, so bleibt die Zonenlänge unter sonst gleichen Bedingungen für den Ester konstant, nicht aber für den Alkohol. Das Verhältnis der Zonenlängen bei zwei verschiedenen Transportgeschwindigkeiten kann als „Geschwindigkeitsindex“ bezeichnet werden. Er hat für jedes Gemischverhältnis (und für verschiedene Zonenlängen) einen charakteristischen Wert. In Abb. 7 sind die Geschwindigkeitsindizes für das System Äthylalkohol/Ester dargestellt. Die Indizes gelten in diesem Beispiel für ein Volumenflußverhältnis 1:2 in bezug auf den Volumenfluß der ursprünglichen Eichung (vgl. die Legende). Nachdem aus dem Indexdiagramm das Gemischverhältnis ermittelt wurde, kann aus der Kurvenschar der Abb. 8 nicht nur die Gesamtkonzentration Ester + Alkohol abgelesen, sondern auch die Konzentration der Komponenten angegeben werden.

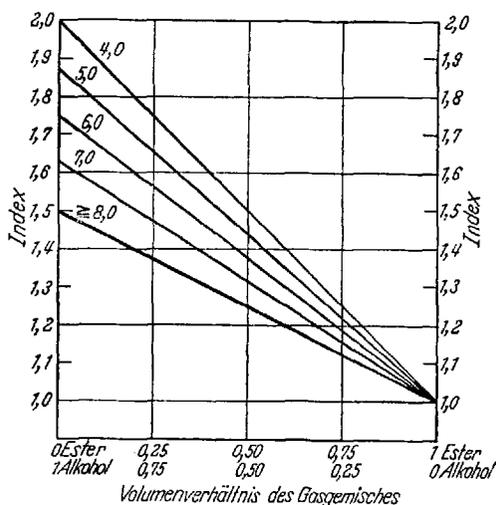
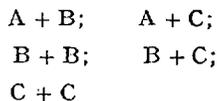


Abb. 7. Indexlinien für das System Alkohol—Ester
 Indexwert = Verhältnis der Zonenlängen bei zwei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten
 Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten hier 1:2 (15 bis 30 l/h). Parameter: Farbzonelängen in mm
 Indexwert für den reinen Ester: 1
 Indexwert für den reinen Alkohol: $\geq 1,5$
 Indexwerte für die Gemische: 1—1,5
 Die hervorgehobene Indexlinie gilt für alle Zonenlängen über 8 mm

Zur Ermittlung des Gemischverhältnisses kann an Stelle des Geschwindigkeitsindex auch der Index einer anderen Meßgröße herangezogen werden. Ändert man allein das Prüfgasvolumen, so ist wiederum der „Volumenindex“ charakteristisch für das Gemischverhältnis; das gleiche gilt in entsprechender Weise für den „Konzentrationsindex“ und schließlich auch für den „Temperaturindex“. Auf Grund der theoretischen Beziehungen läßt sich ganz allgemein sagen, daß dieser Kunstgriff stets anwendbar ist, wenn die Reaktionszonen der Reaktionspartner unterschiedlich lang sind. Das gilt also für die folgenden Kombinationen von Reaktionstypen der beiden Reaktionspartner:



Von dieser sehr bequemen Methode, Zweikomponenten-Gemische mit einem unspezifischen Reagens zu analysieren, ist bisher noch kaum Gebrauch gemacht worden. Es bietet sich hier die interessante Aussicht,

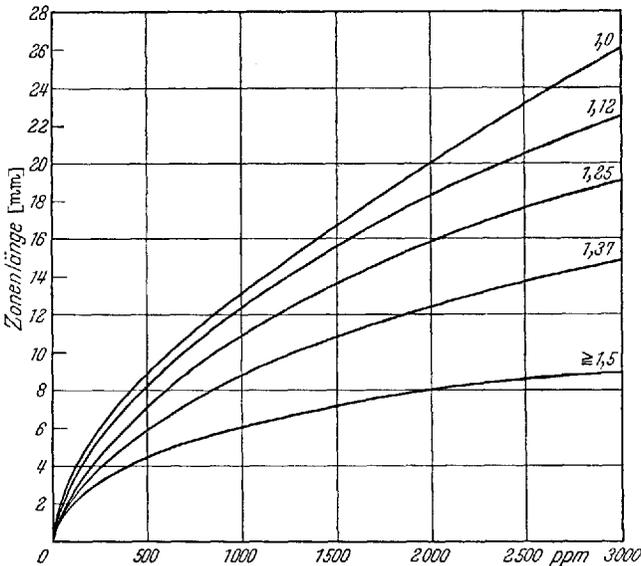


Abb. 8. Eichkurven für das System Alkohol—Ester

Parameter ist der experimentell ermittelte Indexwert, aus dem nach Abb. 7 auch das Gemischverhältnis bestimmt wurde. Die Eichkurven gelten für die kleinere Strömungsgeschwindigkeit (15 l/h). Prüfgasmenge 2 l. (Das Geschwindigkeitsverhältnis 1:2 wurde hier dadurch erzielt, daß jeweils eine Messung mit *einem* Röhrchen bzw. mit *zwei* hintereinandergeschalteten Röhrchen — zweites Röhrchen als Drossel — gemacht wurde.)

z. B. auch Kohlenwasserstoff-Gemische zu trennen. Selbstverständlich lassen sich die Indexwerte für beliebige Änderungsstufen der betreffenden Meßbedingung ermitteln.

3.3. Einflüsse des Trägers

Die kolloide Struktur der Träger begünstigt die Entstehung hochdisperser Fällungen und erklärt die zum Teil extrem hohen Nachweisempfindlichkeiten. So werden z. B. mit Goldchlorid auf SiO_2 -Gel als Träger noch absolute Mengen von $0,01 \mu\text{g}$ Phosphorwasserstoff als farbiger Ring indiziert (7). Gleichzeitig werden im allgemeinen wesentlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet, wenn man z. B. ein aus der Kolorimetrie bekanntes Reagens auf einem kolloiden Träger fixiert. Ein typisches Beispiel dafür ist die NO_2 -Reaktion, die im Abschn. 4.3 besprochen wird.

Als Kuriosum sei auf ein *kolloid-chemisches Phänomen* hingewiesen, das an die Liesegangschen Ringe erinnert. Bei der Messung relativ hoher Konzentrationen von Phosphorwasserstoff mit dem obengenannten Rea-

gens (Goldchlorid auf SiO_2 -Gel) beobachtet man eine sehr auffällige Erscheinung, wenn die Transportgeschwindigkeiten während der Messung schnell geändert werden. Saugt man die PH_3 -haltige Gasprobe durch das Röhren und reduziert plötzlich die Transportgeschwindigkeit, so entsteht zuerst ein schmaler intensiver Farbring an einer bestimmten Stelle der Schicht und zwar *am Ende* der latent existierenden Farbzone. Von dort aus läuft die Farbzone mit kurzer Verzögerung *rückwärts*, also entgegengesetzt der (ursprünglichen) Strömungsrichtung. Die primär entstehenden Farbringe sind auch nach der Messung noch deutlich zu erkennen. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, daß die Geschwindigkeit der Keimbildung in bestimmter Weise von der Konzentration des Gases an der Reagensoberfläche abhängig ist.

Es ist selbstverständlich, daß auch die chemischen Oberflächeneigenschaften des Trägers die Reaktion beeinflussen, also etwa ihre basischen oder sauren Funktionen. Wie groß dieser Einfluß sein kann, wird weiter unten im Abschn. 4.3 gezeigt.

3.4. Fehler

Röhrenreaktionen unterscheiden sich von anderen Analysenmethoden vor allem darin, daß Probenahme und Reaktion gleichzeitig geschehen und daß die Reagenssäule den Analysenwert unmittelbar als Länge indiziert. Absorptionsverluste sind bei „längenkolorimetrischen“ Röhren ausgeschlossen. Eine Ausnahme sind Reaktionen, bei denen eine Disproportionierung des gemessenen Gases möglich ist. Dieser Fall wurde bei der NO_2 -Reaktion mit Benzidin-Derivaten beobachtet (vgl. 4.3).

Die statistischen Fehler der Röhrenanzeigen sind vor allem durch den Reaktionstyp bestimmt. Sie sind relativ am geringsten bei den Reaktionstypen A und B. Bei handelsüblichen Röhren dieser Reaktionstypen werden Standardabweichungen beobachtet, die zwischen 5 und 10% (relativ) liegen. Diese Aussage hat selbstverständlich nur Sinn für Reagenssysteme, die innerhalb einer bestimmten Zeit unverändert bleiben, so daß ein systematischer „Eichfehler“ (= Lagerfehler) nicht berücksichtigt werden muß. Die zufälligen Fehler sind im wesentlichen durch Schwankungen des inneren Röhrendurchmessers bestimmt. Die Innendurchmesser sind zwar eng toleriert (auf $\pm 0,1$ mm), wirken sich jedoch bei den meist benutzten Innendurchmessern von etwa 5 mm in dem erwähnten Umfang aus, da die Anzeigeschichten im allgemeinen auf „Länge“ gefüllt werden. In der Literatur werden zur Steigerung der Empfindlichkeit Reagenssäulen in Glasröhren mit wesentlich kleineren Innendurchmessern vorgeschlagen. Die Röhren werden auf gleiches Volumen des Präparates gefüllt, so daß die Längen der Reagenssäulen je nach dem Durchmesser schwanken. Zur Auswertung der Farbzon-

längen wird von *Kitagawa* ein einfaches Verfahren vorgeschlagen: er benutzt dazu eine Leiterskala, in der die Längenschwankungen berücksichtigt sind (8).

Nach den allgemeinen Erfahrungen scheinen Innendurchmesser um 5 mm am zweckmäßigsten zu sein, da man bei solchen Querschnitten relativ leichter die optimalen Transportgeschwindigkeiten erzielen kann. Es sei daran erinnert, daß die Reaktionen des B-Typs nur bei relativ hoher Transportgeschwindigkeit eindeutig verlaufen und in diesem Bereich kaum noch abhängig sind von Schwankungen der Transportgeschwindigkeit und damit auch der Röhrenwiderstände.

4. Beispiele für Röhren des Reaktionstyps A und B

In diesem experimentellen Abschnitt werden Arbeiten aus der Literatur referiert, soweit aus den Angaben der jeweilige Reaktionstyp bestimmt werden konnte. Der Bericht ist durch eigene zum Teil unveröffentlichte Beobachtungen ergänzt worden.

4.1. Schwefelwasserstoff und Mercaptane

Die Röhrenmethode wurde schon 1935 von *Littlefield* (9) zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. Als Reagens benutzte er Silbercyanid auf Kieselgel als Träger. Wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen-Reaktionen wurde die H_2S -Bestimmung auf Trägersäulen seitdem zum Paradebeispiel für die Röhrenmethode. Alle Voraussetzungen zur Realisierung des Reaktionstyps A sind hier erfüllt. Bei gegebener Prüfgasmenge (v) ist die Länge der Farbzone einfach proportional der Konzentration und nicht abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur.

In der Literatur werden zahlreiche andere Schwermetall-Kationen, vor allem aber Bleisalze, zur Sulfid-Fällung empfohlen (10). Es hängt von der jeweiligen analytischen Fragestellung ab, welche Kationen oder welche ihrer Gemische zu bevorzugen sind. Die folgenden Befunde gelten für Kieselgel als Trägermaterial.

Bleisalze in schwach saurem Medium indizieren nur H_2S , nicht die Mercaptane. Die Bleisulfide werden jedoch durch den Luftsauerstoff relativ leicht zum Sulfat oxydiert, so daß ihre Anwendung für Dauermessungen (z.B. zur Bestimmung von zeitlichen Mittelwerten) nur begrenzt möglich ist.

Beständiger sind die Sulfide des Quecksilbers, Silbers und Kupfers. Diese Kationen indizieren aber gleichzeitig die Mercaptane, zumindest

dann, wenn sie zusammen mit H_2S auftreten. Die Mercaptide sind zwar sehr schwach farbig, doch überlagert sich in Gegenwart von Schwefelwasserstoff die intensive Färbung des Sulfids: Der Schwefelwasserstoff bestimmt die Färbung – als Indikator – auch dann, wenn seine Konzentration im Vergleich zur Mercaptan-Konzentration gering ist.

Im Zusammenhang mit Immissions-Messungen im Bereich um 1 ppm H_2S – in Prüfgasmengen zwischen 10 und 30 l – ist die Störung durch häufig auftretende Luftverunreinigungen näher untersucht worden. Stickstoffmonoxid (NO) stört die H_2S -Bestimmung nicht. Stickstoffdioxid (NO_2) unterdrückt die Sulfidreaktion nur dann, wenn es im Vergleich zu H_2S im Überschuß auftritt. Diese Störung wird sowohl bei Kupfer- als auch bei Bleisalzen beobachtet.

Schwefeldioxid ist im Bereich weniger ppm neben H_2S existenzfähig, so daß eine Störung der Sulfidreaktion durch SO_2 in Betracht zu ziehen war. Reagensschichten mit Bleisalzen zeigen in Gegenwart von SO_2 stets zu wenig H_2S an. Bei Reagensschichten mit Kupfersalzen ist die Tendenz der Meßfehler umgekehrt. Die Störung durch SO_2 kann durch Reagensmischungen aus Blei- und Kupfer- oder Quecksilbersalzen kompensiert werden.

Heuschkel (11) benutzt Kupfersalze auf Aluminiumsilicaten als Träger zur Bestimmung von H_2S neben SO_2 in Prozeßgasen im Bereich einiger Volumenprocente. In diesem Konzentrationsbereich stört das SO_2 die H_2S -Bestimmung nicht. Die Summe $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ wird mit einer Jod-impregnierten Reagenssäule gemessen.

Zur Trennung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und gleichzeitig anwesender Mercaptane ist eine Röhrenanordnung vorgesehen, in der zwei Anzeigeschichten hintereinandergeschaltet sind. Die erste ist mit Bleisalzen, die zweite mit einem Gemisch von Kupfer- und Quecksilbersalzen imprägniert. Vor beiden Schichten ist eine Ampulle angeordnet, die eine benzolische Schwefellösung enthält. Beim Durchleiten der Luftprobe wird der Schwefelwasserstoff selektiv in der ersten Schicht chemisch sorbiert, während die Mercaptane allenfalls schwach adsorbiert werden. Sie werden nach der Probenahme und nach dem Öffnen der Lösungsimpulle durch das Lösungsmittel desorbiert und in die zweite Anzeigeschicht übergeführt. Der Schwefel verstärkt die Farbtiefe der gefärbten Zone. Beide Reaktionen verlaufen stöchiometrisch. Die auf Mole bezogenen Eichdaten der Mercaptan-anzeigenden Schicht gelten sowohl für das Methyl- als auch für das Äthylmercaptan. Sie entsprechen jeweils der halben auf das Mol bezogenen Quantität H_2S . Es ist daher zweckmäßig, diese Röhren auf μl zu eichen. Die Prüfgasmengen können praktisch beliebig gewählt werden. Sehr trockene Prüfgase können die Reagenssäule jedoch austrocknen, wodurch sie unwirksam wird.

Deckert (12) benutzte H_2S -Röhrchen zur Beurteilung des Frischezustandes von Seefischen, nachdem sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Röhrchenwerten und kolorimetrischen Bestimmungsverfahren gezeigt hatte. Nach seinen Ergebnissen sollte die Messung der Mercaptane noch aufschlußreicher sein. Das Verhältnis H_2S :RSH in den gasförmigen Fäulnisprodukten scheint charakteristisch für bestimmte Eiweißarten zu sein.

Die H_2S -Bestimmung ist nicht auf Luft als Trägergas beschränkt; sie ist auch in technischen Gasen möglich. *Leichnitz (13)* zeigt durch Vergleichsmessungen mit konventionellen Methoden, daß die H_2S -Bestimmung im Kokereigas nach der Röhrchenmethode ausreichend genau ist, obgleich die erforderlichen Prüfgasmengen und damit der Zeitaufwand wesentlich geringer sind als bei den konventionellen Verfahren.

4.2. Kohlenoxid

Das Problem der Kohlenoxid-Messung im Untertagebergbau hatte vor mehr als vier Jahrzehnten zur Entwicklung des ersten Röhrchens angeregt. *Hoover und Lamb (14)* tränkten porösen Bimsstein mit Jodpentoxid-Oleum-Gemischen und füllten das Präparat in Glasröhrchen, durch die sie das Gasgemisch saugten. Bei der CO-Oxydation entsteht freies Jod. Die dadurch hervorgerufene Färbung des Präparats wurde mit Farbstandards verglichen. Die Selektivität der Anzeige konnte durch vorgeschaltete Aktivkohleschichten gesichert werden. Seiner Funktion nach entspricht dieses Vorbild aller Röhrchen dem Reaktionstyp D (Abgleichröhrchen).

Heute sind drei Reagenssysteme für die CO-Bestimmung weit verbreitet:

1. der Palladium-Molybdänsäure-Komplex auf Kieselgel; das Röhrchen ist vorwiegend in den USA bekannt (15),
2. das Palladiumsulfid auf Kieselgel, das besonders in England benutzt wird (16),
3. das Jodpentoxid- bzw. Jodpentoxid-Selendioxyd-Oleum-Reagens, ebenfalls auf Kieselgel, das sich in den meisten europäischen Ländern durchgesetzt hat (17).

Die Molybdänblau-Reaktion ist dem Reaktionstyp D zuzuordnen: sie verläuft nicht quantitativ, ist abhängig von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit. Gemessen wird ein Reaktionsgleichgewicht. Die beiden anderen Reaktionssysteme repräsentieren den Typ B und unter bestimmten Bedingungen den Typ A.

Die Palladiumsulfid-Reaktion wurde kürzlich von *Silverman (18)* erneut untersucht. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Anzeige

deutet vielleicht auf einen komplizierteren Reaktionsverlauf hin, als er angenommen wird. Wahrscheinlicher ist aber, daß sich für diese Reaktion noch günstigere Arbeitsbedingungen ermitteln lassen.

Eine wesentliche Komponente der „Jodpentoxid-Reagentien“ ist das Selendioxid. Dieses ist an der Reaktion unmittelbar beteiligt, denn die Jodpentoxid-Menge des Reagensgemisches ist kleiner als die stöchiometrisch berechnete Menge. Die braunen Farbzonen sind scharf begrenzt und stabil. Der Reaktionsverlauf ist noch nicht bekannt.

Ein besonderer Vorteil der Jodpentoxid-Selendioxid-Reaktion gegenüber anderen bekannten Reagenssystemen ist ihre geringe Temperaturabhängigkeit. Die Messungen sind selbst in heißen Abgasen bis zu Temperaturen von 150°C möglich. Die untere Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 µl CO. Da die Prüfgasmengen auf mindestens 10 l erhöht werden können, lassen sich noch CO-Konzentrationen von 0,1 ppm nachweisen. Die Volumenflüsse sollen bei Dauermessungen zwischen 20 und 40 l/h liegen. Oberhalb 20 l/h sind die Farbzonenzängen nicht mehr abhängig vom Volumenfluß; unterhalb 40 l/h bleiben die Strömungswiderstände in erträglichen Grenzen.

Die Störung der CO-Messung vor allem durch Kohlenwasserstoffe – sie können CO vortäuschen – wird durch Vorschalten einer Chromsäure-Schwefelsäure-Schicht (auf Kieselgel als Träger) verhindert. Die Messung wird durch H₂S, N-Oxide, SO₂ und Wasserstoff nicht beeinflusst. CO kann durch Carbonyle vorgetäuscht werden, die in der Vorschicht des Röhrchens gespalten werden. Niedersiedende ungesättigte Halogen-Kohlenwasserstoffe können bei der Oxydation in der Chromschwefelsäureschicht etwas CO bilden, das in der Anzeigeschicht indiziert wird. Solche ungesättigten Verbindungen müssen gegebenenfalls durch ein vorgeschaltetes Aktivkohlefilter sorbiert werden. Bei Dauermessungen sollte auf das Kohle-Vorfilter grundsätzlich nicht verzichtet werden.

Die CO-Messungen in Motorabgasen mit einem für diese Sonderaufgabe entwickelten Röhrchen wird von *Thoenes* (19) behandelt. Unter den Bedingungen der Prüfung wird die CO-Anzeige durch die übrigen Abgaskomponenten nicht beeinflusst.

Vergleichende Messungen mit Röhrchen und anderen analytischen Verfahren sind auch im Zusammenhang mit forensischen Fragen gemacht worden. Die Röhrenmethode hat sich zur schnellen Bestimmung des CO-Hb-Gehaltes im Blut als geeignet und hinreichend genau erwiesen. Die Bestimmung geschieht entweder indirekt aus dem CO-Gehalt der ausgeatmeten Luft oder direkt, nachdem das CO aus der Blutprobe freigesetzt wurde (20–23). Besonders die Genauigkeit der Blutuntersuchung läßt sich steigern, wenn für die Messungen Röhrchen des Typs A oder B verwendet werden.

4.3. Nitrose Gase

Die im Rahmen der Luftreinhaltung (Immissionsschutzgesetze) aktuell gewordene Messung von NO–NO₂-Gemischen im Konzentrationsbereich einiger ppm (oder gar von ppm-Bruchteilen) wird zur Zeit intensiv bearbeitet. Das gilt sowohl für die konventionellen kolorimetrischen Methoden als auch für die Röhrenentwicklung. Auch die konventionellen kolorimetrischen Methoden sind in ihrem Reaktionsverlauf nicht restlos geklärt (24). Die Schwierigkeiten sind teilweise auf das zu messende System selbst zurückzuführen, also auf die Unbestimmtheit des jeweils vorliegenden Gemischverhältnisses NO:NO₂. Aus Versuchen ist bekannt, daß primär entstehendes NO (z.B. aus Motorabgasen oder Sprengschwaden) selbst im Konzentrationsbereich von einigen 10 ppm nur relativ langsam zu NO₂ oxydiert wird. NO–NO₂-Gemische (besonders das „stöchiometrische“ Gemisch N₂O₃) verhalten sich bei der Absorption in wäßriger Lösung anders als reines NO₂.

Da die für Röhrenmessungen verwendeten Reagentien zum Teil die gleichen sind, wie sie bei den kolorimetrischen Verfahren benutzt werden (Reagentien vom Griess-Ilosvay-Typ), wird ein Vergleich der Ergebnisse beider Verfahren aufschlußreich. Denn beide Verfahren unterscheiden sich jedenfalls wesentlich in den Reaktionsgeschwindigkeiten und außerdem darin, daß einmal die Nachweisreaktion in wäßriger Phase verläuft, während im Röhren das NO₂ als Gas direkt mit dem festen Reagens reagiert. Es ist zu erwarten, daß beide Faktoren einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben.

Die folgenden Beobachtungen gelten sowohl für Reagentien des Griess-Ilosvay-Typs als auch für die meist benutzten Benzidin-Reagentien. Die auf dem Träger fixierten wasserfreien Reagentien bilden mit gasförmigem NO₂ gefärbte Reaktionsprodukte und zwar nur mit NO₂. Auch in Gemischen von NO und NO₂ wird nur das NO₂ indiziert. Bei dieser Reaktion ist offensichtlich die primäre Adsorption des NO₂ am Träger wichtig. Auf Trägern geringer Absorptionsleistung (gegenüber NO₂) sind die Reaktionsgeschwindigkeiten um Größenordnungen kleiner als z.B. auf Kieselgel. Entsprechend wachsen die Reaktionszonen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verringern sich auch, wenn die Aktivität des Kieselgels durch Beladung mit Wasser herabgesetzt wird.

Zur Erfassung des NO-Anteils in einem Nitrose-Gemisch wird vor die NO₂-anzeigende Schicht eine oxydierende Schicht vorgeschaltet. Dazu hat sich Chromsäure auf Kieselgel als am wirksamsten erwiesen. Die Oxydationsausbeute ist auch in sauerstoffarmen Trägergasen fast quantitativ. Dadurch ist die sichere Messung von NO–NO₂-Gemischen beliebigen Mischungsverhältnisses gewährleistet. Die Oxydationsschicht

trocknet gleichzeitig die Gasprobe, so daß stets unter gleichen Bedingungen gemessen wird.

Obwohl die Farbzonen scharf begrenzt sind, ist der Schluß nicht berechtigt, daß die Umsetzung quantitativ sei. Auf Trägern mit sauren Eigenschaften, also auf dem am häufigsten verwendeten Kieselgel, reagiert das NO_2 unter teilweiser Disproportionierung. Auch wenn Gasgemische, die nur NO_2 enthalten, durch das Röhrenchen gesaugt werden, findet man im „Filtrat“ NO . Diese Nebenreaktion läßt sich leicht demonstrieren, indem man zwei Nitrose-Röhrenchen hintereinanderschaltet. Mindestens dem zweiten Röhrenchen muß eine Chromatschicht zur Oxydation des entstandenen NO vorgeschaltet sein. Die durch Disproportionierung entstehenden NO -Mengen sind relativ um so größer, je größer die Ausgangskonzentrationen des NO_2 sind. Maximal findet man rund 25 % der Ausgangsmenge NO_2 als NO im Filtrat wieder. Eine quantitative Erfassung des NO_2 ist also nur durch Hintereinanderschalten mehrerer Nitrose-Röhrenchen möglich. Andererseits ist dies Verhalten für NO_2 so charakteristisch, daß man die Färbung im zweiten Röhrenchen der Serie als NO_2 -spezifisch bezeichnen kann (25).

Die Disproportionierung des NO_2 beobachtet man übrigens auch bei der konventionellen kolorimetrischen NO_2 -Bestimmung mit Reagentien des Griess-Ilosvay-Typs, allerdings in geringerem Maße. Nach der Absorption des NO_2 z. B. in einem Reagens nach *Saltzman* (26) werden in der Gasphase 2–3 % der vorgelegten NO_2 -Menge als NO gefunden. Die Disproportionierung wird jedoch nicht beobachtet, wenn Nitritlösungen zur Reaktion gebracht werden. Daraus folgt, daß die ausschließliche Eichung mit Nitrit zu einem (kleinen) systematischen Fehler führt. Auf diese mögliche Unsicherheit der Eichung mit Nitrit-Lösungen hat auch *Saltzman* schon hingewiesen. Da die Nitrose-Röhrenchen naturgemäß nur mit Gasen (NO bzw. NO_2) geeicht werden können, ist die NO -bildende Nebenreaktion in der Röhrenchen-Eichung berücksichtigt. Dennoch begrenzt diese Nebenreaktion den Anwendungsbereich der zur Zeit bekannten Nitrose-Röhrenchen. Die Eichwerte gelten jeweils nur für bestimmte Konzentrationsbereiche, wie es nach den theoretischen Überlegungen auch sein muß. Die Nitrose-Röhrenchen sind dem konzentrationsabhängigen Reaktionstyp B, also der Gruppe 3 zuzuordnen. (Dieser Reaktionstyp war dadurch gekennzeichnet, daß die Farbzonlänge außer von der Masse des reagierenden Gases zusätzlich von seiner Konzentration abhing.) Die Konzentrationsabhängigkeit kann nur eliminiert werden, wenn die Nebenreaktion unterdrückt wird. Dabei scheinen die Oberflächeneigenschaften der Träger eine entscheidende Rolle zu spielen. In der Tat wird die Nebenreaktion nicht beobachtet, wenn die Reagentien auf Aluminiumoxid fixiert werden. Dieser Befund deutet den Weg der weiteren Entwicklung an. Offensichtlich bietet sich hier die Möglichkeit, das NO

neben dem NO_2 selektiv zu messen. Das NO_2 des Gemisches läßt sich mit Benzidin auf Aluminiumoxid quantitativ umsetzen. Das nichtreagierende NO wird in einer Chromatschicht zum NO_2 aufoxydiert und in einer zweiten Reagensschicht gemessen. Da alle störenden Gase (z.B. Halogene) bereits in der ersten Reagensschicht umgesetzt werden, ist die Anzeige der zweiten Reagensschicht für NO spezifisch.

4.4. Schwefeldioxid

Als Reagentien für die SO_2 -Bestimmung sind u. a. Chromsäure auf Kieselgel, Kaliumjodat auf Kieselgel sowie freies Jod, ebenfalls auf Kieselgel oder auf anderen, nicht-adsorbierenden Trägern (z.B. Aluminiumsilikat) vorgeschlagen worden (27, 28). Der Reaktionstyp A bzw. B ließ sich bisher nur durch die Jod-Reaktion verwirklichen. Der gleiche Reaktionstyp liegt zwar auch bei der bekannten Nitroprussid-Reaktion vor; es ist jedoch nicht gelungen, ein stabiles Reagenssystem zu erhalten. Auch die Reaktion mit Schiffschen Basen konnte noch nicht auf die Bedingungen der Röhrenanalyse übertragen werden.

Bei den meist verwendeten Jod-Stärke-Komplexen hat die Stärke nicht nur Indikatorfunktion. Ebenso wichtig ist die Verringerung des Jod-Dampfdrucks im Komplex. An Stelle des Stärke ist das Tetramethyldiaminodiphenylmethan (29) vorgeschlagen worden. Das Reagens wird auf Kieselgel als Träger verwendet. Nach den Angaben der englischen Patentschrift beruht die Reaktion auf der Bleichung eines blauen Farbstoffes, der bei der Oxydation des Tetramethyldiaminodiphenylmethans mit Jod oder einem anderen Oxydationsmittel entsteht.

Da Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid mit Jod im gleichen Molverhältnis reagieren, kann mit einem Jodreagens in einem Gasgemisch die Summe $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ bestimmt werden. Das Verfahren wird in Verbindung mit einer selektiven H_2S -Messung (mit Cu-Salzen) zur Untersuchung von Prozeßgasen z.B. beim Claus-Verfahren angewendet (11).

Zur selektiven SO_2 -Bestimmung im Bereich sehr kleiner Konzentrationen muß das störende H_2S durch Vorschichten sorbiert werden, z.B. durch Bleisalze, die auf adsorptionsindifferente Träger wie Glasgrieß oder Quarzsand imprägniert sind.

Zu den technischen Daten eines SO_2 -Röhrchens, dem die Jodstärke-Reaktion zugrunde liegt, vgl. Abschn. 5.

4.5. Wasserdampf

Die Wasserdampfbestimmung in Synthesegasen oder in Sauerstoff ist im Bereich sehr kleiner Konzentrationen (unter 100 ppm) interessant geworden. Das Röhrenverfahren wurde hier zur Kontrolle physikalischer Meßverfahren herangezogen.

Nach *C. Hybl* und *J. Jantula* (30) ändern synthetische Zeolithe mit z. B. Kobalt als Kation bei der Aufnahme kleinster Mengen Wasserdampf ihre Farbe.

Von *Damidow* und *Mokhov* (31) wird ein Reagensgemisch aus Zinkchlorid, Mangansulfat und Malachitgrün auf Kieselgel angegeben.

Kobayashi (32) verwendet zur Bestimmung von Wasserdampf in Acetylen Reagenssäulen mit Kobaltchlorid auf Aluminiumoxid als Träger.

Ein empfindliches Reagens wird erhalten, wenn ein Gemisch von Selendioxid und Schwefelsäuremonohydrat (auf Al-Silicat) mit den Dämpfen eines Kohlenwasserstoffs behandelt wird (33). Dabei entsteht vermutlich freies Selen in kolloider Form. Mit Wasserdampf schlägt die Farbe des Präparates von gelb über grün nach intensiv rot um (Dräger-Röhren). Die Prüfgasmengen können praktisch beliebig erhöht werden. In einer Prüfgasmenge von z. B. 500 l wurden in Sauerstoff Wasserdampf-Konzentrationen um 10 ppm bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit hat im Bereich der Volumenflüsse über 40 l/h keinen Einfluß auf die Zonenlänge. Bei Prüfgasmengen zwischen 10 und 1000 l ist die Farbzonenlänge einfach proportional der Konzentration und dem Prüfgasvolumen; in diesem Bereich bleibt der Proportionalitätsfaktor konstant. Bei kleineren Prüfgasmengen als 10 l bzw. bei entsprechend hohen Wasserdampf-Konzentrationen wird die Beziehung durch Absorptionsvorgänge am Anfang der Säule etwas gestört. Daher ist es in die Gruppe 3 der Dräger-Ordnung eingereiht (5). In bezug auf den günstigeren Meßbereich für Prüfgasmengen über 10 l gehört es eindeutig in die Gruppe 1.

Bei gravimetrischen Kontrollanalysen durch Absorption des Wasserdampfes mit Phosphorpentoxid zeigte sich, daß die Trockenwirkung des Phosphorpentoxids erst dann mit derjenigen der Wasserdampf-Röhren vergleichbar wird, wenn das Absorptionsgefäß auf mindestens -20°C gekühlt wird. Bei höheren Temperaturen konnte mit dem Röhren hinter dem Phosphorpentoxid-Absorptionsgefäß stets Wasserdampf gemessen werden.

Die Wasserdampfanzeige wird durch Alkohole und einige Kohlenwasserstoffe gestört.

4.6. Ozon

Das schon 1929 von *L. Lewin* (34) beschriebene Fluorescein-Verfahren zur Messung des Ozons ist von *Peregud* und *Stepanenko* (35) auf das Röhrenverfahren übertragen worden. Triphenylmethan-Farbstoffe werden auf Kieselgel als Träger aufgetragen. Noch empfindlicher sind Indigofarbstoffe. Sie reagieren überraschend spezifisch mit Ozon. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion über das Ozonid. Der Träger (das Kiesel-

gel) ist an der Reaktion katalytisch beteiligt. Das Raegenssystem repräsentiert den Reaktionstyp B und gehört in die Röhrengruppe 1. Daher können die Prüfgasmengen mindestens auf 10 l erhöht werden (Volumenfluß größer als 20 l/h), so daß sich Ozon-Konzentrationen messen lassen, wie sie in der Atmosphäre auftreten (36).

Die Ozon-Reaktion wird durch SO₂ nicht gestört. Chlor und nitrose Gase bleichen die Anzeigeschichten diffus, entfärben sie jedoch nicht vollständig. Die Ozon-Messung ist in Gegenwart dieser Gase möglich, solange ihre Konzentrationen in der gleichen Größenordnung liegen wie die des Ozon selbst.

4.7. Kohlendioxid

Eine für Kohlendioxid sehr spezifische Reaktion ist die Umsetzung mit Hydrazinhydrat. Sie verläuft schnell und quantitativ. Der Farbumschlag wird durch einen Redox-Indikator (z.B. Triphenylmethan-Farbstoffe wie Methylviolett) bewirkt. Als Träger eignen sich Kieselgel (37) oder ein Gemisch aus Quarzsand und Magnesiumcarbonat (38). Es liegt der Reaktionstyp B vor (Röhrengruppe 1). Der Reaktionsverlauf ist noch nicht näher untersucht worden; es handelt sich sicher nicht um einen einfachen Neutralisierungsvorgang. Die Salze des Hydrazins sind ebensogute Reduktionsmittel wie das Hydrazin selbst. Vermutlich reagiert das Kohlendioxid mit dem Hydrazin unter Ringbildung. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt bei Raumtemperatur auf der Seite des Reaktionsprodukts.

Ein Nachteil der Hydrazin-Reaktion ist durch die relativ hohe Flüchtigkeit des Hydrazins bedingt. Es ist also nur in begrenztem Maße möglich, die Prüfgasmengen zu erhöhen, um den Meßbereich nach kleinen Konzentrationen zu erweitern. Das Röhrechen müßte dazu gekühlt werden. Bei -10°C ist die Flüchtigkeit ausreichend gering, so daß bis zu 10 l Prüfgas (z.B. Sauerstoff) durch das Röhrechen geleitet werden können. Dadurch lassen sich mit einem vorhandenen Röhrechen CO₂-Konzentrationen um 20 ppm messen (Dräger-Röhrechen CO₂ 0,01 %/a). Der Volumenfluß soll zwischen 10 und 20 l/h liegen.

Vergleiche mit Orsat-Analysen im Bereich von 1 Vol.-% CO₂ haben gezeigt, daß die Übereinstimmung beider Verfahren gut ist, solange der relative Feuchtigkeitsgehalt der Prüfluft 90 % nicht übersteigt. Sind die Prüfgase mit Feuchtigkeit gesättigt oder nahezu gesättigt, so beträgt der (absolute) systematische Fehler bei Orsat-Analysen etwa 0,1 Vol.-%. Er ist offensichtlich auf Kondensatverluste zurückzuführen (39).

Außer der Hydrazin-Reaktion wurden für die Messung des Kohlendioxids Säure-Basen-Indikatoren vorgeschlagen. *Kobayashi* (40) ver-

wendet Thymolphthalein auf Aluminiumoxidgel. *Stanford (41)* beschreibt ein ähnliches Reagens mit Thymolblau auf Aluminiumoxidgel.

4.8. Phosphorwasserstoff

Für die Bestimmung des Phosphorwasserstoffs z. B. in Synthesegasen ist seine Reaktion mit Schwermetallsalzen, besonders mit den Salzen der Edelmetalle herangezogen worden. So wird von *Nelson* und *Milun (42)* Silbernitrat angewandt; *Kitagawa (43)* empfiehlt Quecksilbersalze. In den Dräger-Röhren wird Goldchlorid benutzt (5), als Träger wird Kieselgel verwendet.

Die PH_3 -Reaktion ist wieder ein gutes Testbeispiel für die Überprüfung der abgeleiteten theoretischen Beziehungen. Die Reaktion verläuft hier mit Sicherheit über mehrere Stufen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten – auch diejenige der langsamsten Reaktion – sind aber immer noch so groß, daß der massenabhängige Reaktionstyp B (Gruppe 1) zu erreichen ist. Bei den Dräger-Röhren sind aus empirischen Versuchen für den optimalen Volumenfluß Werte zwischen 10 und 30 l/h ermittelt worden, also relativ geringe Volumenflüsse, die der langsamsten Reaktion angemessen sind.

Die Störung der PH_3 -Anzeige durch Schwefelwasserstoff kann durch Vorschichten ausgeschaltet werden, nicht dagegen die Störung durch Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff. Eine Unterscheidung des Phosphorwasserstoffs vom Arsin oder Stibin dürfte aber auf ähnliche Weise möglich sein, wie es für das Zweikomponentensystem Äthylalkohol – Äthylacetat skizziert wurde. Die Längen der Reaktionszonen aller drei Wasserstoffverbindungen unterscheiden sich nämlich beträchtlich.

Strache (44) hat bei der Untersuchung begasteten Getreides die nach konventionellen Verfahren gefundenen PH_3 -Werte mit den Röhrenwerten verglichen. Die Übereinstimmung war befriedigend. Bei der konventionellen Quecksilberchlorid-Methode braucht man zur Untersuchung Proben von mindestens 5 kg, um einigermaßen zuverlässige Werte zu erhalten. (Die bei der Reaktion entstehende Salzsäure wird titriert.) Bei der Röhrenmethode genügen dagegen Probemengen von 100 g. Besonders eindrucksvoll ist auch hier die Zeitersparnis bei der Röhrenanalyse.

4.9. Ammoniak

Die Triketohydrinden-(Ninhydrin)-Reaktion wird von *Williams (45)* benutzt, um Ammoniak neben Monoäthanolamin zu bestimmen. Das Ninhydrin wird ohne Lösungsmittel auf Kieselgel als Träger verwendet. Ammoniak und Äthanolamin werden mit gleicher Molempfindlichkeit

indiziert. Nach der Probenahme muß das Röhrchen erwärmt werden, um die zonenweise Blaufärbung hervorzurufen. Wird vor die Anzeigesäule eine Schicht kristallisierter Borsäure geschaltet, so wird das organische Amin selektiv sorbiert, während das Ammoniak passiert.

Einem verbreiteten Verfahren liegt die schon den Alchimisten bekannte Reaktion des Ammoniaks mit Quecksilber(I)-Salzen zugrunde („Kalomel“-Reaktion). Der Reagensträger ist Aluminiumsilicat geringer Oberflächenaktivität. Die Ammoniak-Bestimmung ist selbst in Gegenwart von H_2S möglich. Die durch Ammoniak hervorgerufenen Farbzonen sind fast schwarz, während der Schwefelwasserstoff blaßgraue Färbungen hervorruft. Diese Reaktion wird z.B. benutzt, um Ammoniak in Spaltgasen oder in Synthesegasen zu messen (5).

Wenn eine spezifische Anzeige des Ammoniaks nicht erforderlich ist, so können ungewöhnlich hohe Empfindlichkeiten erzielt werden, wenn Säure-Basen-Indikatoren wie z.B. Bromphenolblau auf körniges Polystyrol als Träger aufgebracht werden. Bei Volumenflüssen über 30 l/h sind die Längen der Farbzonen bei gegebenem Prüfvolumen einfach proportional der Ammoniak-Konzentration. In einer Prüfluftmenge von 10 l lassen sich noch Ammoniak-Konzentrationen von 0,5 ppm messen.

5. Anwendungsdaten für Dräger-Röhrchen des Reaktionstyps A und B

In dieser Übersicht sind die für die Anwendung im Laboratorium wichtigsten Daten der Dräger-Röhrchen in Stichworten zusammengestellt (5). Der Hinweis: „Eichung in μg (oder μl) möglich“ soll andeuten, daß die Skalenwerte der Dräger-Röhrchen in absolute Werte umgerechnet werden können. Der Umrechnung liegen die Daten für 20 °C und 760 Torr zugrunde. Die Angaben zur „Meßempfindlichkeit“ gelten für den linearen Teil der Eichkurve. Die Meßempfindlichkeit ist als die Änderung der Farbzonenlänge in mm pro ml des gemessenen Gases definiert. Sie ist eine errechnete Vergleichszahl.

5.1. Schwefelwasserstoff 1/b

Reagens: Bleiacetat auf SiO_2 -Gel
Reaktionstyp A, Gruppe 1
Farbumschlag weiß-braun
Eichkurve linear
Eichung in μg möglich (ca. 1,5 μg bis 85 μg)
Meßempfindlichkeit = 1200

Die Prüfgasmengen sollen zwischen 0,1 und 50 l liegen. Sehr trockene Prüfgase können die Reagenschicht austrocknen, so daß sie unwirksam wird,

Der günstigste Volumenfluß liegt zwischen 10 und 30 l/h. Daraus ergibt sich ein Meßbereich von etwa 0,02 bis 600 ppm. Die Eichung gilt für Temperaturen zwischen 0 und 60°C. Für 200 ppm H₂S werden als Standardabweichung 6 %, für 10 ppm H₂S 10 % angegeben. Es liegen Meßverfahren mit folgenden Trägergasen (außer Luft) vor: Kokereigas, Stadtgas, Wasserstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenoxid.

5.2. Kohlenoxid 10/b

Reagens: Jodpentoxyd-Selendioxyd-Oleum auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag weiß — braun bis grün

Eichkurve linear mit Startzonen-, „Parabel“

Eichung in µg (oder µl) möglich (10 µl bis 300 µl)

Meßempfindlichkeit = 90

Zulässige Prüfgasmengen zwischen 0,1 und 10 l

Günstigster Volumenfluß: 10 bis 40 l/h

Meßbereich etwa 1 ppm bis 3000 ppm. Eichung gilt für Temperaturen zwischen -10 und +90°C. Standardabweichung bei 100 ppm und 1 l Prüfluft 7 %. Die Vorschicht des Röhrchens sorbiert Kohlenwasserstoffe, H₂S, SO₂ und Wasserdampf. Keine Störung der Anzeige durch N-Oxide. Störung durch halogenierte Kohlenwasserstoffe (infolge CO-Bildung) möglich. Sie sind gegebenenfalls durch Aktivkohle zu eliminieren. Meßverfahren mit folgenden Trägergasen außer Luft liegen vor: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kokereigas, Heizungs- und Motorabgase, Spaltgas, Schutzgase.

5.3. Nitrose Gase (NO + NO₂) 10/a

Reagens: Diphenylbenzidin auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 3

Farbumschlag gelb — blau

Meßempfindlichkeit = 500

Eichwerte nur gültig für begrenzten Meßbereich, nämlich für Prüfgasmengen zwischen 0,5 und 1 l. Meßbereich ca. 5 ppm bis 100 ppm (5 µl bis 50 µl). Günstigster Volumenfluß 25 bis 40 l/h. Zur Messung von Konzentrationen unter 5 ppm ist Umeichung erforderlich. Eichwerte gelten für Temperaturen zwischen 0 und 40°C. Standardabweichung bei 20 ppm: 7 %.

NO wird in einer oxydierenden Vorschicht in NO₂ übergeführt. Halogene und Halogenwasserstoffe können die Messung stören.

Erfahrungen liegen (außer in Luft) vor für die Messung in Stickstoff, Spalt- und Synthesegasen und Motorabgasen.

5.4. Schwefeldioxyd 1/a

Reagens: Jodstärke auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag blau — weiß

Wegen der Flüchtigkeit des Jods sind die Prüfgasmengen auf 0,1 bis etwa 5 l begrenzt; in diesem Bereich ist die Eichung in µg möglich (ca. 2,5 µg bis 55 µg). Daraus ergibt sich ein Meßbereich von etwa 0,2 bis 200 ppm.

Meßempfindlichkeit = 1000

K. Großkopf

Zur Messung kleinerer Konzentrationen als 0,2 ppm ist Neueichung (z. B. in 10 l Prüfgas) erforderlich. Günstigster Volumenfluß 40 bis 60 l/h. Zulässige Meßtemperaturen: 0 bis 50°C.

Standardabweichung bei 5 ppm: 8 %.

H₂S-Störung kann durch Vorsicht eliminiert werden. Nitrose Gase stören, wenn sie in gleicher Konzentration wie SO₂ vorliegen; sie unterdrücken die SO₂-Reaktion. Messungen in anderen Trägergasen als Luft: Rauchgase, Spaltgase.

5.5. Wasserdampf 0,1

Reagens: Selendioxid + Schwefelsäure auf Al-silicat, aktiviert mit Kohlenwasserstoff-Dämpfen

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Eichkurve gültig für 1 l Prüfgas

Farbumschlag gelb — rotbraun mit vorlaufendem grünem Saum

Meßempfindlichkeit = 1,3

Für Prüfgasmengen über 10 l gilt die Beziehung:

$$\text{mg H}_2\text{O pro Nm}^3 = \frac{\text{Skalenwert des Röhrchens (mg/l)} \cdot 600}{\text{Prüfgasmenge in l}}$$

Die Prüfgasmengen sind nach oben nicht begrenzt. In 1000 l Luft konnten Wasserdampf-Konzentrationen bis 10 ppm bestimmt werden.

Günstigster Volumenfluß >40 l/h. Die Eichdaten gelten für Temperaturen über 0°C. Störung durch organische Dämpfe, besonders durch Alkohole. Messungen in anderen Trägergasen als Luft: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase.

5.6. Ozon 0,05/a

Reagens: Indigo auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag blau — weiß

Meßempfindlichkeit = 35000

Eichung in µg möglich (0,2 µg bis 2,8 µg)

Die Prüfgasmengen sollen zwischen 0,1 und 10 l liegen.

Günstigster Volumenfluß 20–50 l/h

Meßbereich etwa 0,005 bis 14 ppm

Zulässige Temperaturen 0 bis 40°C

Standardabweichung bei 0,15 ppm: 7 %, bei 0,6 ppm: 5 %

Keine Störung durch SO₂, Chlor und nitrose Gase (im Überschuß) bleichen die Anzeigeschicht diffus, so daß die Auswertung erschwert wird.

5.7. Kohlendioxid 0,01 %/a

Reagens: Hydrazinhydrat + Redoxindikator auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag weiß — violett

Eichung in µg möglich, jedoch Begrenzung der Prüfgasmenge durch Flüchtigkeit des Hydrazins. Wird das Röhrchen während der Messung auf –10°C

Die Röhrenmethode im analytischen Laboratorium

gekühlt, so können die Prüfgasmengen auf 10 l erhöht werden. Dadurch werden CO₂-Messungen (z.B. in Sauerstoff) im 10-ppm-Bereich möglich.

Meßempfindlichkeit = 140

Günstigster Volumenfluß: 10 bis 20 l/h

Störungen der CO₂-Messung sind nur in Gegenwart von Ketonen und Aldehyden (Hydrazon-Bildung!) beobachtet worden. Diese Dämpfe müssen gegebenenfalls vor der CO₂-Messung in einem vorgeschalteten Kohleröhren adsorbiert werden.

5.8. Phosphorwasserstoff 0,1/a

Reagens: Goldchlorid auf SiO₂-Gel

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag gelb — blauviolett

Eichung in µg möglich (0,15 µg bis 5,5 µg)

Meßempfindlichkeit = 10000

Die Prüfgasmengen sollen zwischen 0,1 und 10 l liegen.

Günstigster Volumenfluß: 10—30 l/h

Zulässige Meßtemperaturen: 0 bis 50°C

Meßbereich etwa 0,01 bis 40 ppm

Standardabweichung bei 1,5 ppm: 7 %, bei 0,3 ppm: 13 %

H₂S wird in einer Vorschicht zurückgehalten. Störung durch AsH₃ und SbH₃. Außer in Luft liegen Meßerfahrungen in Acetylen und Vinylchlorid als Trägergas vor.

5.9. Ammoniak 5/a

Reagens: Säure-Basen-Indikator auf Polystyrol

Reaktionstyp B, Gruppe 1

Farbumschlag: orange — graublau

Eichung in µg möglich (3,5 µg bis 50 µg)

Meßempfindlichkeit = 800

Die Prüfgasmengen sollen zwischen 0,1 und 10 l liegen, der Volumenfluß zwischen 20 und 40 l/h

Meßbereich von 0,5 bis 700 ppm

Zulässiger Temperaturbereich 10 bis 50°C

Standardabweichung bei 50 ppm: 7 %

Störungen durch andere basische und saure Gase.

Literatur

1. *Großkopf, K.*: Versuch zu einer systematischen Beschreibung von Prüfröhren-Reaktionen. Chem. Ztg. 87, 270 (1963).
2. *Kusnetz, H. L., B. E. Saltzman, and M. E. Lanier*: Calibration and Evaluation of Gas Detecting Tubes. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 21, 361 (1960).
3. *Saltzman, B. E.*: Basic Theory of Gas Indicator Tube Calibration. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 23, 112 (1962).
4. *Kinosian, J. R., and B. R. Hubbard*: Nitrogen Dioxide Indicator. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 19, 453 (1958).

K. Großkopf

5. Tabelle: Gase und Dämpfe. Physikalische und toxikologische Daten, Konzentrationsbestimmung mit Dräger-Röhrchen. 2. Ausgabe 1965, Drägerwerk/Lübeck.
6. — Dräger-Hefte Nr. 255, 35 (1964).
7. — 46. Folge der Mitteilungen zum Dräger-Gasspürgerät (Febr. 1961).
8. *Kitagawa, T.*: The Rapid Measurement of Toxic Gases and Vapours. Presented on the 13th International Congress on Occupational Health. New York (July 1960), zitiert nach: Proceedings of the Third International Conference on Alcohol and Road Traffic Brit. Med. Ass. Publication, London 1963.
9. *Littlefield, J. B., W. P. Yant, and L. B. Berger*: A Detector for Quantitative Estimation of Low Concentrations of Hydrogen Sulfide. US Bureau of Mines R. J. 3276 (1935).
10. *Dittmar, P., u. G. Strese*: Die Eignung von Prüfröhrchen zum Nachweis gesundheitsschädlicher Stoffe in der Luft (I Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchen). Arbeitsschutz, Heft 8, 173 (1959).
11. *Heuschkel, G.*: Die analytische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd nebeneinander mit Hilfe von Prüfröhrchen. Erdöl u. Kohle 14, 467 (1961).
12. *Deckert, W.*: Ein einfacher Test zur Feststellung des Fäulnisgrades von Rohfischware. Chem. Ztg. Chem. App. 85, 221 (1961).
13. *Leichnitz, K.* Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Kokereigas. Das Gas- und Wasserfach, 106, (Gas) 43 (1965).
14. *Hoover, C. R., u. A. B. Lamb*: US Pat. 1 321 062 (1919).
15. *Shepherd, M.*: Analytic. Chem. 19, 77 (1947).
16. *Main-Smith, J. D.*: 1941 Royal Aircraft Establishment Report CH 324.
17. Dräger DAS 1081692 (1958).
18. *Silverman, L., and G. R. Gardner*: Potassium Pallado Sulfito Method for Carbon Monoxide Detection. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 26, 97 (1965).
19. *Thoenes, H. W.*: Bericht über die Entwicklung eines Gerätes zur einfachen, reproduzierbaren Bestimmung des Kohlenoxydgehalts in den Auspuffgasen von Otto-Motoren. Wissenschaftl. Mitteilg. d. Drägerwerks Nr. 28 (1962).
20. *Chinn, H. J., E. R. Pawel, and R. F. Redmond*: J. Lab. Clin. Med. 46, 905 (1955).
21. *Sachs, V., u. G. Drögemeier*: Chromometrische Kohlenoxydbestimmungen in faulem Blut. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 51, 627 (1961).
22. — Eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung des Kohlenoxydgehalts im Blut. Dräger-Hefte Nr. 235 (Okt. 58/März 59).
23. *Vignoli, L., B. Cristau, J. P. Defretin et R. Vignoli*: Observations au sujet de l'emploi de tubes réactifs types Draeger pour le dépistage de l'oxyde de carbone sanguin. Arch. Mal. Prof. 21, 201 (1960).
24. *Gill, W. E.*: Determination of NO₂ and NO in Air. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 21, 87 (1960).
25. Dräger DBP 1 127 628.
26. *Sallzman, B.*: Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere. Analytic. Chem. 26, 1949 (1954).
27. *Kobayashi, Y.*: J. chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 61, 676 (1958).
28. *Patterson, G. D., and M. G. Mellon*: Determination of Sulfur Dioxide by Color Changing Gels. Analytic. Chem. 24, 1586 (1952).
29. *Mc. Connaughey, P. W.*: Brit. Pat. 793727 (1958).

30. *Hybl, C.*, u. *J. Jantula*: zitiert nach *A. P. Hobbs* Analytic. Chem. 36, 130 R (1964).
31. *Damidow, A. V.*, u. *L. A. Mokhov*: Hygienia i. Sanitarija 22, 64 (1957).
32. *Kobayashi, Y.*: J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 61, 679 (1958) (ref. nach Chem. Zbl. 59—5246).
33. *Grosskopf, K.*: Technische Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten durch chromometrische Gasanalyse. Angew. Chem. 63, 306 (1961).
34. *Lewin, L.*: Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929, 111.
35. *Peregud, E. A.*, and *E. M. Stepanenko*: J. analyt. Chem. (Russ.) 15, 96 (1960), (ref. nach Z. Analyt. Chem. 189, 298 (1962)).
36. *Grosskopf, K.*: Neue Prüfröhrchen. Dräger-Hefte Nr. 255, 21 (1964).
37. Dräger DBP 1007525 (1955).
38. *Kiff, P. R.*, and *B. R. Partridge*: A self-sampling Indicator Tube für Carbon Dioxide. Talanta 8, 747 (1961).
39. *Grosskopf, K.*: Neue Prüfröhrchen. Dräger-Hefte Nr. 252, 16 (1963).
40. *Kobayashi, Y.*: J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 61, 676 (1958) (ref. nach Chem. Zbl. 59—5246).
41. *Stanford, E. C.*: US Pat. 3068073 (1962).
42. *Nelson, J. P.*, and *A. J. Milun*: Rapid Determination of Phosphine in Air, Anal. Chem. 29, 1665 (1957).
43. *Kitagawa, T.*, u. *T. Ogawa*: (zitiert nach *Nelson* und *Milun*), J. Electrochem. Soc. Japan 19, 258 (1951).
44. *Strache, F.*: Die Bestimmung von Phosphorwasserstoff-Restmengen in begastem Getreide. Dtsch. Lebensmittel-Rundschau 56, 173 (1960).
45. *Williams, D. D.*: US Pat. 3025142 (1959).

(Eingegangen am 27. September 1965)