

Anwendung des ultraroten Spektrums in der chemischen Industrie

Von K. F. LUFT, Ludwigshafen a. Rh. Mitteilung aus dem Physikalisch-technischen Laboratorium der Betriebskontrolle Oppau der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Der vorliegende Aufsatz soll einen Überblick über den Stand der Anwendung des ultraroten Spektrums in der chemischen Industrie geben. Es werden die beiden Entwicklungsrichtungen dargestellt, die durch die Namen Registriermesograph und Ultrarotabsorptionsschreiber gekennzeichnet sind. Es sei jedoch betont, daß diese Übersicht keineswegs Vollständigkeit erstrebt, sondern die bei uns entwickelten Verfahren und Erfahrungen in den Vordergrund der Betrachtung stellt und andere, vorwiegend im Ausland durchgeführte Arbeiten nur soweit erwähnt, wie es zur Ergänzung und Abrundung notwendig erscheint.

Einige Grundbegriffe und allgemeinere Anwendungen

Über das ultrarote Spektrum und seine Anwendung unterrichtet das Buch von Schäfer u. Matossi¹⁾, bzw. die Ergänzung hierzu von Czerny u. Röder²⁾. Der Zusammenhang zwischen Schwingungsspektrum, insbesondere Ramanspektrum, und Molekülbau findet eine ausführliche Darstellung in dem Werk von Kohlrausch³⁾. Da an dieser Stelle auf die Grundlagen nicht näher eingegangen werden kann, sei zur näheren Unterrichtung auf diese zusammenfassenden Darstellungen verwiesen. Es sei hier lediglich einleitend ein kurzer Überblick über die wesentlichen Anwendungen gegeben, welche die Ultrarot-Spektren bisher erfahren haben.

Das ultrarote Spektrum eines Stoffes kommt bekanntlich durch die Wechselwirkung von Wärmestrahlung mit den innermolekularen Schwingungen und Rotationen der Moleküle zu stande. Die Deutung der Spektren führt daher zu wertvollen Aufschlüssen über den Bau der Moleküle und über die Kräfte, welche die einzelnen Atome miteinander verbinden. Man unterscheidet zwischen den reinen Rotationsspektren, die sich bis ins langwellige Ultrarot erstrecken, und den Rotations-Schwingungsspektren, die durch Überlagerung von Rotations- und Schwingungsbewegungen zustande kommen. Die Mehrzahl der Rotationsschwingungsbanden liegt im Gebiet 1—20 μ . Zur Auflösung der Rotationsstruktur sind, besonders bei Molekülen mit größerem Trägheitsmoment, Gitterspektralapparate notwendig. Durch die Untersuchung der Rotationsstruktur ist es z. B. möglich, Aussagen über die Trägheitsmomente, Kernspin und über die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den Normalschwingungen des Moleküls zu machen. Bei Flüssigkeiten und festen Körpern läßt sich ermitteln, ob freie oder gehemmte Rotation vorliegt. Für die meisten Fragestellungen ist jedoch eine Auflösung der Rotationsstruktur nicht erforderlich, sondern es genügt die Aufnahme der Spektren mit einem Prismenapparat, der in der Regel nur die Enveloppe der Rotations-Schwingungsbanden wiedergibt. Die Spektren sind ein wertvolles Hilfsmittel zur Ermittlung von Molekülstrukturen, wobei allerdings die vollständige Deutung der Spektren erst bei verhältnismäßig einfachen Molekülen gelungen ist. Bei den mehratomigen organischen Molekülen lassen sich jedoch durch Analogieschlüsse und vereinfachende Betrachtungen sowie durch Versuche am Modell wertvolle Aussagen machen. Erleichtert wird dies durch die Tatsache, daß gewisse Atomgruppen weitgehend unabhängig voneinander schwingen. Tabelle 1 gibt einige dieser Gruppenschwingungen wieder. Als weitere wichtige Anwendung der Schwingungsspektren sei die Behandlung von Fragen der Isomerie und Tautomerie erwähnt. Auch für die Erforschung von zwischenmolekularen Kräften hat das Ultrarot-Spektrum Bedeutung erlangt. So ist in den letzten Jahren eine große Zahl von Arbeiten über das Problem der Assoziation und der Wasserstoffbrücken-Bindung erschienen. Auch feinere Einflüsse des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle lassen sich noch gut feststellen. Der Vergleich der verschiedenen Aggregatzustände, die Untersuchung von Reaktionen, insbesondere auch von Polymerisationsvorgängen und die Möglichkeit der Erfassung von zwischenmolekularen Zuständen eröffnen weitere wertvolle Wege zur Erforschung der Konstitution.

Von besonderer Bedeutung, besonders in der chemischen Industrie, ist das Ultrarot-Spektrum für die quantitative und qualitative Analyse.

¹⁾ Schäfer-Matossi: Das ultrarote Spektrum, Berlin 1930.

²⁾ Czerny u. Röder, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 17, 70 (1938).

Bei uns sind die ersten Versuche zur Anwendung auf analytische Fragen bereits vor etwa 25 Jahren auf Anregung von Gmelin⁴⁾ unternommen worden, dessen nachdrücklicher Förderung es zu verdanken ist, daß die an dieser Stelle entwickelten Methoden zu einem wertvollen Hilfsmittel geworden sind.

Gruppe	Frequenz in cm ⁻¹	Wellenlänge in μ	Molekül
C — J	~ 480	~ 20,1	R, C — J
C — J	~ 490	~ 20,0	R, HC — J
C — Br	~ 510	~ 19,6	R, C — Br
C — Br	~ 530	~ 18,9	R, HC — Br
C — Cl	~ 570	~ 17,5	R, C — Cl
C — Cl	~ 610	~ 16,4	R, HC — Cl
C — C	750—1100	13,3—9,1	offene Ketten
C — C	992	10,1	H, C — CH ₂
C — C	802	12,5	Cyclohexan
C — OH	1032	9,70	H, C — OH
C — NH ₂	1037	9,64	H, C — NH ₂
C — N	1560—1660	6,42—6,02	verschiedene
C — O	1650—1800	6,06—5,56	verschiedene
N — O	~ 1640	~ 6,10	R — O — NO
C — C	1621	6,17	H, C — CH ₃
C — C	~ 1642	~ 6,09	R — HC — CH ₃
C — C	1973	5,07	HC — CH ₃
C = C	~ 2118	~ 4,72	RC — CH ₃
S — H	~ 2575	~ 3,88	R — SH
C — H	3000—3100	3,33—3,23	C — CH ₃
C — H	2700—3000	3,71—3,33	R — CH ₃
C — H	3213	3,11	H — CN
C — H	~ 3310	~ 3,02	R — C — CH ₃
N — H	~ 3335	~ 3,00	C — NH
O — H	~ 3400	~ 2,94	R — OH

Tabelle 1
Gruppenfrequenzen
Entnommen aus Kohlrausch³⁾, S. IX
(R = Alkyl = C_nH_{n+1})

Es zeichnen sich zwei Entwicklungsrichtungen ab, die durch die Namen Registriermesograph und UR-Absorptionsschreiber gekennzeichnet sind. Während der erstere die Ermittlung eines wesentlichen Teils des gesamten Ultrarot-Spektrums gestattet und in erster Linie für die Aufgabenstellung des Laboratoriums bestimmt ist, arbeitet der UR-Absorptionsschreiber ohne spektrale Zerlegung, ist infolgedessen einfacher aufgebaut und kann unmittelbar im chemischen Betrieb als selbsttätigtes Analysengerät eingesetzt werden.

Die Registriermesographen

Die Anforderungen an einen UR-Spektrographen sind in einem Industrielaboratorium naturgemäß andere als bei rein wissenschaftlichen Aufgabenstellungen, bei denen z. B. der Aufwand für die Gewinnung eines Spektrums gegenüber dem für die Deutung der experimentellen Ergebnisse notwendigen oft von untergeordneter Bedeutung ist. Im Industrielaboratorium, besonders im Hinblick auf analytische Zwecke, ist dagegen der Zeitaufwand meist ein entscheidender Gesichtspunkt für die Bewertung eines Verfahrens. Daneben spielt die Frage der Einfachheit, der praktischen Handhabung eine Rolle, da für die Bedienung der Apparate in der Regel nur angelernte Kräfte zur Verfügung stehen. Wichtig ist ferner die Unabhängigkeit von äußeren Störinflüssen, wie z. B. Erschütterungen, die oft auf einem Fabriksgelände mit seinen zahlreichen Maschinen die Durchführbarkeit von feineren physikalischen Messungen beeinträchtigen. Zur Erfüllung dieser Forderungen ist es nicht so wesentlich, ob man sich dabei eines mehr oder minder großen apparativen Aufwandes bedienen muß, da für die Frage der Wirtschaftlichkeit weniger die Anschaffungs- als die laufenden Kosten von Bedeutung sind. Diese

³⁾ K. W. P. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband 1931 bis 1937, Berlin 1938.

⁴⁾ Siehe z. B. P. Gmelin: Die Chemische Fabrik 3, 470 (1930).

Gesichtspunkte waren für die Entwicklung unseres Registrier-spektrographen mitbestimmend. Als Prismenmaterial wurde Steinsalz gewählt. Es entfaltet seine maximale Dispersion im Ge-biet von 6—15 μ , in dem auch die wesentlichen charakteristischen Schwingungsbanden zu finden sind. Außerdem lässt es sich syn-thetisch verhältnismäßig leicht in Form großer, optisch einwand-freier Einkristalle gewinnen.

Spektrograph zur Registrierung der Strahlungsintensität

Der erste lichtstarke Spektrograph wurde von *Gmelin* in Zusammenarbeit mit Steinheil, München, entwickelt, wobei eine Thermosäule als Strahlungsempfänger und ein Saitengalvanometer als Meßinstrument diente, dessen Ausschlag photographisch registriert wurde^{4).}

Diese Apparatur wurde von Lehrer⁶⁾ durch Verwendung eines Bolometers mit kleiner Einstellzeit und durch Einführung der Wechsellichtmethode in das ultrarote Spektralgebiet wesentlich verbessert. Die Handhabung wurde dadurch sehr vereinfacht, daß die Registrierkurven unmittelbar von einem handelsüblichen Tintenschreiber aufgezeichnet werden. Der Aufbau der Apparatur wird aus Bild 1 ersichtlich. Bild 2 zeigt das mit diesem Apparat aufgenommene Absorptionsspektrum von gasförmigem Ammoniak im Bereich 1—10 μ . Die obere Kurve gibt den durch den H_2O - und CO_2 -Gehalt der im Strahlengang befindlichen Luft modifizierten Verlauf der Energieverteilung des Strahlers bei mit Luft gefüllter Küvette wieder. Als Beispiel eines Emissionsspektrums ist in Bild 3 das Spektrum einer Quecksilberdampflampe

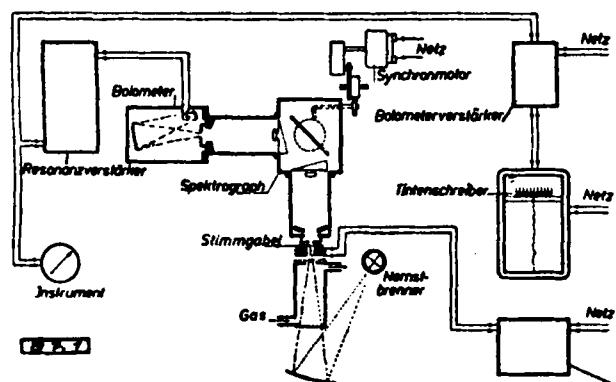


Bild 1

Schema zum Ultrarotspektrographen zur Registrierung der Strahlungsintensität

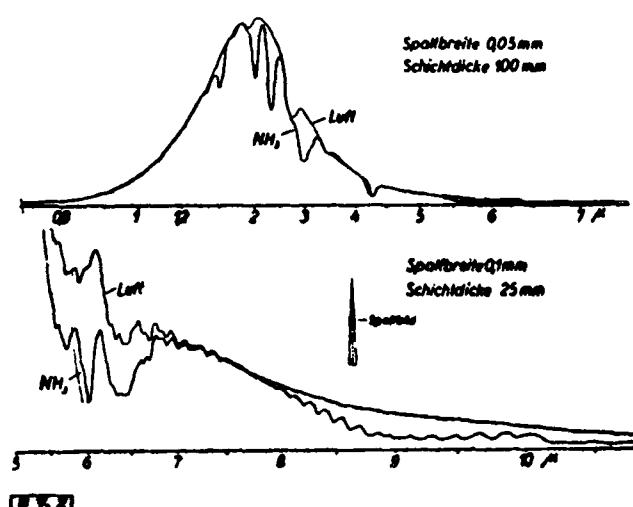


Bild 2 **Absorptionsspektrum von gasförmigem Ammoniak**

wiedergegeben. Die Registriergeschwindigkeit beträgt etwa $1\mu/\text{min}$. Mit dieser Apparatur wurden seit 1935 zahlreiche qualitative und quantitative Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. Zugleich zeigten sich Wege der Weiterentwicklung, die schließlich zu einem Ultrarot-

⁵⁾ E. Lehrer: Z. techn. Phys. 18, 393 [1937].

spektrographen mit Einrichtung zur direkten Registrierung des Absorptionsverhältnisses und mit linearer Wellenlängenteilung führten^{6).}

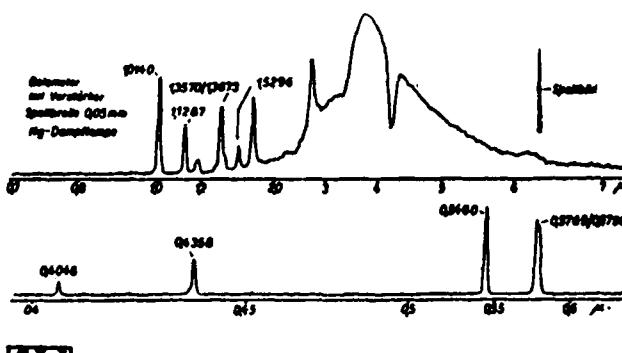


Bild 3
Emissionsspektrum einer Quecksilberlampe

Spektrograph zur Registrierung des Absorptionsverhältnisses

Bild 4 zeigt den Aufbau der gesamten Apparatur, Bild 5 denjenigen der Beleuchtungseinrichtung und die Anordnung der Absorptionsküvetten, Bild 6 die optische Anordnung und Bild 7 die Ansicht des Spektrographen. Die von einem Nernststift ausgehende Strahlung wird auf zwei verschiedenen Wegen, dem Meß-

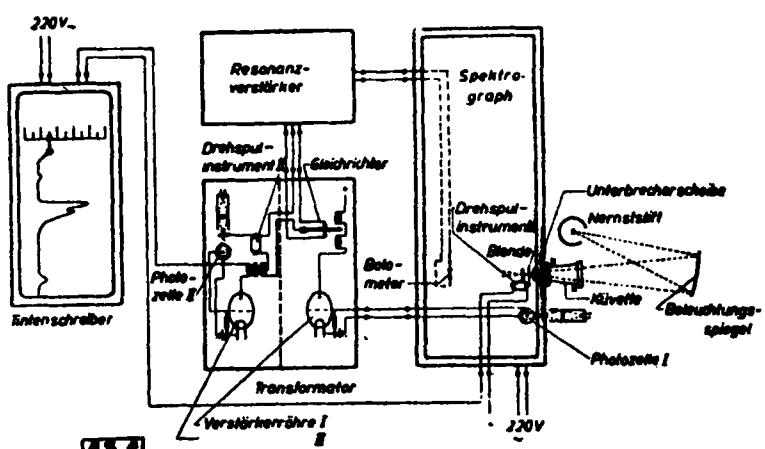


Bild 4
Schema zum Ultrarotspektrographen zur Registrierung des
Absorptionsverhältnisses

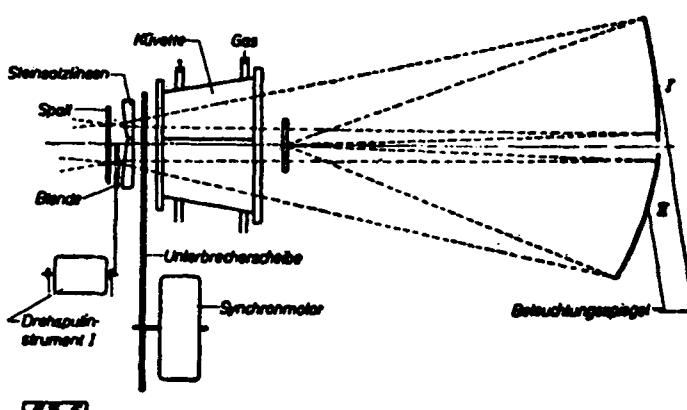


Bild 5
Beleuchtungseinrichtung zum Ultrarotspektrographen

strahlengang und dem Vergleichsstrahlengang dem Eintrittsspalte des Spektrographen zugeführt. Die Meßstrahlung beleuchtet nach Durchgang durch den zu untersuchenden Stoff die obere Hälfte des Eintrittsspaltes, die Vergleichsstrahlung nach Durchgang durch Luft oder eine Vergleichssubstanz die untere Spalthälfte.

2 E. Lehrer: Z. techn. Phys. 83, 169 [1942].

Die beiden Strahlengänge werden durch eine Unterbrecherscheibe, Bild 8, abwechselnd unterbrochen. Entsprechend wird auch das Bolometer von den durch den Spektrographen ausgesiebten Strahlungsanteilen abwechselnd beleuchtet. Sind die Intensitäten von Meß- und Vergleichsstrahlung verschieden, so erfährt das Bolometer eine mit der Unterbrechungsfrequenz wechselnde Erwärmung. Der Bolometerkreis gibt infolgedessen eine Wechselspannung ab, die mit einem auf die Unterbrechungsfrequenz abgestimmten Verstärker hoch verstärkt wird. Nach Gleichrichtung des verstärkten Wechselstromes durch einen Schwinggleichrichter, der über eine Photozelle von der Unterbrecherscheibe gesteuert wird, erfolgt eine weitere Verstärkung mit Hilfe eines Photozellenverstärkers. Der verstärkte Strom fließt schließlich durch ein Drehspulinstrument, dessen Zeiger nach Bild 9 eine Blende trägt, die eine dem Ausschlag bzw. dem Strom proportionale Abblendung des Vergleichsstrahlenganges bewirkt. Die Blende wird solange bewegt, bis praktisch Gleichheit der beiden Strahlengänge eingetreten ist und der Bolometerkreis keinen Wechselstrom mehr abgibt. Der durch das Drehspulinstrument fließende Strom wird mit Hilfe eines Tintenschreibers registriert; er ist der Ab-

sorption im Meßstrahlengang proportional. Die Vorteile dieser Nullmethode sind: unmittelbare Aufzeichnung des Absorptionsverhältnisses, weitgehende Unabhängigkeit der Messung von Strahlerintensität und Verstärkung, sowie Verminderung des Einflusses des im Strahlengang vorhandenen CO_2 - und des H_2O -Dampfes. Da sich in dem vom Spektrographen erfaßten Spektralgebiet von $1-14 \mu$ die vom Strahler in einem engen Spektralgebiet ausgesandte Energie um mehrere Zehnerpotenzen ändert, mußte durch eine selbsttätige Verstellung von Ein- und Austrittsspalt ein Ausgleich bewirkt werden. Die Spaltweite wird über einen Exzenter verstellt, der nach der Energieverteilungskurve des Strahlers gearbeitet ist, und zwar wird die Spaltweite von $0,03 \text{ mm}$ im Energiemaximum bei etwa 2μ bis 1 mm bei 12μ geändert. Auch die Prismendrehung wird mittels eines Exzentrers bewirkt, der nach der Dispersionskurve des Prismas gefeilt ist, so daß das Spektrum linear mit der Wellenlänge aufgezeichnet wird. Für die Auswertung bedeutet dies eine wesentliche Erleichterung. Die Registrierzeit beträgt für den Bereich $1-14 \mu$ etwa 30 min. Das Absorptionsverhältnis läßt sich auf etwa 1%, die Wellenlänge auf etwa $0,04 \mu$ genau bestimmen. An die Ge-

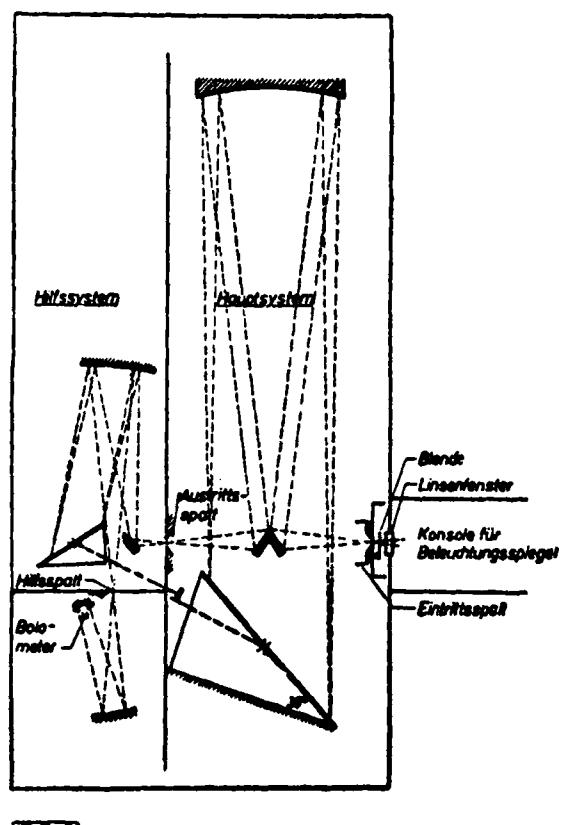


Bild 6
Ultrarot-Spiegelspektrograph mit Autokollimation

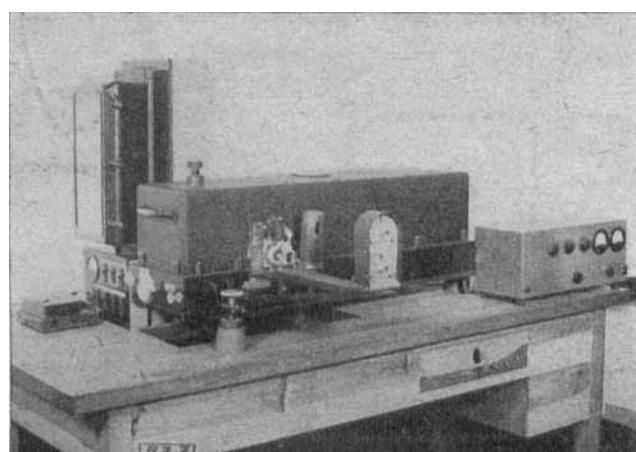


Bild 7
Ansicht des Ultrarotspektrographen

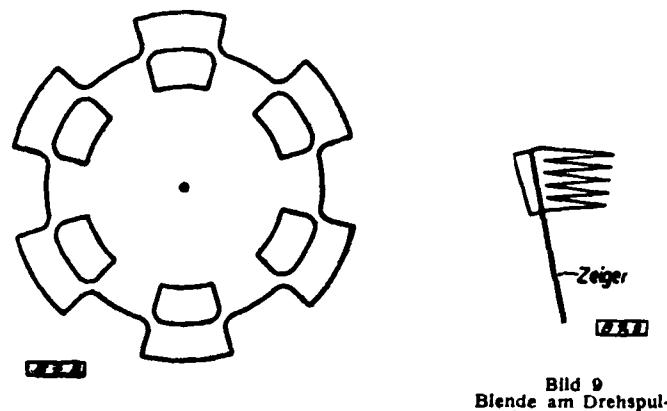


Bild 8
Unterbrecherscheibe

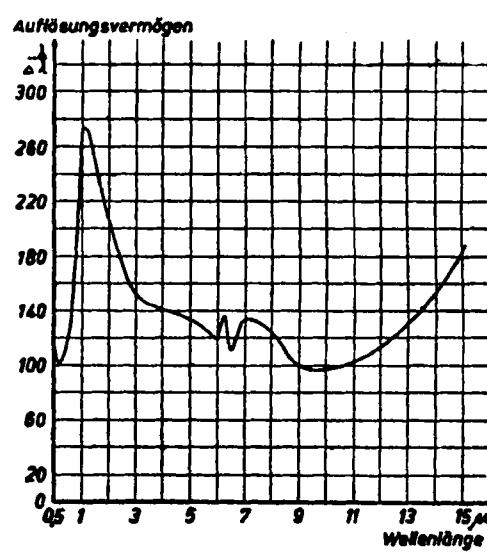


Bild 10
Auflösungsvermögen des Ultrarotspektrographen

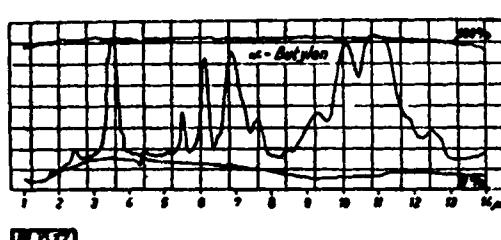


Bild 11
Absorptionsspektrum von α -Butylen
(Aufgenommen mit Kompensations-Spektrograph)

nauigkeit des Verstellmechanismus und damit an die Präzision der mechanischen Ausführung werden dabei hohe Ansprüche gestellt. Das Auflösungsvermögen ist infolge der mechanischen Spaltweitenverstellung nicht konstant, sondern zeigt den in Bild 10 wiedergegebenen Verlauf.

Das Spektrum von α -Butylen, Bild 11, veranschaulicht den Fortschritt, den die Registrierung des Absorptionsverhältnisses bedeutet. Die untere Kurve ist die Linie für 0%, die obere für 100% Absorption. Eine geringe Asymmetrie in den Strahlengängen hat zur Folge, daß diese Linien nicht, wie zu erwarten, parallel zur Abszissenachse verlaufen, sondern leicht gekrümmmt sind. Zum Vergleich ist das Spektrum von α -Butylen, aufgenommen mit der älteren Apparatur, wiedergegeben, Bild 12. In Tabelle 2 sind zum Vergleich einige wesentliche Punkte einander gegenübergestellt.

Der älteren Apparatur bleiben trotzdem gewisse Anwendungsbereiche vorbehalten, z. B. die Untersuchung von Reflexion und Emission (s. Bild 3).

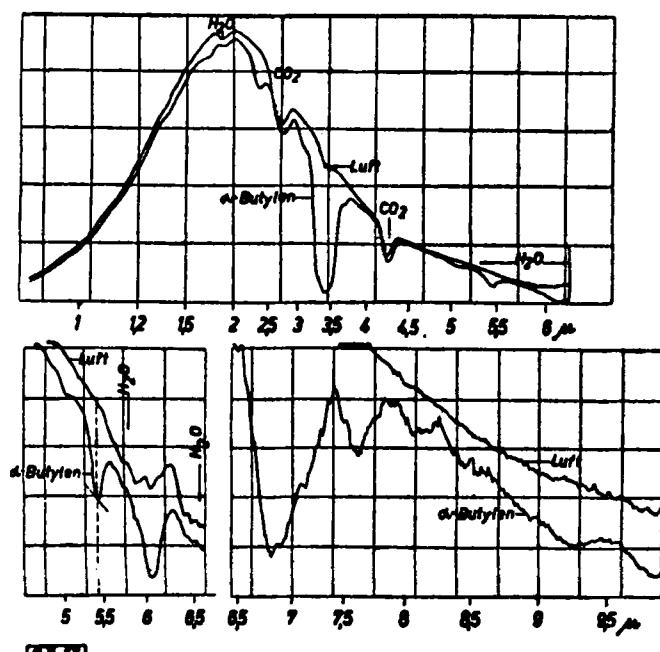


Bild 12
Absorptionspektrum von α -Butylen
(Aufgenommen mit Steinheil-Spektrograph)

Spektrograph zur Registrierung der Strahlungsintensität	Spektrograph zur Registrierung des Absorptionsverhältnisses
Der starke Abfall der Intensität zu beiden Seiten des Energiediagramms macht eine Aufteilung des Spektrogramms auf mehrere Wellenlängengebiete mit entsprechender Verstellung der Spaltweite oder Veränderung der Verstärkung notwendig.	Spektralgebiet von 1—14 μ wird in einem Zuge erfaßt.
Schwierigkeit der genauen Bestimmung des Absorptionsverhältnisses infolge starken Abfalls der Energiekurve.	Unmittelbare Aufzeichnung des Absorptionsverhältnisses. Nur kleine Korrekturen infolge nicht genau waagrechten Verlaufs von 0- und 100%-Linie notwendig.
Starker Einfluß von CO_2 - und H_2O -Dampf auf den Verlauf der Energiekurve. Änderung der Strahlerintensität oder der Verstärkerempfindlichkeit führen zu Fehlern.	Kompensationsmethode: CO_2 -u. H_2O -Dampf, sowie Änderungen der Strahlerintensität und der Verstärkung haben praktisch keinen Einfluß.
Infolge der veränderlichen Dispersion des Steinsalzes Wellenlängenmaßstab verzerrt.	Durch mechanische Entzerrung linearer Wellenlängenmaßstab.

Tabelle 2
Vergleich der beiden Registrierspektrographen

Anwendung

Der Untersuchung zugänglich sind Gase, Flüssigkeiten und feste Körper. Am einfachsten ist die Untersuchung von Gasen. Hier werden bei Atmosphärendruck Küvetten von 5, 25 und 100 mm Länge verwendet. Die erforderliche Gasmenge beträgt 50—200 cm³.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten liegt im allgemeinen die erforderliche Schichtdicke zwischen 0,01 und 0,1 mm.

Die reproduzierbare Herstellung solch geringer Schichtdicken macht gewisse Schwierigkeiten, besonders, wenn als Küvettenmaterial das verhältnismäßig weiche Steinsalz verwendet wird. Für unsere Zwecke hat sich eine Küvette gut bewährt, die einen Abstands- und Dichtungsring aus Stanniol besitzt. Durch die Dichtungsfläche sind an zwei Stellen Kanäle eingefräst, auf die zwei kleine Füllstutzen dicht angepreßt werden. Bringt man in einen dieser Stutzen einige Tropfen einer nicht viskosen Flüssigkeit, so füllt sich selbst bei Schichtdicken von wenigen Hundertstel Millimeter infolge der Kapillarität die Küvette praktisch augenblicklich. Ein Dichtungsmittel ist nicht notwendig, so daß keine Gefahr der Verunreinigung der geringen Flüssigkeitsmenge besteht. Durch Ausblasen oder Auspumpen wird die Küvette wieder entleert. Bei viskosen Flüssigkeiten wird eine zerlegbare Küvette verwendet, wobei man aber auf die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke verzichten muß. Nimmt man mit einer leeren Küvette die Nulllinie auf, so zeigen sich gut ausgeprägte Interferenzen, aus deren Verlauf man die Schichtdicke bestimmen kann.

Feste Stoffe werden als dünne Folien, als Filme auf geeigneten Trägern oder in Lösung untersucht. Als Lösungsmittel ist infolge seiner bis 12 μ geringen Absorption CCl_4 sehr geeignet. Bei der Untersuchung dünner Filme treten leicht Fehler dadurch auf, daß die Schichtdicke durch Schrumpfungseffekte nicht gleichmäßig ist. Diese Fehler lassen sich durch Verwendung eines rotierenden Trägers weitgehend beheben.

Einige Beispiele aus den drei Aggregatzuständen sollen die Anwendbarkeit der Methode erläutern.

Bei den Gasen nehmen die C_4 -Kohlenwasserstoffe eine Sonderstellung ein, da sie Ausgangsstoffe für viele wichtige Synthesen und Reaktionen sind. Bilder 13—15 zeigen die Spektren der isomeren Butane, die sich sehr gut durch die Absorptionsbanden bei 10,3 bzw. 8,5 μ unterscheiden lassen. Die Untersuchung eines n-Butan und i-Butan enthaltenden Gemisches (Kurve 3) ergibt mit Hilfe der empirisch gewonnenen Eichkurven den n-Butan-Gehalt zu 40,5%, den i-Butan-Gehalt zu 39%. Diese Werte schwanken bei wiederholten Analysen um etwa 2% Butan. Die Analyse komplizierterer Gemische wird durch die Überlagerung

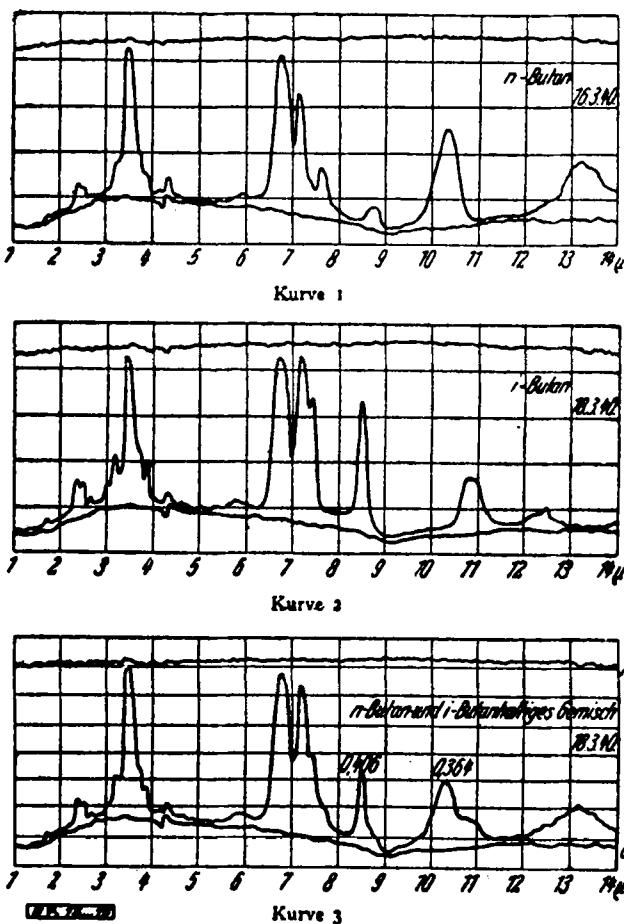


Bild 13—15
Absorptionspektrum von n-Butan (Kurve 1), i-Butan (Kurve 2), n-butani- und i-butanihaltiges Gemisch (Kurve 3)

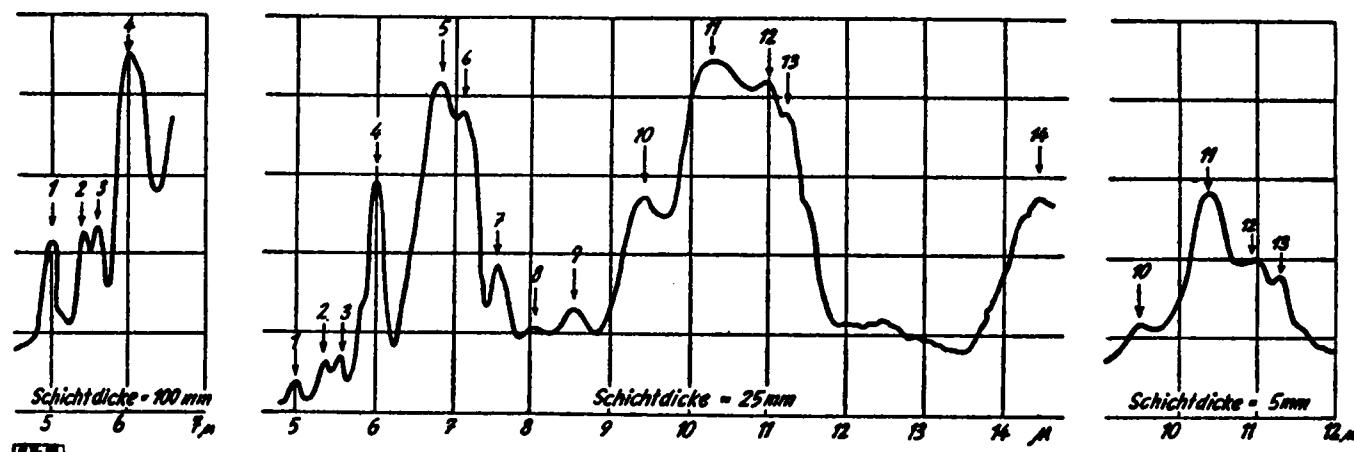


Bild 16
Analyse eines Butylenmixtures
Zusammensetzung: 20% α -Butylen (2, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12)
44% trans- β -Butylen (1, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 11)
23% cis- β -Butylen (1, 4, 5, 6, 10, 11, 14)
6% Isobutylen (3, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13)
nicht identif. Verunreinigung (9)

der Banden erschwert. Hinzu kommt noch, daß sich Eichgemische, mit denen man zur genaueren Prüfung den Absorptionsverlauf nachbilden könnte, nur schwierig herstellen lassen, da die hierzu benötigten reinen Gase im allgemeinen kaum in genügender Menge zur Verfügung stehen. Man kann daher nur die Stellen des Spektrogramms zur Auswertung heranziehen, die den einzelnen Bestandteilen eindeutig zugeordnet werden können. Man kann infolgedessen auch keine allgemein gültigen Angaben über die Maximalzahl der Bestandteile machen, da diese je nach Lage der Banden und Art des Gemisches verschieden ist. Erleichtert wird die Auswertung dadurch, daß die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes angenähert bei nicht zu hohen Extinktionen vorausgesetzt werden kann. Das Spektrogramm eines aus vier

Komponenten bestehenden Butylenmixtures zeigt Bild 16. Die Banden sind numeriert, so daß ersichtlich wird, zu welchen Kohlenwasserstoffen sie zuzuordnen sind.

Aus dem hier Gesagten wird klar, daß die UR-Analyse nicht ohne weiteres die üblichen gasanalytischen Methoden ersetzen kann. Bei der Analyse eines aus vielen Komponenten bestehenden Gemisches muß vorher eine genügend feine Aufteilung z. B. durch fraktionierte Destillation erfolgen und außerdem müssen natürlich die Spektren der in Frage kommenden Bestandteile zumindest bekannt sein, eine Forderung, über die weiter unten noch zu sprechen sein wird. Als Beispiel der Analyse eines Flüssigkeitsgemisches sei die eines Xylogemisches gewählt. Bild 17a-d zeigt die Spektren der isomeren Xylole und von Toluol. Bild 17e zeigt das Spektrum eines Xylogemisches. Die drei Xylobanden bei 13μ sind sehr schön getrennt. Da die in Frage kommenden Reinsubstanzen in genügender Reinheit und Menge zur Ver-

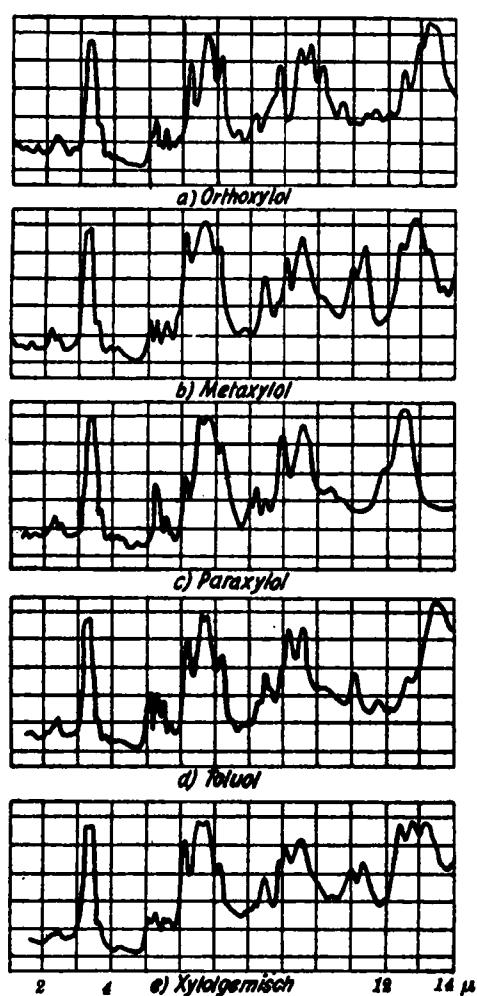


Bild 17a-e
Absorptionsspektren einiger Aromaten und eines Aromatengemisches

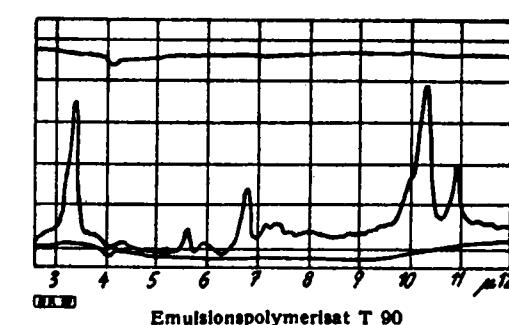
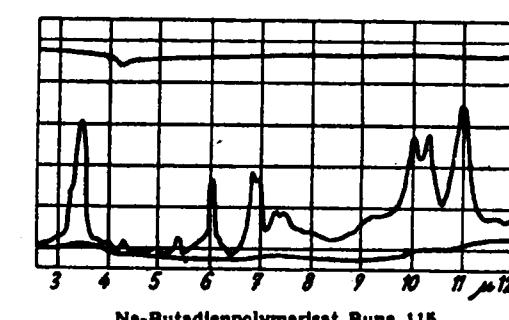
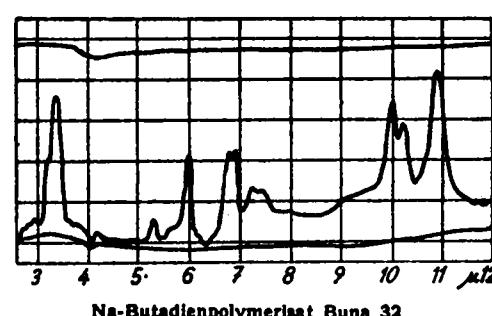


Bild 18
Absorptionsspektren verschiedener Butadienpolymerisate

fügung standen, konnte nach einer überschlägigen Abschätzung eine Nachbildung des Absorptionsverlaufs mit Hilfe von Eichgemischen versucht werden. Es zeigte sich, daß in dem Gemisch auch noch kleinere Mengen Toluol, Äthylbenzol und Monochlortoluol enthalten waren. Die Genauigkeit der Xylolestimmung beträgt etwa 2 % Xylool.

Bei den festen Stoffen, und zwar besonders bei den Kunststoffen ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten. Als Beispiel sei die Untersuchung von Butadienpolymerisaten genannt.

Bild 18 zeigt die Spektren von drei Reinbutadienpolymerisaten. Bekanntlich besitzt Butadien zwei Möglichkeiten der Polymerisation, 1,4 oder 1,2 Polymerisation. Die üblichen Butadienpolymerisate sind ein Gemisch von beiden. Es hat sich gezeigt, daß die beiden Banden bei 10 und 11 μ den 1,2 Polymerisaten zuzuordnen sind, die Bande bei 10,3 μ den 1,4 Polymerisaten. Es sind dieselben Schwingungsbanden, wie sie durch die Schwingung der Vinylgruppen beim Butadien bzw. die Schwingung der mitteilständigen Doppelbindung bei einem Olefin auftreten. Die quantitative Auswertung ergibt gute Übereinstimmung mit den auf chemischem Wege durch Titration erhaltenen Ergebnissen.

Weiterentwicklung

Die Entwicklung der UR-Spektrographen ist noch nicht abgeschlossen. Die Vorversuche für einen wesentlich leistungsfähigeren Spektrographen sind abgeschlossen, der Bau mußte jedoch aufgeschoben werden. Es möge jedoch jetzt schon einiges über die Merkmale dieses zukünftigen Apparates gesagt sein. Zur Verwendung gelangt ein wesentlich lichtstärkeres optisches System, das eigens für diesen Zweck entwickelt wurde⁹. An Stelle eines 30°-Prismas wird ein 60°-Prisma in Autokollimation verwendet, so daß in Verbindung mit einer größeren Brennweite mehr als die doppelte Dispersion erreicht wird. Das Prisma hat eine 3- bis 4-mal größere Öffnung als das bisher verwendete. Eine verbesserte Beleuchtungseinrichtung wird ebenfalls einen erheblichen Gewinn an Lichtstärke bringen und den für die Auswertung unangenehmen Gang der Nulllinie mit der Wellenlänge vermeiden. Weiterhin waren Versuche im Gange, die Empfindlichkeit des als Strahlungsempfänger verwendeten Bolometers zu steigern. Will man einen Vergleich der Leistungsfähigkeit des zukünftigen mit dem vorhandenen Spektrographen durchführen, so wird man zweckmäßig die zur Verfügung stehende Energie hinter dem Austrittsspalt des Spektrographen bei gleichem Auflösungsvermögen und gleicher Registriergeschwindigkeit vergleichen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich, daß der neue Spektrograph eine um mindestens den Faktor 30 gesteigerte Leistungsfähigkeit besitzen wird. Diesen Gewinn kann man durch geeignete Aufteilung zur gleichzeitigen Erhöhung von Meßgenauigkeit, Auflösungsvermögen und Registriergeschwindigkeit verwenden, wobei die Beziehung gilt:

$$g \cdot A^2 \cdot \sqrt{\rho} = \text{const.}$$

mit

- g = Meßgenauigkeit
- A = Auflösungsvermögen
- ρ = Registriergeschwindigkeit.

Unser Ziel ist die Schaffung eines möglichst leistungsfähigen, bequem zu handhabenden Standardspektrographen für das ultrarote Spektralgebiet, so wie es, wenn der Vergleich erlaubt ist, der Q 24 der Firma Zeiss für die Spektralanalyse im UV geworden ist. Dazu gehört auch die Schaffung eines Katalogs von Normalspektren der Reinsubstanzen. Um die Notwendigkeit dieser Entwicklung einzusehen, muß man sich einmal die augenblickliche Lage der UR-Spektroskopie vergegenwärtigen. Eine besondere Schwierigkeit liegt darin begründet, daß man in einem Gebiet arbeitet, wo die von den Spektrographen gerade noch auflösbarer kleinste Wellenlängendifferenz von derselben Größenordnung ist wie die Breite der Banden selbst. Hinzu kommt, daß die Banden, besonders bei den Gasen, eine Feinstruktur besitzen, die um so deutlicher in Erscheinung tritt, je größer das Auflösungsvermögen ist. Die gemessenen Intensitätswerte der Banden hängen infolge-

⁹ Ein Hinweis auf ähnliche Arbeiten findet sich bei H. W. Thompson, Nature 163, 211 [1944] u. J. Chem. Soc. 190 [1944].

¹⁰ DRP. 737161.

dessen sehr stark vom Auflösungsvermögen ab. Wenn man nun bedenkt, wie außerordentlich mannigfaltig die experimentellen Möglichkeiten beim Bau eines UR-Spektrographen sind, so dürfte die Behauptung nicht übertrieben sein, daß es keine zwei von verschiedenen Autoren veröffentlichte UR-Spektrogramme ein und desselben Stoffes gibt, die, was Lage, Form und Intensitätsverhältnisse der Banden anlangt, identisch sind, daß im Gegentheil sogar meist sehr große Unterschiede festzustellen sind. Bilder 19 bis 21 veranschaulichen diese Tatsache am Beispiel des Spek-

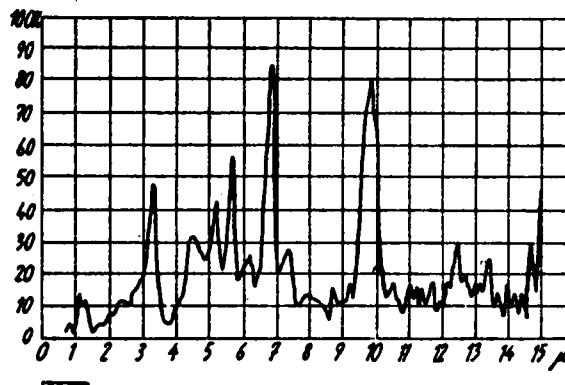


Bild 19
Nach R. B. Barnes u. Brattain. J. Chem. Phys. 3, 447 [1935]

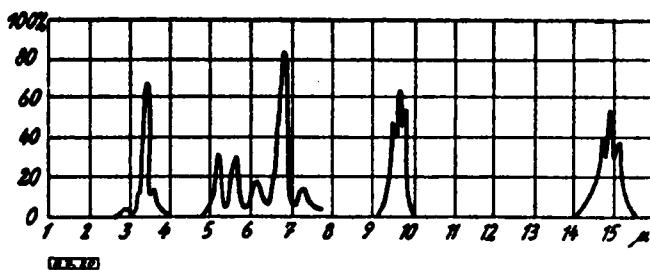


Bild 20
Nach F. Kettering u. Sleator. Physics 8, 46 [1933]

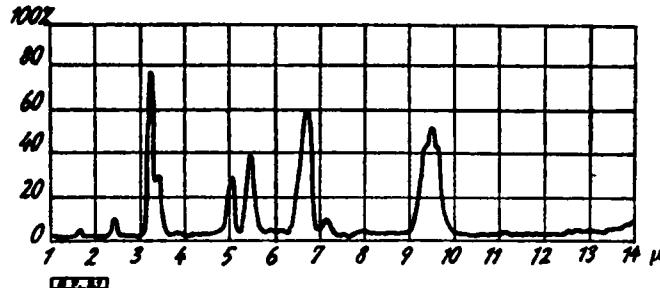


Bild 21
Gemeessen mit unserem Registrierspektrographen

Bild 19 bis 21
Absorptionsspektren von Benzoldampf

trums von Benzoldampf. Es war daher bisher notwendig, daß jeder, der sich mit UR-Spektroskopie, besonders mit quantitativen Fragen beschäftigte, sich erst die apparteignigen Spektren der in Frage kommenden Stoffe als Grundlage schaffen mußte. Will man aber eine gemeinsame Sprache sprechen, so müssen die obigen Ziele erreicht werden. Wir glauben sogar, daß mit der Schaffung eines Standardspektrographen in Verbindung mit einem Spektrenkatalog die allgemeinere Anwendung der UR-Spektroskopie auf analytische Fragen überhaupt erst in weiterem Umfang ermöglicht wird.

Wir halten es für zweckmäßig, uns in diesem Zusammenhang mit der Frage auseinanderzusetzen, die sicher von manchem Leser dieses Aufsatzes gestellt werden wird, ob sich dieser Aufwand überhaupt lohnt, da ja für die Lösung vieler Aufgaben die Raman-Spektroskopie zur Verfügung steht.

Vergleich mit Ramanspektroskopie Konstitutionsforschung

Es steht fest, daß auf dem Gebiet der Konstitutionsforschung aus verschiedenen Gründen die Ramanspektroskopie weitgehend die Führung übernommen hat, und die Mehrzahl aller neueren

Arbeiten, bei denen die Klärung von Konstitutionsfragen im Vordergrund steht, sich der Ramanospektroskopie bedienen. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß sich die Ramanospektroskopie in einfacher Weise nur auf die Untersuchung von Flüssigkeiten anwenden läßt, während die Untersuchung von Gasen und festen Stoffen Schwierigkeiten bereitet. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, liefert aber gerade die Spektroskopie der Hochpolymeren wertvolle Ergebnisse. Auf diesem Gebiet ist jedoch die Ramanospektroskopie vor allem durch das Auftreten von Fluoreszenz und die Gefahr einer Zerstörung des Moleküls durch die intensivere Belichtung behindert.

Die Ramanospektren sind infolge des Fehlens von Oberschwingungen einfacher und daher leichter deutbar. Da man gleichzeitig alle Grundschwingungen, auch die längstwelligen erhält, die im UR-Spektrum zumeist der Beobachtung nicht zugänglich sind, ist das Ramanospektrum auch vollständiger. Hinzu kommt, daß der apparative Aufwand für die Aufnahme von Ramanospektren verhältnismäßig gering ist, die notwendigen Spektralapparate und Lichtquellen in großer Vollkommenheit von verschiedenen Firmen hergestellt werden und auch vom Nichtphysiker gut zu handhaben sind. Viele Erfahrungen und Hilfsmittel können ohne weiteres von der gewöhnlichen Spektroskopie übernommen werden. Die photographische Platte ist ein bequemes Hilfsmittel. Auf dem Gebiet der UR-Spektroskopie hat man dagegen die auffällige Tatsache, daß, obwohl von einigen Firmen UR-Spektralapparate auf den Markt gebracht werden, in den meisten Arbeiten eine selbstgebaute Apparatur verwendet wird. Dies hat seinen Grund vor allem darin, daß zur Lösung eines gestellten Problems eine gute Anpassung der Meßanordnung an die gestellte Aufgabe notwendig ist. So entfalten z. B. die verschiedenen Prismenmaterialien, wie Glas, Quarz, Flußspat, Lithiumfluorid, Steinsalz, Sylvin usw. in verschiedenen Gebieten ihre maximale Dispersion.

Die durch die spektrale Zerlegung notwendige Messung kleinsten Strahlungsenergien hat außerdem zu den verschiedensten Meßanordnungen geführt: Bolometer oder Thermoelemente in Verbindung mit hochempfindlichen Galvanometern oder Verstärkung mit Hilfe von Thermorelais, Verstärkern usw., Hinzunahme von Hilfseinrichtungen zur selbsttätigen Registrierung, d. h. es ergibt sich eine Fülle von experimentellen Möglichkeiten, so daß die Beschäftigung mit diesem Arbeitsgebiet bisher wohl dem Physiker vorbehalten blieb.

Diese Verschiedenheit der experimentellen Voraussetzungen darf jedoch nicht zu der Auffassung führen, daß die UR-Methoden zu kompliziert und damit einer allgemeineren praktischen Anwendung nicht zugänglich seien. Dies ist im wesentlichen eine Frage des Entwicklungsstandes. Wenn ein an sich verwickelter physikalischer Vorgang durch die Bedienung einiger Schalter in Gang gebracht werden kann, spielt letzten Endes die Zahl der zum Aufbau verwendeten Bauelemente eine nur untergeordnete Rolle. Man darf den für die praktische Anwendung, besonders im Industrielaboratorium notwendigen Arbeitsaufwand nicht mit der einmalig zu leistenden Entwicklungsarbeit verwechseln. Die kauflichen UR-Spektrographen haben allerdings den erforderlichen Entwicklungsstand noch nicht erreicht.

Bei der Erforschung zwischenmolekularer Kräfte liegen die Verhältnisse für die UR-Spektroskopie günstiger. Hierbei handelt es sich nicht um die Erfassung eines vollständigen Absorptionspektrums, sondern vorwiegend um die Messung von Intensitätsänderungen und Wellenlängenverschiebungen einzelner Banden. Hier ist die direkte Intensitätsmessung dem Umweg über die photographische Platte ohne weiteres überlegen, besonders wenn, wie es von Mecke und seinen Mitarbeitern⁹) geschieht und bei der Untersuchung der Assoziation ohne weiteres möglich ist, das bei etwa 1 μ gelegene Gebiet der 2. CH- und OH-Oberschwingung benutzt wird, so daß die Strahlung photoelektrisch gemessen werden kann. Die von Mecke angegebene Genauigkeit der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten kann natürlich bei Zwischenenschaltung einer photographischen Platte nicht erreicht werden. Der weitaus größte Teil dieser vorwiegend in USA durchgeführten Arbeiten verwendet daher das UR-Spektrum.

Analyse

Will man die Leistungsfähigkeit der beiden Methoden bei analytischen Fragen vergleichen, so muß man sich über die Gesichtspunkte klar werden, nach denen ein solcher Vergleich zu erfolgen

⁹ R. Mecke u. J. Kreuzer. Z. phys. Chem. Abt. B 49, 309 [1941].

hat. Solche Gesichtspunkte sind: Zeitaufwand, Genauigkeit, maximale Zahl der im Gemisch zu bestimmenden Komponenten, Veränderung der Probe durch die Bestrahlung, Substanzbedarf.

Als Zeitaufwand ist die Zeit zu berücksichtigen, die zur Vorbereitung der Probe, zur Aufnahme, zur Herstellung von Eichaufnahmen und zur Auswertung notwendig ist. Obwohl es gelungen ist, den Zeitbedarf für die Gewinnung eines Ramanospektrums durch die Verwendung lichtstarker Spektralapparate und leistungsfähiger Lampen wesentlich herabzudrücken, dürfte dennoch die UR-Spektroskopie unter Berücksichtigung der neueren Registriermethoden überlegen sein. Die für die Aufnahme eines Ramanospektrums notwendigen Vorarbeiten zur Befreiung der Proben von der Fluoreszenz fallen weg. Das Spektrum ist unmittelbar intensitätsmäßig ausgewertet, so daß nur eine mittels eines Registrierphotometers photometrierte Ramanaufnahme damit vergleichbar ist. Die Entwicklung der UR-Methoden ist noch nicht abgeschlossen. Es ist jedoch mit Sicherheit anzunehmen, daß der Zeitbedarf für die Gewinnung eines UR-Spektrums im Wellenlängenbereich 1—15 μ mit genügendem Auflösungsvermögen und einem Fehler in der Bestimmung des Absorptionsverhältnisses von weniger als 1 % auf wenige Minuten herabgedrückt werden kann. Dieser geringe Zeitaufwand wirkt sich besonders bei der quantitativen Analyse aus, da zur Gewinnung von Eichkurven eine Reihe von Eichaufnahmen mit Eichgemischen gemacht werden muß.

Auch hinsichtlich der Genauigkeit der Intensitätsbestimmung dürften die neueren UR-Methoden der Ramananalyse überlegen sein, da — wie bereits erwähnt — die durch die bekannten Eigenschaften der photographischen Platte gegebene Genauigkeitsgrenze wegfällt.

Als besonderer Vorteil der UR-Analyse ist auch die Tatsache anzusehen, daß sie bei einer gegebenen absorbierenden Schichtdicke absolute Intensitäten liefert, während die Ramananalyse nur relative Angaben zuläßt. Anders ausgedrückt heißt das: Analysiert man ein Gemisch mit Hilfe des UR-Spektrums und enthält dieses Gemisch eine Komponente, deren Absorptionsbanden sehr viel schwächer ausgeprägt sind als die der übrigen, so daß sie sich der unmittelbaren Beobachtung entziehen, so erkennt man doch das Vorhandensein einer solchen Komponente daran, daß die Bandenintensitäten der übrigen Bestandteile zu klein ausfallen und ihre Summe sich nicht auf Hundert ergänzt. Bei der Ramananalyse dagegen werden nur Intensitätsverhältnisse gemessen, so daß eine Komponente mit positiv nicht nachweisbarem Streuspektrum sich der Feststellung entzieht. Solche Fälle können z. B. bei Aromaten-Aliphatengemischen auftreten. Bei der quantitativen Analyse wird man im allgemeinen einer um so geringeren Anzahl von Eichaufnahmen bedürfen, je besser der Verlauf der Eichkurven durch ein einfaches mathematisches Gesetz angenähert werden kann. Wie bereits erwähnt wurde, kann bei der UR-Analyse weitgehend das Beersche Gesetz verwendet werden. Wesentlich dabei ist, daß keine starken Intensitätsanomalien durch zwischenmolekulare Beeinflussungen auftreten. Solche Einwirkungen, wie z. B. Assoziationseffekte, beschränken sich im UR im wesentlichen nur auf bestimmte Banden und sind infolgedessen leicht zu übersehen. Bei den Ramanospektren sind die Verhältnisse unübersichtlicher, da durch das Vorhandensein verhältnismäßig geringer Verunreinigungen die Intensitätsverhältnisse eines Spektrums außerordentlich stark beeinflußt werden. Die Möglichkeit derartiger Effekte bedeutet natürlich einen erheblichen Unsicherheitsfaktor für die Analyse.

Was die Maximalzahl der im Gemisch zu bestimmenden Bestandteile anbelangt, so lassen sich dafür weder für die UR noch für die Ramananalyse allgemein gültige Zahlen angeben. Wir haben bisher Gemische bis zu 6 Komponenten analysiert. Goubeau gibt als Maximalzahl für die Ramananalyse 10 an. Infolge der geringeren Überlagerung der Linien bei den Ramanospektren dürfte die Ramananalyse hinsichtlich der Maximalzahl klar überlegen sein.

Der Substanzbedarf ist bei der UR-Analyse erheblich geringer. Da für Flüssigkeiten, wenn man von dem Gebiet der CH-Oberschwingungen absieht, Schichtdicken von einigen hundertstel bis einigen zehntel mm in Frage kommen, genügen wenige Tropfen der Substanz, während für die Ramananalyse im allge-

meinen einige cm^3 notwendig sind. Diese außerordentlich geringe Dicke der absorbierenden Schichten verursacht natürlich, wie schon oben erwähnt, andererseits experimentelle Schwierigkeiten. Die Gefahr der Zerstörung der Moleküle durch die Energie des eingestrahlten Lichtes ist bei der Ramananalyse naturgemäß erheblich größer als im UR. Die bei der Ramananalyse zur Beseitigung der Fluoreszenz notwendige, sorgfältige Reinigung der Substanzen ist im UR nicht notwendig.

Zusammenfassend läßt sich über den Vergleich Raman-UR-Analyse bemerken, daß jede der beiden Methoden ihre besonderen Vorteile hat, so daß es nicht angebracht erscheint, einer Methode den ausschließlichen Vorrang zu geben. Im besonderen dürfte die UR-Analyse in quantitativer, die Ramananalyse in qualitativer Hinsicht überlegen sein. So hat sich bei analytischen Arbeiten, die gemeinsam mit den Herren Dr. Thaler und Dr. Fromherz durchgeführt wurden, gezeigt, daß sich die beiden Methoden in wertvoller Weise ergänzen. Bei der Identifizierung unbekannter Bestandteile kommt dabei der Ramananalyse die große Zahl der bereits untersuchten Stoffe zustatten, während im UR nicht nur die Zahl der untersuchten Stoffe ganz erheblich kleiner ist, sondern auch die Vergleichbarkeit der Spektren aus den bereits erwähnten Gründen nur schwer, besonders in quantitativer Hinsicht möglich ist.

Ultrarotabsorptionsschreiber

Mit dem außerordentlichen Umfang, den die Verarbeitung großer Gasmengen der verschiedensten Zusammensetzung in der chemischen Großindustrie in neuerer Zeit angenommen hat, ist auch die Bedeutung der selbsttätig arbeitenden Analysengeräte gestiegen. Bei einfach zusammengesetzten Gasgemischen genügt oft die Messung einer nicht spezifischen Eigenschaft, wie z. B. der Dichte oder der Wärmeleitfähigkeit für die eindeutige Bestimmung der Zusammensetzung. Bei komplizierteren Gemischen muß man jedoch für die Analyse physikalische oder chemische Eigenschaften heranziehen, welche den zu bestimmenden Bestandteil von den übrigen unterscheiden. Da außer den Edelgasen und den zwei-atomigen elementaren Gasen alle Gase ein charakteristisches UR-Spektrum besitzen, liegt es nahe, dieses hierfür zu verwenden. Als Betriebsgerät kommt wegen des viel zu großen apparativen Aufwandes die spektroskopische Methode nicht in Frage. Eine einfache integrale Absorptionsmessung, wie sie früher von uns verwendet wurde¹⁰⁾, ist nicht selektiv, so daß sie bei mehreren ultrarot absorbierenden Bestandteilen versagt. Man hat versucht, die erforderliche Selektivität durch Verwendung geeigneter Filter zu erreichen, wobei auch Gase als Filter vorgeschlagen wurden, oder statt fester Körper die glühenden Gase selbst als Strahler zu verwenden¹¹⁾. Keiner dieser Versuche hat jedoch eine über den Rahmen einer speziellen Anwendung hinausgehende allgemeinere Bedeutung erlangt.

Im Jahre 1937/38 wurde vom Verf. gemeinsam mit E. Lehrer ein Gerät entwickelt¹²⁾, für das sich inzwischen der Name Uras (Abkürzung für Ultrarotabsorptionsschreiber) eingeführt hat. Dieses Gerät, das in erster Linie für die technische Gasanalyse im chemischen Großbetrieb bestimmt ist, arbeitet ohne spektrale Zerlegung und gestattet dennoch eine weitgehend spezifische Messung ultrarotabsorbierender Gase. Man kann im Hinblick auf die umfangreiche Anwendung, die das Gerät trotz der verhältnismäßig kurzen Zeitspanne seit der Einführung in die chemische Industrie gefunden hat, wohl sagen, daß erst mit ihm die Ultrarotabsorption der Gase der registrierenden Gasanalyse dienstbar gemacht wurde.

Prinzip des Verfahrens

Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man die Verminderung der Strahlung durch das zu bestimmende Gas nicht mittels eines Bolometers oder einer Thermosäule mißt, sondern ein abgeschlossenes Volumen dieses Gases selbst als Empfänger für die Strahlung verwendet und die selektive Erwärmung dieses Gasvolumens in geeigneter Weise mißt.

Den prinzipiellen Aufbau unserer Anordnung zeigt Bild 22: Zwei Strahler, die elektrisch hintereinandergeschaltet sind, wer-

den auf Rotglut erhitzt. Der eine Strahler schickt Wärmestrahlung durch die Analysenkammer, die das zu untersuchende Gasgemisch enthält, in die dahinterliegende Meßkammer, der andere durch die in der Regel mit Luft gefüllte Vergleichskammer in die zweite Meßkammer. Beide Strahlengänge werden durch ein Blendenrad periodisch mit gleicher Phase unterbrochen. Dadurch wird die nicht selektive und träge Erwärmung der Kammerwände ausgeschaltet und nur die Gaserwärmung gemessen. Die Meßkammern, die das im Gemisch nachzuweisende Gas enthalten, sind durch einen Membrankondensator voneinander getrennt, der auf die Druckdifferenz zwischen den beiden Kammern anspricht. Die Strahlung, die durch die Analysenkammer fällt, wird entsprechend dem Gehalt an absorbierendem Gas geschwächt. Die periodische Erwärmung des Gasinhalts und damit die Druckerhöhung in der dahinterliegenden Meßkammer ist daher geringer als in der anderen Meßkammer. Die infolgedessen entstehende periodische Differenzdruckschwankung erzeugt am Membrankondensator Kapazitätsänderungen, die in Spannungsschwankungen umgesetzt werden. Diese Spannungsschwankungen werden verstärkt, gleich-

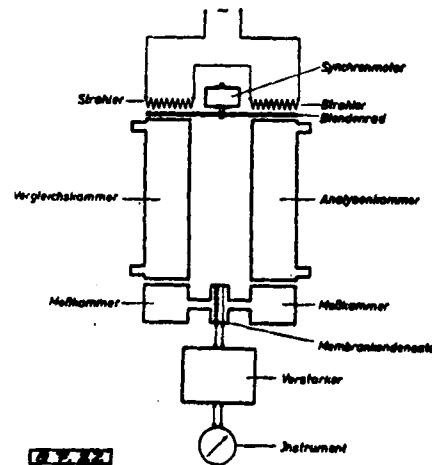


Bild 22
Schematischer Aufbau des Ultrarotabsorptionsschreibers

gerichtet und einem Meßinstrument zugeführt. Sind die Meßkammern beispielsweise mit CO gefüllt, so läßt sich die Empfindlichkeit ohne Schwierigkeit so einstellen, daß ein Gehalt von 0,05% CO in einer 300 mm langen Analysenkammer Endausschlag an einem handelsüblichen Punktschreiber von 5 mV Meßbereich ergibt. Die diesem Ausschlag entsprechende Temperaturdifferenz in den Meßkammern ist $5 \cdot 10^{-4}$ °C, die maximale Durchbiegung der Membran nur $4 \cdot 10^{-6}$ mm und die zugehörige Kapazitätsänderung 0,016 pF. Trotz der Kleinheit dieser Effekte ist die Anzeige stabil, da nur die Wechselimpulse zur Messung gelangen und statische Temperaturdifferenzen keinen Einfluß haben.

Der Einfluß der übrigen noch im Untersuchungsgemisch vorhandenen Gase auf die Anzeige ist um so geringer, je weniger sich die Absorptionsbanden überschneiden. Sind die Meßkammern beispielsweise mit CO gefüllt, so ist das Ausschlagsverhältnis bei gleichen Konzentrationen CO_2 und CO in der Analysenkammer $A_{\text{CO}_2} : A_{\text{CO}} \sim 2 \cdot 10^{-4}$. Man kann daher selbst geringe CO-Spuren in verhältnismäßig CO_2 -reichen Gasgemischen messen, ohne daß eine merkliche Beeinflussung eintritt, obwohl der Absorptionseffekt von CO_2 an sich sehr viel größer ist. Die Selektivität ist also recht weitgehend. Schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Der ähnliche Bau hat auch eine ähnliche Lage der Banden zur Folge, so daß starke Überschneidungen eintreten. Man kann jedoch die Selektivität erheblich verbessern, indem man in den Strahlengang Absorptionsrohre schaltet, sog. Filterkammern, die mit den die Analyse störenden Gasen gefüllt sind.

Praktische Ausführung des Gerätes

Die schematische Darstellung soll noch durch einige Angaben über die praktische Ausführung des Gerätes ergänzt werden. Die Strahler sind kleine Wendeln aus Chromnickeldraht, die in Reflektoren aus poliertem Hydronium eingebaut sind. Der Heizstrom wird mit Hilfe einer Eisenwiderstandslampe konstant ge-

¹⁰⁾ z. B. Chemie-Ingenieur, Bd. II, Teil 4, S. 124.

¹¹⁾ z. B. DRP. 437823, 465899, 501514, 517112, 402562.

¹²⁾ DRP. 730478 v. 9. 3. 1938.

halten. Da die Heizleistung je Strahler nur rund 7 W beträgt, ist keine Wasserkühlung erforderlich. Das Blendenrad wird von einem AEG-Langsamläufer mit 375 U/min angetrieben. Analysen- und Vergleichsrohr sind durch Kathodenzerstäubung innen vergoldete Glasrohre, die mit Glimmer- oder Steinsalzfenstern abgeschlossen sind. Die beiden Strahlengänge werden mit einer kippbaren Blende abgeglichen und so der Nullpunkt der Messung eingestellt. Die Meßkammern des Membrankondensators sind mit Steinsalzfenstern abgeschlossen. Die Folie des Membrankondensators liegt an einer Gleichspannung von 50 bis 100 V, während die hochisoliert angebrachte Gegenplatte an das Gitter der ersten Röhre eines dreistufigen Widerstandsverstärkers geführt ist. Zwei Drehknöpfe dienen zur Grob- und Feineinstellung der Empfindlichkeit, und zwar wird die an den Membrankondensator gelegte Gleichspannung geändert. Sämtliche Teile sind zum Schutz gegen äußere Einflüsse in zusammengeflanschte Gußkästen mit Gummidichtung eingebaut.

Betriebssicherheit und Genauigkeit

Die Genauigkeit der Analyse ist im allgemeinen für die Anforderung des technischen Betriebs völlig ausreichend. Bei wöchentlicher Eichung mit Hilfe von in kleine Stahlflaschen abgepreßten Eichgemischen sind die Nullpunktsverschiebungen und die Empfindlichkeitsänderungen im Mittel kleiner als 1 bis 2 % des Skalenendwertes. Bei der Spurenanalyse wird dabei auf die Kompensation des Druck- und Temperatureinflusses auf die Ultrarotabsorption verzichtet. Bei höheren Konzentrationen werden die Dichteänderungen mit Hilfe eines druck- und temperaturabhängigen Widerstands kompensiert. Diese Kompensation ist besonders dann notwendig, wenn es sich um die Messung von Konzentrationen in einem relativ kleinen Konzentrationsbereich handelt, z. B. 80 bis 100 %. Bild 23 zeigt die Registrierkurve der CO-

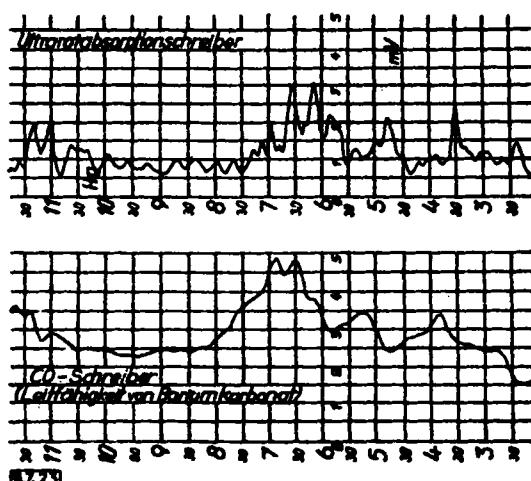


Bild 23
CO-Analyse. Registrierstreifen

Analyse eines technischen Gasgemisches mit dem Meßbereich 0 bis 0,1 %. Da die Anzeigegeschwindigkeit, abgesehen von der durch das Registrierinstrument bedingten Verzögerung, nur von der Gaserneuerung in der Analysenkammer abhängt, lassen sich bei richtiger Dimensionierung der Probenahme auch sehr schnelle Schwankungen verfolgen. Zum Vergleich ist die Registrierkurve desselben Gases mit einem CO-Schreiber aufgenommen, der auf dem Prinzip der Messung der Leitfähigkeit einer Bariumkarbonat-aufschämmung nach Durchleitung des zu CO₂ oxydierten CO beruht. Man erkennt deutlich die erhebliche Trägheit der Anzeige.

Trotz des ununterbrochenen Betriebs, dem die Apparate unterworfen sind, ist die Zahl der Störungen verhältnismäßig gering. Zahlreiche Apparate sind länger als ein Jahr im Betrieb, bevor irgendeine Maßnahme, wie Ersatz einer Röhre, eines Gleichrichters oder Elektrolytblocks, notwendig wird. Dabei soll nicht unerwähnt bleiben, daß der Meßverstärker infolge der durch die Kriegsverhältnisse bedingten Schwierigkeiten noch nicht seinen zweckmäßigsten Aufbau erhalten konnte.

Einige Anwendungsbeispiele

Wie schon oben erwähnt, hat das neue Gerät bereits vielseitige Anwendung gefunden. An dieser Stelle sollen nur einige wenige Beispiele ein Bild von den Anwendungsmöglichkeiten geben. An erster Stelle ist die CO-Bestimmung in den verschiedensten technischen Gasgemischen zu nennen. CO wirkt bekanntlich bei vielen chemischen Prozessen als Kontaktgift und anderseits ist CO das Ausgangsprodukt für wichtige Synthesen. Die Meßbereiche der bisher gebauten CO-Schreiber umfassen die Konzentrationsbereiche zwischen 0 bis 0,05 % und 0 bis 100 %. Die entsprechenden Längen der Analysenkammern liegen zwischen 300 und 1 mm.

Die zunehmende Verwendung CO-haltiger Gase unter hohem Druck bedingt auch eine zuverlässige Raumluftüberwachung. Das Gerät hat sich als selbsttägiges Überwachungsgerät gut bewährt. Gegenüber allen anderen Analysengeräten, bei denen chemische Reaktionen Verwendung finden, hat es den Vorteil einer höheren Anzeigegeschwindigkeit, Empfindlichkeit und Selektivität. Es spricht z. B. nur auf CO und nicht auf andere brennbare Gase wie H₂, CH₄ usw. an, die ebenfalls in der Raumluft vorhanden sein können und die z. B. bei den auf Freiwerden von Reaktionswärme (z. B. Verbrennungswärme) beruhenden Apparaten oft zu Fehlalarmen führen.

Als Beispiel für die Anwendung des Gerätes zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen sei die Bestimmung von C₃H₆ in einem verhältnismäßig komplizierten KW-Gemisch angeführt, Tabelle 3.

Meßbereich 0 — 10 % Filterkammerlänge 100 mm Analysenkammerlänge 5 mm		
Filterkammer gefüllt mit: { 50% C ₃ H ₆ 30% CH ₄ 20% C ₂ H ₆		
Gaszusammensetzung	Querempfindlichkeit	Störeffekt
C ₃ H ₆ = 15,7 %	0,004	0,006
CH ₄ = 10,7 %	0,009	0,009
C ₂ H ₆ = 2,9 %	0,04	0,012
C ₂ H ₂ = 2,3 %	0,07	0,016
höhere ges. KW = 1,7 %	0,07	0,012
C ₂ H ₅ = 1,0 %	0,8	
C ₃ H ₈ = 0,18 %	nicht gemessen (~1)	0,055
Rest = H ₂ , N ₂ , CO	~0	

Tabelle 3
Äthylenbestimmung in einem KW-Gemisch

Propylen und Butylen werden praktisch mitgemessen. Dagegen verursacht die Summe aller anderen, im Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffe, die etwa das Dreifache der maximalen C₃H₆-Konzentration beträgt, eine Mehranzeige von 5,5 %, bezogen auf den Skalenendwert. Da die Konzentrationen dieser Kohlenwasserstoffe nur um einen gewissen Mittelwert schwanken, ist diese Mehranzeige praktisch als konstant anzusehen und kann bei Kenntnis der ungefähren Gaszusammensetzung und Querempfindlichkeiten in Rechnung gesetzt oder eingeeicht werden.

Schließlich sei noch die auch biologisch interessante Verwendung des Ultrarotabsorptionsschreibers zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Raumluft erwähnt. Die Empfindlichkeit läßt sich soweit steigern, daß Änderungen des CO₂-Gehaltes der Größenordnung 10—4 % ohne weiteres nachweisbar sind. Über die Anwendung zur Untersuchung von Assimilations- und Atmungsvorgängen wird von anderer Seite berichtet werden. Solche Untersuchungen unter Verwendung der Ultrarotabsorption sind zwar bereits durchgeführt worden¹⁷), jedoch wird die Anwendung des Ultrarotabsorptionsschreibers allein schon durch die selbsttägige Aufzeichnung mittels Punkt- oder Linien-schreibers gegenüber der in den angegebenen Arbeiten verwendeten Galvanometerablesung, besonders bei längeren Meßreihen, Vorteile bringen. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit der neuen Analysenmethode zu zeigen.

¹⁷ z. B. E. D. McAlister: Smithson. Misc. Coll. 96, 1 [1937].

Mehrach-Ultrarotabsorptionsschreiber

Prinzip des Verfahrens

Der nächstliegende Weg zu einem Mehrach-Ultrarotabsorptionsschreiber, d. h. zu einem Gerät, das die Bestimmung mehrerer Bestandteile eines Gasgemisches gestattet, ist dadurch gegeben, daß man die mit dem zu bestimmenden Gas gefüllten Empfängerkammern der Reihe nach durch die mit den anderen Gasen gefüllten Kammern ersetzt. Eine derartige Maßnahme ist jedoch konstruktiv nicht einfach durchzuführen. Hinzu kommt, daß die Auswechselung der Empfängerkammern allein nicht zur Lösung einer allgemeineren Analysenaufgabe ausreicht, da man mit verschiedenen Meßbereichen bei den einzelnen Bestandteilen rechnen muß, so daß auch eine Auswechselung der Analysen- und Vergleichskammern, und bei Kohlenwasserstoffen unter Umständen auch die der Filterkammern notwendig wird. Man kann jedoch auf die schwierige Auswechselung des Empfängers verzichten, wenn man folgenden Kunstgriff anwendet: Man füllt die Empfängerkammern mit einem Gemisch der Gase, die man in dem zu analysierenden Gasgemisch bestimmen will. Damit jedoch immer nur ein Gas zur Messung gelangt, wird die Wirkung der anderen Gase dadurch ausgeschaltet, daß man in den Strahlengang Filterkammern schaltet, die ein Gemisch dieser Gase enthalten. Wählt man die Schichtdicke dieser Filtergemische groß genug, so wird praktisch die gesamte Strahlung innerhalb der Absorptionsbanden dieser Gase absorbiert, so daß ihr Vorhandensein in dem zu analysierenden Gasgemisch praktisch keinen Einfluß mehr hat. Durch entsprechende Vertauschung läßt sich auf diese Weise jedes der Gase zur Messung bringen.

Praktische Ausführung des Gerätes

Den schematischen Aufbau eines Dreifach-Ultrarotabsorptionsschreibers zeigt Bild 24. Sechs Filterkammern 11, sowie drei am unteren Ende der Filterkammern angebrachte Analysenkam-

des Instrumentes nur in der Meßstellung erfolgen kann. Die Anordnung der übrigen Bauelemente, wie Antriebsmotor 1 mit Blendenrad 3, Strahler 2 und Membrankondensator 21 ist genau so wie beim gewöhnlichen Gerät. Zwei innen vergoldete Glasrohre 5 überbrücken zur Vermeidung von Strahlungsverlusten den Abstand zwischen Strahler und Filterkammern. Bild 25 zeigt eine Ansicht des Apparates.

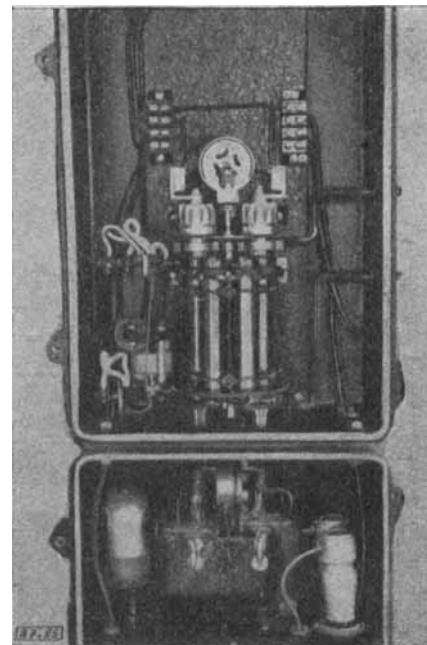


Bild 25
Ansicht des Mehrfach-Ultrarotabsorptionsschreibers

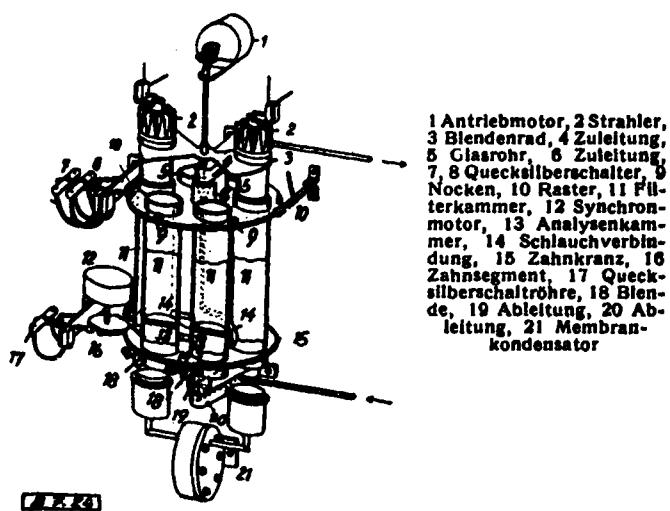


Bild 24
Schematischer Aufbau des Mehrfach-Ultrarotabsorptionsschreibers

mern 13 sind um eine gemeinsame Achse drehbar angeordnet. Die Analysenkammern sind mittels Schlauchverbindungen 14 hintereinandergeschaltet. Die Zu- und Ableitung des zu analysierenden Gasgemisches geschieht über die als Schlitze ausgebildeten Lager 4 u. 6 bzw. 19 u. 20. Für die Einstellung des Nullpunktes sind an den Enden der Analysenkammern verschlebbbare Blenden 18 angebracht. Der Synchronmotor 12 bewirkt über das Zahnssegment 16 und den Zahnkranz 15 die Fortschaltung der Kammern. Eine Umdrehung der Motorachse hat eine Drehung von 60°, d. h. die Einschaltung eines neuen Kammerpaares in den Strahlengang zur Folge. Zwei Rasten 10 sorgen für die genaue Einrichtung der Kammern in den Strahlengang. Die Dauer eines Umlaufs beträgt 3 Minuten und damit die Verweilzeit eines Kammerpaares in seiner Meßstellung 15 Minuten. In dieser Zeit stellt sich der Zeiger des Schreibgerätes auf seinen Endwert ein. Der Fallbügel wird mit Hilfe der Quecksilberschaltröhre 17 am Ende der Verweilzeit betätigt. Zwei Quecksilberschalter 7 und 8, die mittels der Nocken betätigt werden, bewirken, daß die Anzeige

Einige Anwendungsbeispiele

Die Anwendung des Mehrfachgerätes ist vorläufig auf Meßbereiche über 1% beschränkt, da das Verhältnis Filterkammerlänge zu Analysenkammerlänge zur Erreichung einer genügenden Selektivität möglichst größer als 10 sein muß. Die Filterkammern haben bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel eine Länge von 160 mm, so daß für die Analysenkammer eine maximale Länge von etwa 10 mm in Frage kommt. Will man z. B. in Leuchtgas den CO-, CH₄- und CO₂-Gehalt messen, so ergeben sich die aus Tabelle 4 ersichtlichen Werte für die Meßbereiche und Analysen-

1) Leuchtgas

	Analysen-Kammerlänge	Meßbereich	Ausschlagserhöhung in % des Endwertes für CO = 15% CO ₂ = 3% CH ₄ = 30%		
CO	10 mm	0—15%	—	0,6%	6,0%
CO ₂	5 mm	0—3%	1,2%	—	2,0%
CH ₄	3 mm	0—30%	1,0%	0,6%	—

2) Kohlenwasserstoff-Gemisch

	Analysen-Kammerlänge	Meßbereich	Ausschlagserhöhung in % des Endwertes für C ₂ H ₆ = 10% C ₂ H ₄ = 50% C ₂ H ₂ = 15%		
C ₂ H ₆	10 mm	0—10%	—	25,0%	1,6%
C ₂ H ₄	5 mm	0—50%	4,2%	—	1,6%
C ₂ H ₂	3 mm	0—15%	1,0%	8,0%	—

Tabelle 4
Anwendungsbeispiele für Mehrfachgasanalyse
mit dem Mehrfach-Ultrarotabsorptionsschreiber

kammerlängen. In den drei letzten Spalten der Tabelle ist die maximale Ausschlagserhöhung eingetragen, die sich durch die unvollkommene Filterung ergibt; sie beträgt bei der CO-Messung 6%, wenn sich die CH₄-Konzentration von 0—30% ändert. Tatsächlich schwankt aber die CH₄-Konzentration nur innerhalb gewisser Grenzen, so daß sich die Möglichkeit der Einstellung durch den Mittelwert des CH₄-Gehaltes bedingten Ausschlagserhöhung und damit eine erhebliche Verringerung des Fehlers ergibt. Das gleiche gilt für das nächste Beispiel eines KW-Gemisches. Man sieht jedoch, daß es notwendig ist, die Anwendungs-

möglichkeit des Mehrfachgerätes in jedem Falle erst zu prüfen und durch entsprechende Vorversuche sicherzustellen.

Obwohl im allgemeinen die Messung eines Bestandteiles in einem Gasgemisch mittels registrierender Gasanalyse für die Überwachung eines chemischen Prozesses ausreichen wird, so wird doch für manche Probleme die Mehrfachanalyse eine wertvolle Erweiterung des Prinzips sein.

Kurzer Hinweis auf Arbeiten des Auslandes¹⁴⁾

Die industrielle und wissenschaftliche Anwendung des UR-Spektrums hat im Ausland, besonders in den Ver. Staaten von Amerika, einen erheblichen Umfang angenommen. Wie aus einer zusammenfassenden Arbeit von *Randall*¹⁵⁾ hervorgeht, bestehen in verschiedenen Industriezweigen, wie z. B. in der Mineralöl- und Kunststoffindustrie, gut eingerichtete Ultrarotlaboratorien. In einer Reihe von Arbeiten werden leistungsfähige UR-Registrierspektrographen beschrieben¹⁶⁾. Auch dort lassen sich die gleichen Entwicklungstendenzen in Richtung auf unmittelbare Registrierung des Absorptionsverhältnisses, Erfassung eines möglichst großen Spektralbereichs in kurzer Zeit usw. feststellen. Begünstigt wird diese Entwicklung ohne Zweifel durch den außerordentlichen Erfolg des *Hardyschen* registrierenden Spektralphotometers für das sichtbare Spektralgebiet. Durch die Züchtung großer, fehlerfreier Einkristalle wird der Bau von sehr lichtstarken Spektrographen hoher Auflösung ermöglicht. So berichten z. B. *McAlister*, *Matheson* und *Sweeney*¹⁸⁾ über die Verwendung eines Prismas aus künstlichem Steinsalz, mit dem in der Littrow-Aufstellung eine äquivalente Basislänge von 30 cm und die Ausnutzung des durch die Basislänge gegebenen theoretischen Auflösungsvermögens erreicht wird. Als Anwendungsbeispiele werden in den Arbeiten genannt: Identifizierung von unbekannten Substanzen, Nachweis und Identifizierung von Verunreinigungen, quantitative Analyse und Nachweis von Zwischenzuständen bei Reaktionen.

Das gleiche Meßprinzip der Gasanalyse ohne spektrale Zerlegung verwendet, unabhängig von uns, *A. H. Pfund*¹⁹⁾, wobei er allerdings zusätzlich die Verwendung eines Selektivstrahlers vorsieht. Obwohl er auf die Möglichkeit der akustischen Messung der Erwärmung des Empfängervolumens mittels periodisch unterbrochener Strahlung hinweist, ist er offenbar bei der praktischen Ausführung einen anderen Weg gegangen. Er mißt die Erwärmung des Gasvolumens mittels Thermosäule und Galvanometer,

wobei er die Thermosäule vor der unmittelbaren Einwirkung der Strahlung schützt. Diese statische Messung einer kleinen Temperaturerhöhung mit Hilfe eines hochempfindlichen Galvanometers weist darauf hin, daß *Pfund* seine Methode nicht zu einem technischen Gerät entwickelt hat. In einer weiteren Arbeit²⁰⁾ wird die Anwendung der Methode auf die CO_2 -Bestimmung bei der Gärung von Traubenzucker und der Atmung eines Froschmuskels beschrieben.

Auf die sehr zahlreichen Arbeiten des Auslandes, die sich über den in dem vorliegenden Referat gesteckten Rahmen hinaus mit UR-Fragen beschäftigen, kann selbstverständlich nicht näher eingegangen werden. Es zeigt sich jedenfalls sehr deutlich, daß im Ausland, besonders in den Ver. Staaten von Amerika, eine verhältnismäßig große Zahl von Physikern auf dem UR-Gebiet tätig ist und infolgedessen dieses Gebiet, sowohl was Apparateentwicklung wie Anwendung betrifft, eine starke Förderung erfährt.

Nicht zuletzt aus diesem Grunde hoffen wir, daß der vorliegende Beitrag seinen Zweck erfüllen wird, die Ultrarotmethoden einem größeren Kreis deutscher Chemiker näherzubringen, da sicher nur durch die verständnisvolle Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Physiker auf einem solchen Arbeitsgebiet alle zukünftigen Möglichkeiten, die sich insbesondere der praktischen Anwendung bieten, ausgeschöpft werden können.

Zusammenfassung

Nach einem einleitenden Überblick über die Grundlagen und allgemeinere Anwendungen des ultraroten Spektrums werden die beiden Registrierspektrographen der Betriebskontrolle Oppau beschrieben.

Unter Anwendung einer Wechsellichtmethode werden die Registrierkurven mit einem Tintenschreiber aufgezeichnet, und zwar dient der eine ältere Apparat zur Registrierung des spektralen Verlaufs der Strahlungsintensität, während der andere unmittelbar die Registrierung des Absorptionsverhältnisses gestattet. Eine Reihe von Anwendungsbeispielen erläutern die Brauchbarkeit der Methode für die drei Aggregatzustände. Die Vorversuche für den Bau eines noch wesentlich leistungsfähigeren Spektrographen sind abgeschlossen. Ein Vergleich mit der Ramanspektroskopie gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit und eine Abgrenzung des Anwendungsbereichs der beiden Methoden.

Während die Registrierspektrographen im wesentlichen für die Aufgaben des Laboratoriums bestimmt sind, wurde der ohne spektrale Zerlegung arbeitende Ultrarotabsorptionsschreiber der Betriebskontrolle in erster Linie für die registrierende Gasanalyse des chemischen Betriebs entwickelt. Er hat auf diesem Gebiet in wenigen Jahren eine erhebliche Bedeutung erlangt. Das Meßprinzip wurde in Richtung auf die Mehrfachgasanalyse erweitert.

Ein Überblick über entsprechende Arbeiten des Auslandes unterstreicht die Notwendigkeit der geplanten Weiterentwicklung.

Eintrag. 8. Oktober 1946 [B 7].

¹⁴⁾ *A. H. Pfund, C. L. Gemmill: Bull. Johns Hopkins Hos. 67, 61 [1940].*

Flexolith ein neues Filtermedium für die keramische Industrie

Flexolith¹⁾, vorwiegend aus Plexigum hergestellt, doch können auch Iganil, Igelit, Luvikan, Polystyrol, Superpolyamid usw. als Ausgangsstoffe dienen. Die Platten haben eine Stärke von 2–5 mm, sind aber weder so flexibel noch so steinartig, wie man nach dem Namen vermuten könnte. Da sie Baumwolltücher ersetzen sollen, hat sich ihr Einbau danach zu richten. In Frage kommen im wesentlichen nur runde Platten von 500 und 800 mm Durchmesser. Wegen der geringen Festigkeiten sind Unterlagen erforderlich; sehr gut bewährt hat sich eine Stützplatte, ebenfalls aus Kunststoff, die durchlocht ist, um ein rasches Abließen des Filterwassers zu bewirken. Andernfalls staute sich im Filtermedium und fördert dadurch eine frühzeitige Verschlickung der tuchseitigen Poren. Günstig ist die sog. Doppelporosität der Platten, die dadurch zustande kommt, daß sich beim Berühren des Ausgangsmaterials mit dem bekeisten Stempel der Matrize eine dünne Schicht bildet, deren Körner besonders dicht verschweißt sind, so daß ein allzu rasches Eindringen feinster fester Partikel in die Poren und deren Verstopfung verhindert wird; das

darunter liegende Material ist lockerer gefügt. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist infolgedessen 2–3mal so groß wie bei Baumwolltüchern; jegliches Waschen entfällt und der Entwässerungsgrad ist um 5–10 % größer als bei Filtertüchern. Große Schwierigkeiten bereitete bei der Entwicklung der Filter das Ankleben der Filterkuchen nach etwa 300 Pressungen; ihre stückweise Entfernung führte häufig zur Zerstörung der Flexolithplatten. Am besten läßt man diese Arbeit von Leuten ausführen, die noch nicht an die Handhabung von Filtertüchern gewöhnt sind. Verwendet man die erwähnte gelochte Stützplatte von 3 mm Dicke, so kommt man mit Filterplatten von 2 mm Stärke aus, das ganze System wird verkittet, wodurch die Steifigkeit des Mediums vergrößert und die Lebensdauer verlängert wird. Insgesamt sind die Verbesserungen so bedeutend, daß auch der Umbau großer Pressen von 800 mm Durchmesser möglich ist. Selbst nach 1400 Pressungen läßt sich der Kuchen noch gut ablösen und das schließlich durch Bruch unbrauchbar gewordene Material für die Herstellung neuer Platten wieder verwenden.

Rd. [U 107]

¹⁾ *V. Schlegel, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 21, 150 [1944].*