

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XV.*)

Die Anwendung der Spektrographie bei der spezifischen Analyse und dem Nachweis von Dämpfen und Schwebstoffen.

(Eingeg. 7. Juni 1932.)

Von Prof. Dr. FRITZ WIRTH und Dr. E. GOLDSTEIN, Institut für Gasanalyse der Technischen Hochschule Berlin.

Der Spektrograph und das Interferometer finden immer mehr Eingang in das Laboratorium des Analytikers. Das Interferometer liefert keine spezifischen Werte, es kann also bei völlig unbekannten Systemen nur in bestimmten Fällen Verwendung finden. Der Spektrograph hat dagegen ein weitaus größeres Anwendungsgebiet gefunden, vorausgesetzt, daß er mit einer Quarzoptik ausgerüstet ist. Allerdings ist die Handhabung des Interferometers von einer bestechenden Einfachheit, während das Arbeiten mit dem Quarzspektrographen immerhin einige Erfahrung erfordert.

Dem Analytiker bieten sich bei der Feststellung und Bestimmung optisch geeigneter Gase, Dämpfe, Nebel und Stäube in der Luft bzw. in Gasgemischen nach dem spektrographischen Verfahren zwei Wege, ein direkter und ein indirekter.

Bei dem direkten Verfahren wird die Luft, die auf das Vorhandensein des Dampfes geprüft werden soll, in einer geeigneten Röhre mit Quarzfenstern direkt auf eine Absorption und auf die Lage der Absorption (gewöhnlich im Ultraviolett) geprüft.

Bei dem indirekten Verfahren werden die Dämpfe bzw. die Schwebstoffe durch Anwendung eines Kondensationsverfahrens (Tiefkühlung) oder eines Waschverfahrens mit einem optisch geeigneten Lösungsmittel, z. B. Hexan, Wasser oder Alkohol, bzw. eines Adsorptionsverfahrens (entsprechend vorbehandelte aktive Kohle) aus der Luft entfernt, wobei man eine gemessene Menge Luft verarbeitet. Man nimmt dann mit der Lösung bzw. einem Extrakt die Aufnahmen vor.

Das indirekte Verfahren erfaßt noch geringere Konzentrationen als das direkte, es hat seine Grenzen an dem Dampfdruck des zu erfassenden Stoffes bei der Kondensations- bzw. Adsorptionstemperatur bzw. an der Auswahl des Lösungsmittels, das optisch nicht stören darf und den Stoff vollkommen aus der Luft entfernen muß, sowie an dem Extinktionswert des Stoffes. Für Schwebstoffe (Salz- und Metallnebel) kommt nur das indirekte Verfahren in Betracht.

Bei der Erfassung anorganischer Stoffe, wie z. B. Metallnebel und dergl., wird man in vielen Fällen der Emissionsspektrographie den Vorzug geben. Man kann z. B. die auf einem Filter abgeschiedenen Metallnebel lösen und die Lösung dann der Elektrolyse unterwerfen. Man wählt dabei als Anode Platin, als Kathode einen Metalldraht, der bis auf eine kleine Stelle, auf die bei der Ausführung der Emissionsanalyse der kondensierte Funke überspringt, z. B. mit Wachs isoliert ist. Man macht mit dem gleichen Eichdraht, der nicht der Elektrolyse unterworfen wurde, Vergleichsaufnahmen. Natürlich darf der Draht keine Metalle enthalten, die man später nachweisen will. Dann fertigt man eine Reihe von Funkenaufnahmen mit dem Versuchsdraht an und sieht nach, ob diese Aufnahmen Linien enthalten, die der Eichdraht nicht geliefert hat. Diese neu auftretenden Linien werden dann ausgewertet. (System der letzten Linien.)

*) Die vorige Mitteilung siehe diese Zeitschrift 45, 531 [1932].

I.

Wir benutzten für unsere Untersuchungen den Spektrographen der Carl-Zeiss-Werke, Jena, mit Quarzoptik.

1. Als Lichtquelle für die Absorptionenaufnahmen gelöster Stoffe wählten wir zunächst den kondensierten, hochgespannten Wolframfunken, der mit Hilfe eines Minos-Plattenverdichters von 10 000 cm Kapazität und einer Selbstinduktion sehr energiereich gemacht wurde. Bei Wechselstrom (220 V) kam die Schaltung von Abb. 1 zur Anwendung. In der Regel wurde im primären Stromkreis mit einer Stromstärke von 4 bis 5 A gearbeitet. Die Lichtquelle ist bei den Aufnahmen unbedingt konstant zu halten. Ferner ist zu beachten, daß nur dann bei einer bestimmten Wellenlänge eine Absorption ge-

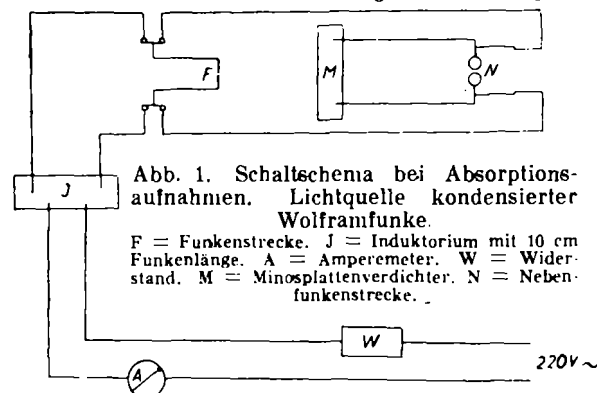


Abb. 1. Schaltschema bei Absorptionenaufnahmen. Lichtquelle kondensierter Wolframfunke.

F = Funkenstrecke. J = Induktorium mit 10 cm Funkenlänge. A = Amperemeter. W = Widerstand. M = Minosplattenverdichter. N = Nebenfunktenstrecke.

messen werden kann, wenn die Lichtquelle in diesem Bereich emittiert. Bei der Einrichtung des elektrischen Teiles der Apparatur unterstützte uns Herr Hauck von der A. E. G. Berlin mit Rat und Tat, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

2. Für die Untersuchung von Gasen und Dämpfen nach der direkten Methode benutzten wir — einem Rat von G. Scheibe, München, folgend — die Wasserstoff-Entladungsröhre, die mit reinem Wasserstoff von etwa 0,1 mm Druck gefüllt ist. Betrieben wurde sie mit 140—170 mA und einer Spannung von 2—3000 V. Den hochgespannten Strom erhielt man aus einem Streutransformator mit Spindelregulierung der Firma Magnus, Nürnberg. Die primäre Stromstärke betrug 5—6 A. Die Röhre (Abb. 2) liefert einen ausgezeichneten

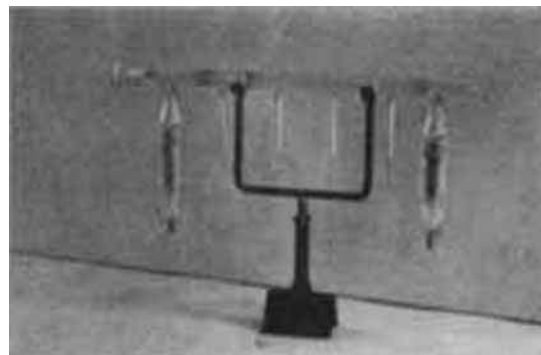


Abb. 2. Wasserstoff-Entladungsröhre als U. V.-Lichtquelle.

Hintergrund bis etwa 2000 Å. Bei einer Spaltöffnung von 0,02—0,04 mm betrug die Belichtungszeit 60—240 s. Treten bei Benutzung der Röhre störende Emissionslinien auf, so kann die Röhre durch 15—20stündiges Brennen bei einer Stromstärke von 50 mA regeneriert werden. Es ist bei allen Versuchen zu beachten, daß bei bestimmten Systemen photochemische Reak-

tionen bei der Belichtung auftreten können, durch die die Bildung neuer, eventuell eine Absorption bewirkender Stoffe ermöglicht und die Konzentrationsverhältnisse verändert werden können.

3. Küvetten.

a) Für Flüssigkeiten verwandt wird das Baly-Rohr mit Quarzplatten (Abb. 3). Es gestattet eine Reihe von

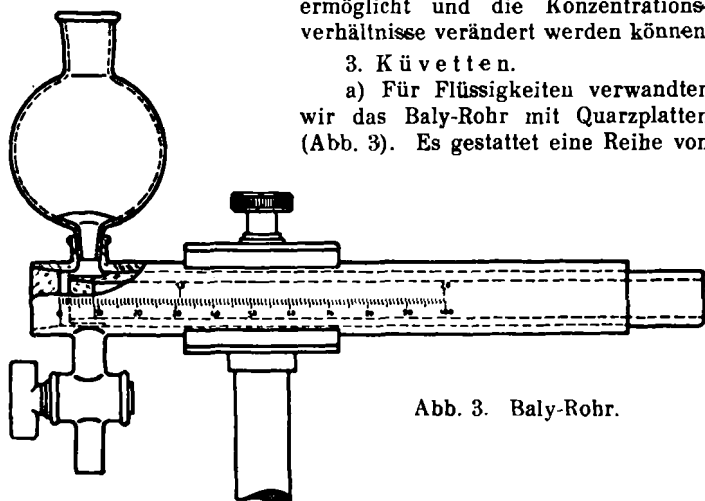


Abb. 3. Baly-Rohr.

Aufnahmen, bei denen die Konzentration gleichbleibt, in meßbar veränderlicher Schichtdicke vorzunehmen.

b) Für Gase und Dämpfe kann man einfache Röhren aus Glas oder Metall, die mit einer Zu- und Ableitung versehen sind, benutzen. Eine Küvette ohne Kittung beschreibt G. Scheibe¹⁾. Das Mittelstück, das auf die Fassungen, die die Quarzplatten enthalten, aufgeschraubt werden kann, wird zweckmäßig von verschiedener Länge (auswechselbar) gemacht, damit man bei konstanten Konzentrationen die Schichtdicken nach jeder Aufnahme verändern kann. Um das Austauschen des Mittelstücks zu vermeiden, kann man ein Rohr aus Glas oder Metall, das nach dem Prinzip des Baly-Rohrs gebaut ist, anwenden. Form A (Abb. 4) dient für kleinere bis mittlere, Form B (Abb. 4) für mittlere bis große Schichtdicken. Die Röhren besitzen Quarzfenster, die entweder aufgeklebt oder verschmolzen sind. Die Quarzplatten können auch durch eine Metallfassung mit Gummidichtung angepreßt werden.

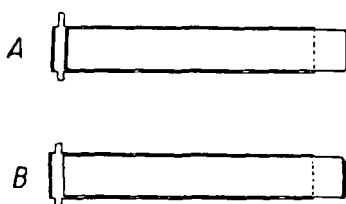


Abb. 4. Gas-Baly-Rohr.

Die Röhren werden entweder durch Innenschliff oder mit Hilfe eines übergezogenen Gummischlauches gedichtet. Bei der Ausführung A sitzen die beiden Quarzplatten ebenso wie beim gewöhnlichen Baly-Rohr dicht nebeneinander, wenn die Röhre nicht ausgezogen wird. Bei der Ausführung B sitzen die Quarzplatten je an einem entgegengesetzten Ende des Röhrensystems.

c) Auch folgende Ausführungsform kann benutzt werden. Die Aufnahmeröhre (Abb. 5) besitzt zwei Vakuummähe, ihr Inhalt muß ausgemessen werden. Sie ist mit einem Abpumpgefäß, das mit Quecksilber oder einer sonst geeigneten Flüssigkeit gefüllt ist, durch einen Dreiwegehahn verbunden. Man füllt das Rohr mit der Dampf-Luft-Mischung und stellt das Quecksilber auf die obere Marke M 1 ein. Ist die Aufnahme bei der Anfangskonzentration c gemacht, so verbindet man die Abpumpkugel A mit der Röhre und senkt das mit einem Vakuum in Verbindung stehende Quecksilberniveaugefäß, bis das Quecksilber in der Kugel auf der unteren Marke M 2 steht. Niveaugefäß und Abpumpkugel sind durch einen Schlauch mit Hahn miteinander verbunden. Der Inhalt der Kugel von Marke zu Marke ist gleich dem Röhreninhalt, so daß dann die Konzentration $c/2$ in der Röhre vorhanden ist. Nunmehr schließt man den Dreiwegehahn und läßt trockene, reine Luft in die Röhre strömen. Den Inhalt der Kugel treibt man durch Heben des Niveaugefäßes und Umstellen des Dreiwegehahns zur Außenluft aus. Man kann den Vorgang beliebig oft wiederholen und so Aufnahmen gleicher Schichtdicke bei verschiedenen Konzentrationen anfertigen.

4. Photographisches Plattenmaterial. Für das sichtbare Gebiet wählten wir panchromatische Platten der Agfa, für das ultraviolette Gebiet Silber-Eosinplatten von Perutz. In manchen Fällen sensibilisierten wir die Platten für das U. V. mit einer Spur reinsten Vaseline.

¹⁾ Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden II, 2, 2377.

5. Aufnahmetechnik. Die Voruntersuchung der Lösung mit Hilfe der Fluoreszenzmattscheibe hat ergeben, daß ein Stoff vorliegt, der eine selektive Absorption besitzt, daß ferner die Konzentration und die Schichtdicke so gewählt ist, daß die vorgesehenen Aufnahmen die vollständige Extinktionskurve bzw. den charakteristischen Teil dieser Kurve erfassen. Man nimmt zunächst die Wellenlängenskala auf. Dann folgen Doppelaufnahmen, und zwar mit oder ohne Hüfnerprisma.

Wendet man das Hüfnerprisma an, so werden die beiden zusammengehörigen Aufnahmen zur gleichen Zeit gemacht, so daß man von etwaigen Schwankungen in der Intensität der Lichtquelle unabhängig ist.

Hat man kein Hüfnerprisma zur Verfügung, so nimmt man zuerst die zu untersuchende Lösung auf. Unmittelbar unter diese Aufnahme setzt man mit der gleichen Belichtungszeit eine Vergleichsaufnahme, bei der der Lichtstrahl — durch den rotierenden Sektor auf $1/10$ seiner ursprünglichen Intensität geschwächt — durch das reine Lösungsmittel geht ($d = \text{konstant}$). Der Zweck der zweiten Vergleichsaufnahme ist der, daß man zur Deutung und Messung des Absorptionsvorganges, der von dem Zahlenwert c (Konzentration) $\times d$ (Schichtdicke) abhängt, einen bestimmten Gradmesser anwenden muß, um diesen Verlauf in stets reproduzierbarer Form festlegen und vergleichen zu können.

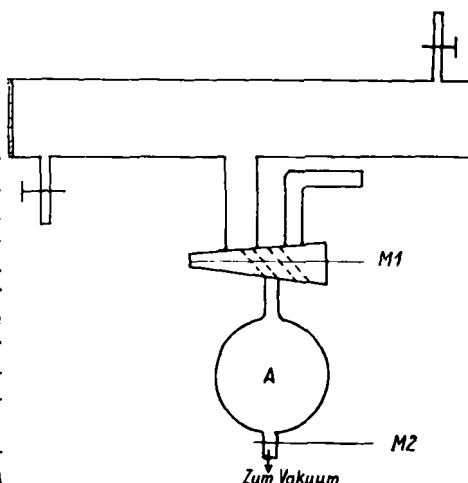


Abb. 5. Aufnahmerohr für gasförmige Stoffe mit einer Vorrichtung zur Konzentrationsänderung.

6. Auswertung der Platte.

In der Regel stellt man die Gleichheit der Lichtintensität auf der Originalplatte — nicht auf dem Abzug —, auf der die Absorptionen weiß-grau, die Lichteindrücke grauschwarz erscheinen, fest. Man wendet zu diesem Zwecke ein Meßmikroskop mit Fadenkreuz an, bei dem mit Hilfe einer Mikrometerschraube und eines beweglichen Tisches die Platte beliebig verschoben und ausgewertet werden kann.

	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8

Abb. 6. Auswertung der Spektren (Schema).

Beispiel: Die Spektren 2, 4, 6 und 8 (Abb. 6) sind die auf $1/10$ geschwächten Vergleichsspektren. Sie sind identisch, wenn die Lichtquelle und die Belichtungszeiten konstant gehalten werden konnten. Man nimmt sich nun der Reihe nach die verschiedenen Wellenlängen vor und bestimmt, bei welcher Aufnahme ($c = \text{konstant}$, Schichtdicke $d = \text{gegeben}$ aus dem Aufnahmeprotokoll) die Absorptionskraft der Lösung so groß ist wie die Schwächungskraft des rotierenden Sektors, der den Lichtstrahl meß- und reproduzierbar auf $1/10$ der Ursprungsintensität schwächt. Bei Aufnahme 1 ist auf der Platte die auszumessende Linie (z. B. die Wellenlänge 2450 Å) bedeutend weniger geschwächt als in Aufnahme 2 (dem geschwächten Vergleichsspektrum), d. h. diese Schichtdicke ist zu groß, es wird durch die absorbierenden Stoffe der Lösung mehr Energie dem Lichtstrahl entnommen, als es der rotierende, lichtschwächende Sektor vermag. Bei Aufnahme 3 ist die Bande bei der gleichen Wellenlänge schon dunkler als bei 1, aber immer noch weniger geschwächt als in 4, auch diese Lösung ist noch zu konzentriert. Bei Aufnahme 5 ist die Schwärzung identisch mit 6, d. h. bei dieser Schichtdicke und Konzentration (z. B. $d = 10 \text{ cm}$, $c = 1 \text{ Mol. Stoff je 1 l}$) ist bei Wellenlänge 2450 Å ein Kurvenpunkt. In den Spektren 7, 9, 11 usw. ist die Bande bei 2450 Å dunkler als in 8, 10 und 12, d. h. bei diesen Schichtdicken geht zuviel Licht durch die Lösungen, so daß eine erheb-

liche Schwärzung eintritt, die Lösungen sind zu verdünnt bzw. die Schichtdicken zu klein.

Setzt man dieses Verfahren für eine Reihe von Wellenlängen fort, so erhält man die Extinktionskurve als geometrischen Ort für alle die Punkte, bei denen eine 90%-Absorption durch die absorbierenden Stoffe eingetreten ist, vorausgesetzt, daß die Lichtquelle, Schichtdicke, Belichtungszeit, Schwächung und Auswertung beherrscht wurden. Als Ordinate wählt man entweder das Produkt $c \times d$ oder ϵ oder $\log \epsilon$ oder $\log d$ (bei gegebenem c) oder $\log k$. Als Abszisse nimmt man entweder die Wellenlänge in $\mu\mu$ oder in Angström \AA oder die Wellenzahl $n = \frac{1}{\lambda}$. Die Konzentration c wird in Molen pro Liter, die Schichtdicke d in cm angegeben.

Bei unseren Versuchen photographierten wir die Wellenlängen-Skala auf die Platte. Eine Kontrolle z. B. mit dem Quecksilberbogen empfiehlt sich. Einen Apparat zur Auswertung von Absorptionsspektren gibt Kühl an²⁾.

8. Berechnung. Für die Absorption eines Lichtstrahls von bestimmter Wellenlänge durch eine planparallele Flüssigkeitsschicht von der Schichtdicke d gilt folgende Gleichung:

$$J_0/J = 10^{k \cdot d} = 10^{\epsilon \cdot c \cdot d} \text{ bzw. } J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot d}.$$

Es bedeutet:

J_0 = Intensität des einfallenden Lichtes.

J = Intensität des aus der Lösung austretenden Lichtes.

d = Schichtdicke in cm.

c = Konzentration in Gramm pro Liter.

ϵ = molare Extinktion.

k = dekadischer Extinktionskoeffizient.

Es gilt dann weiter $\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon \cdot c \cdot d = k \cdot d$

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \lg \left(\frac{J_0}{J} \right) \text{ und } k = \frac{1}{d} \cdot \lg \left(\frac{J_0}{J} \right).$$

Wird der Vergleichsstrahl auf $\frac{1}{10}$ seiner Intensität mit Hilfe des rotierenden Sektors geschwächt, und beziehen sich die Kurvenpunkte auf den Grad dieser Absorption, so gilt, da $\frac{J_0}{J} = 10$ ist,

$$k = \epsilon \cdot c \text{ und } k = \frac{1}{d}.$$

$$c = \frac{1}{\epsilon \cdot d} \quad \lg k = \lg \epsilon + \lg c.$$

Ist ferner $c = 10$, so gilt $\lg k = \lg \epsilon + 1$.

Der dekadische Extinktionskoeffizient k ist somit definiert durch den reziproken Wert der Schichtdicke in cm, bei der der Ausdruck J_0/J für eine bestimmte Wellenlänge = 10 wird.

Die Extinktion bleibt in verschiedenen konzentrierten Lösungen dieselbe, wenn das Produkt $c \cdot d$ konstant gehalten wird. Für jede Wellenlänge besteht nur ein passender ϵ -Wert.

Geht man von einer Konzentration c_1 zu einer zweiten Konzentration c_2 über, so ändert sich der Wert des $\lg k$ um einen bestimmten Wert, da

$$\lg k = \lg \epsilon + \lg c$$

ist; d. h. alle Punkte einer $\lg k$ -Kurve heben oder senken sich bei Anwendung verschiedener Konzentrationen um die gleiche Strecke. Die $\lg k$ -Kurven sind also bei verschiedenen Konzentrationen der Form nach gleich, nur in der Höhenrichtung verschieden, sie können durch Verschiebung zur Deckung gebracht werden.

Ist die molekulare Extinktion des Stoffes bekannt, ist ferner der dekadische Absorptionskoeffizient k bei verschiedenen Wellenlängen und bei bekannten Schichtdicken festgestellt, so kann die Konzentration berechnet

²⁾ Chem. Fabrik 4, 373 [1931].

werden, insofern das Beersche Gesetz in diesem Wellenlängen- und Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt.

II.

Anwendung der Spektrographie auf die Bestimmung von Bestandteilen der Luft.

A. Indirekte Methode.

1. Befindet sich der Stoff in so geringer Menge in der Luft, daß eine direkte Aufnahme des Absorptionsspektrums unmöglich ist, so muß er angereichert werden, wie dies bereits ausgeführt wurde. Man erhält in all diesen Fällen eine Lösung des zu bestimmenden Stoffes, wobei zu beachten ist, daß das Lösungsmittel optisch brauchbar und für den zu bestimmenden Stoff geeignet sein muß.

Bei den Aufnahmen, die man in der Regel als Balaufnahmen mit dem kondensierten Wolframbogen anfertigt, müssen solche Schichtdicken bzw. solche Konzentrationen vorliegen, daß ein für den betreffenden Stoff charakteristischer Linienzug ausgewertet werden kann.

Ist die molare Extinktion ϵ des zu bestimmenden Stoffes nicht bekannt, so muß sie mit einer Lösung, die den zu bestimmenden Stoff in bekannter Konzentration enthält, bestimmt werden.

Bei $J_0/J = 10$ gilt $k = 1/d$, und $\epsilon = k/c$.

Man kann nur dann exakte Bestimmungen der Konzentration des Stoffes in Luft ausführen, wenn das

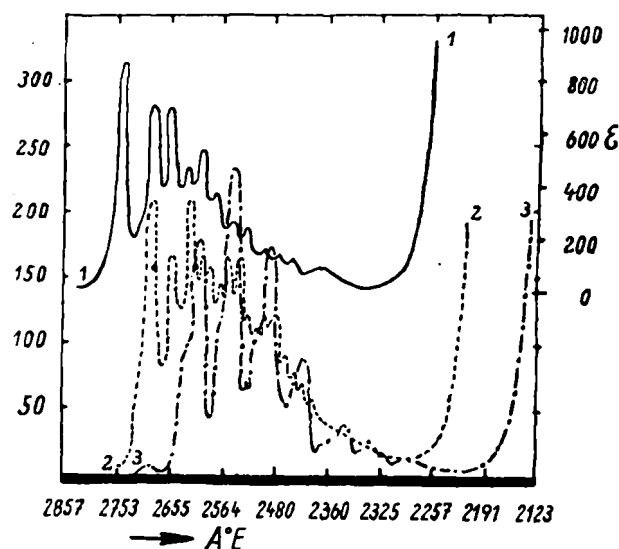


Abb. 7. Extinktionskurve des Benzols, Toluols und p-Xylois nach Klingstedt. Kurve 1: p-Xylol. Kurve 2: Toluol. Kurve 3: Benzol.

Gesetz von Lambert-Beer für den betreffenden Stoff Gültigkeit besitzt, wenn ferner keine optisch störenden Ueberlagerungen auftreten.

2. Für viele Stoffe ist der ϵ -Wert bekannt, er ist allerdings etwas von dem Lösungsmittel abhängig. Auch liegen die Absorptionsmaxima für die untersuchten Stoffe nicht haarscharf fest. So gibt V. Henry³⁾ für die acht Benzolbanden (Dampf) folgende Werte (Wellenlängen in Angström-Einheiten) an: 2667, 2589, 2528,2, 2471, 2415,9, 2363,5, 2324,5, 2275,2. Marchlewski⁴⁾ stellte bei Benzol folgende Maxima fest: 2684, 2608, 2564, 2490, 2433 und 2390 \AA .

In Abbildung 7 ist die Extinktionskurve (Extinktion ϵ als Funktion der Wellenlänge) für Benzol (3), für Toluol (2) und für p-Xylol (1) nach Klingstedt an-

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 1922, 809.

⁴⁾ Chem. Ztrbl. 1929, II, 2153.

gegeben. Die ϵ -Werte der linken Ordinate gelten für Benzol und Toluol, die ϵ -Werte der rechten Ordinate für p-Xylol. In Tabelle 1 sind die ϵ -Werte für diese drei Kohlenwasserstoffe angegeben.

Tabelle 1.

Extinktionswerte für Benzol, Toluol und p-Xylol.

Benzol	Toluol	p-Xylol
Wellenlänge AE	Wellenlänge AE	Wellenlänge AE
2375 . . . 84	2437 . . . 68	2449 . . . 130
2430 . . . 130	2451 . . . 75	2471 . . . 150
2480 . . . 192	2466 . . . 88	2497 . . . 152
2547 . . . 210	2480 . . . 120	2522 . . . 240
2611 . . . 188	2494 . . . 120	2545 . . . 270
2682 . . . 39	2509 . . . 110	2575 . . . 354
	2524 . . . 120	2600 . . . 540
	2539 . . . 167	2623 . . . 470
	2554 . . . 167	2655 . . . 700
	2569 . . . 147	2684 . . . 700
	2586 . . . 157	2741 . . . 852
	2603 . . . 167	
	2618 . . . 210	
	2650 . . . 167	
	2685 . . . 210	

3. Beispiel. Als Beispiel sei die Bestimmung des p-Xyloldampfes in Luft angegeben. Man scheidet den Kohlenwasserstoff entweder nach dem Verfahren mit aktiver Kohle oder nach dem Waschverfahren ab. Die alkoholische Lösung verdünnt man eventuell so lange mit reinem Alkohol, bis im Baly-Rohr bei einer Schichtdicke von 30 bis 35 mm die Absorptionslinien auf der Fluoreszenzmattscheibe mit der Lupe noch eben klar erkennbar sind. Dann werden die Doppel-Baly-Aufnahmen ($J_0/J = 10$) angefertigt, wobei man gewöhnlich bei 1 mm Schichtdicke beginnt. Lichtquelle: kondensierter Wolframfunke.

Die Auswertung wird unter dem Meßmikroskop mit der Platte vorgenommen. Aus Tabelle 1 ergibt sich z. B. für die Wellenlänge 2449 AE ein ϵ -Wert von 130. Aus dem Versuchsprotokoll der Aufnahme ist zu ersehen, daß bei dieser Baly-Aufnahme eine Schichtdicke $d = 0,8$ cm vorhanden war. Daraus ergibt sich:

$$\text{Konzentration} = \frac{1}{\epsilon \cdot d} = \frac{1}{130 \cdot 0,8} = \frac{1}{104} = 0,0096 \text{ Mol/Liter.}$$

$$\text{Konzentration} = 1,01 \text{ g p-Xylol je 1 Liter Lösung.}$$

Aus diesem Werte kann man ohne weiteres die Konzentration in der Luft berechnen, da man ja einer bestimmten Menge Luftgemisch das p-Xylol entzogen hatte.

Man kann die Berechnung auch nach *Ley-Van Heiden*⁵⁾ auf logarithmischer Basis durchführen.

Abbildung 8 zeigt die Baly-Aufnahme der alkoholischen p-Xylollösung, mit der die vorstehende Berechnung durchgeführt wurde. Die 9×12-cm-Aufnahmen

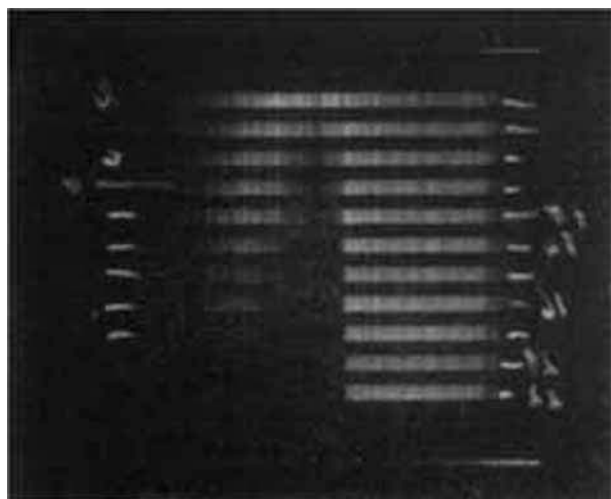


Abb. 8. Baly-Aufnahme einer alkoholischen p-Xylollösung. Lichtquelle: Wolframfunke.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2341 [1927].

lösen die verschiedenen Banden des p-Xylols nicht mit absoluter Genauigkeit auf, doch kann der Linienzug der Kurve klar erkannt werden. Abbildung 9 gibt eine Vergrößerung der Aufnahme wieder, wie man sie unter dem Meßmikroskop zum Zwecke der Auswertung vor sich hat. Die Aufnahmen 5, 7, 9 und 11 sind Vergleichsaufnahmen, bei denen die Lichtintensität durch den rotierenden Sektor auf ein Zehntel der ursprünglichen Intensität geschwächt wurde. Bei den mit einem \times gekenn-

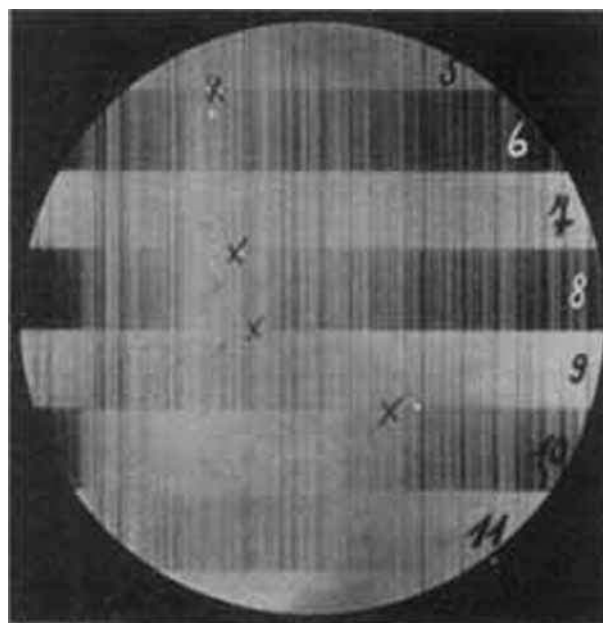


Abb. 9. Vergrößerung von Abb. 8.

zeichneten Stellen ist Gleichheit der Intensität feststellbar.

4. Handelt es sich um den Nachweis und die Bestimmung von Schwebstoffen, so verarbeitet man ebenfalls eine bestimmte Luftmenge, fängt den Nebel oder Staub in einer Watteröhre auf und löst ihn dann in einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Hexan). Auch hier führen Baly-Aufnahmen mit Hilfe des kondensierten Wolframfunken zum Ziele. Es können, wenn keine Überlagerungen stattfinden, Konzentrationsbestimmungen vorgenommen werden, auch kann die Abwesenheit bestimmter Stoffe in Grenzkonzentrationen festgestellt werden.

Abbildung 10 zeigt die Baly-Aufnahmen einer wäßrigen Kaliumnitratlösung, aus der der Linienzug der Absorptionskurve ohne weiteres ersichtlich ist. Da die ϵ -Werte des Kaliumnitrats festliegen, kann aus den gefundenen Daten eine Konzentrationsbestimmung vorgenommen werden⁶⁾.

5. Bei der indirekten Methode kann man das U. V.-Spektrum des abgeschiedenen und dann gelösten Stoffes auch mit Hilfe der Wasserstoff-Entladungsröhre aufnehmen.

a) R. Samuel⁷⁾ wertet solche Aufnahmen wie folgt aus: Die Lösung in der Küvette wird 60 oder 240 s exponiert, dann werden Vergleichsaufnahmen: Küvette und Lösungsmittel in 6 bzw. 24 s durchgeführt. Man sucht dann die Stellen (Wellenlängen), bei der die Schwärzung beider Aufnahmen gleich stark ist. Da sich die Belichtungszeiten wie 1 : 10 verhalten, ist dann bei dieser Wellenlänge

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d}$$

b) Wir wählten einen etwas anderen Weg. Zunächst wird mit Hilfe der Fluoreszenz-Mattscheibe und des

⁶⁾ Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1926, 1326.

⁷⁾ Ztschr. Physik 70, 43.

Hüfner-Prismas die Lösung eingestellt. Man versteht darunter das Verdünnen der Versuchslösung mit soviel des jeweils optisch und chemisch geeigneten Lösungsmittels, daß die Versuchslösung angenähert die gleiche Konzentration besitzt wie die Vergleichslösung. Dann werden eine Reihe von Baly-Aufnahmen mit der zu prüfenden Versuchslösung und darunter Vergleichsaufnahmen (bei gleicher Schichtdicke) mit einer Ver-

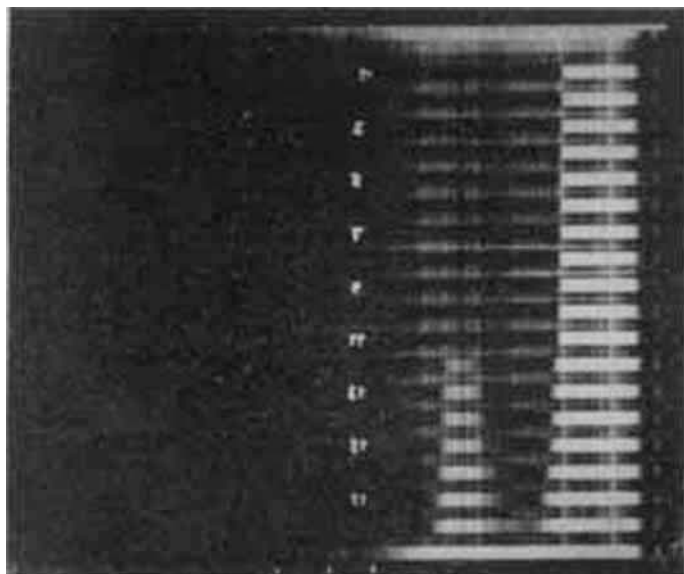


Abb. 10. Baly-Aufnahme einer wäßrigen Kaliumnitratlösung. Lichtquelle: Wolframfunke.

gleichslösung angefertigt, die den festzustellenden Stoff in bekannter Konzentration enthält. Bei einiger Übung kann man unschwer erkennen, welche Aufnahmen identisch sind. Sofern das Gesetz von Beer für den vorliegenden Stoff gilt, läßt sich dann die Konzentration errechnen, da bei Konstanz des $c \cdot d$ -Produktes ein identisches Bild erhalten wird.

c) Beispiel.

Die Bestimmung der Pikrinsäure.

Zunächst wurde im Baly-Rohr die vollständige U.V.-Absorption der Pikrinsäure in Alkohol aufgenommen (Abb. 11). Die Konzentration der Lösung betrug bei dieser Aufnahmeserie 41,9 mg Pikrinsäure im Liter Alkohol. Die Schichtdicken betragen bei den Aufnahmen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 . . . 0, 2, 4, 7, 10, 22, 28, 40 und 50 mm.

In Abb. 12, Serie A, sind sechs Aufnahmen wiedergegeben, die mit der Pikrinsäure-Vergleichslösung ($c = 4,19$ mg in 100 cm^3 Lsg.) angefertigt wurden. Die Schichtdicken betrugen 4, 5, 6, 7, 8 und 9 mm. Dann wurde die Prüflösung, deren Konzentration C_1 bestimmt werden sollte, mit den Schichtdicken 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 12 aufgenommen (Abb. 12, Serie B), nachdem man sie vorher mit reinem Alkohol entsprechend verdünnt hatte. (Kontrolle: Fluoreszenz-Mattscheibe, Verwendung des Hüfner-Prismas.)

Man erkennt, daß Aufnahme Serie A, 6 (Schichtdicke $d = 9$ mm) identisch ist mit Aufnahme Serie B, 7 (Schichtdicke $d = 12$ mm). Insofern das Gesetz von Beer-Lambert erfüllt ist, gilt die Gleichung: $c \cdot d = C_1 \cdot d_1$. Somit ist $C_1 = \frac{c \cdot d}{d_1} = 3,14$ mg Pikrinsäure in 100 cm^3 Lösung.

6. Natürlich kann man die Anwesenheit bzw. das Fehlen bestimmter Stoffe in Lösungen auch auf anderen Wege feststellen, so z. B. durch die Leitfähigkeitsmethode oder durch das Interferometer.

So kann man mit dem Interferometer bzw. Refraktometer von Doi noch Benzindampfmengen von $\frac{1}{10.000}$ Volumen in Luft ermitteln, vorausgesetzt, daß keine sonstigen Beimengungen in der untersuchten Luft vor-

handen sind. Allein diese Bestimmungsarten sind nicht spezifisch und auch nicht so empfindlich wie die spektrographischen Methoden. Auch können störende Beimengungen und Überlagerungen bei der spektrographischen Methode einwandfrei als solche erkannt werden. Die Empfindlichkeit des spezifischen Nachweises von Benzol, Toluol und Xylol erweist nachstehende Untersuchung. Die drei Kohlenwasserstoffe wurden getrennt in Alkohol gelöst und die Lösungen bei wechselnder

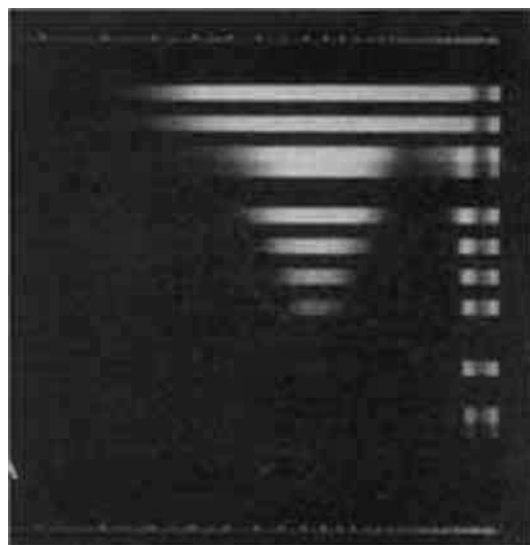


Abb. 11. Baly-Aufnahmen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Lichtquelle: Wasserstoffröhre.

Schichtdicke und bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Als Lichtquelle wurde die Wasserstofflampe benutzt. Bei der Auswertung der drei Aufnahmen ergab sich folgendes: Für den Nachweis des Toluols sind vorzugsweise die Banden bei 2685, 2650 sowie bei 2618 Å heranzuziehen. Die Bande bei der Wellenlänge 2618 Å

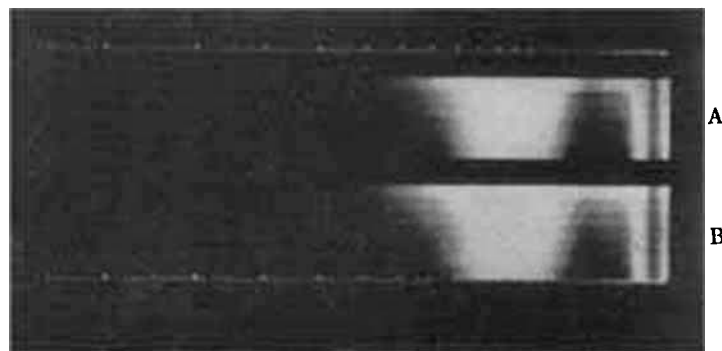


Abb. 12. Aufnahmen zur Auswertung.

ist noch zu erkennen, wenn die Lösung bei Schichtdicke 10 cm 2 mg Toluol im Liter Alkohol enthält.

Bei den Benzol-aufnahmen verschwinden zuerst die Banden bei den Wellenlängen 2375 und 2682 Å. Am längsten bleibt die Bande bei 2547 Å sichtbar, sie ist bei einer Schichtdicke von 10 cm noch zu sehen, wenn die untersuchte Lösung im Liter 1,82 mg Benzol enthält.

Bei p-Xylol wird man wohl auf die charakteristische Bande bei 2741 Å angewiesen sein. Diese Bande ist noch feststellbar, wenn bei Schichtdicke 10 cm die Lösung im Liter 0,6 mg p-Xylol enthält.

Die dabei ermittelte Empfindlichkeit des Nachweises in alkoholischen Lösungen deckt sich in der Größenordnung mit den Beobachtungen, die wir bei der Aufnahme der Spektren der Dämpfe selbst in der 125 cm langen Aufnahmeröhre machten. Wir konnten z. B. die

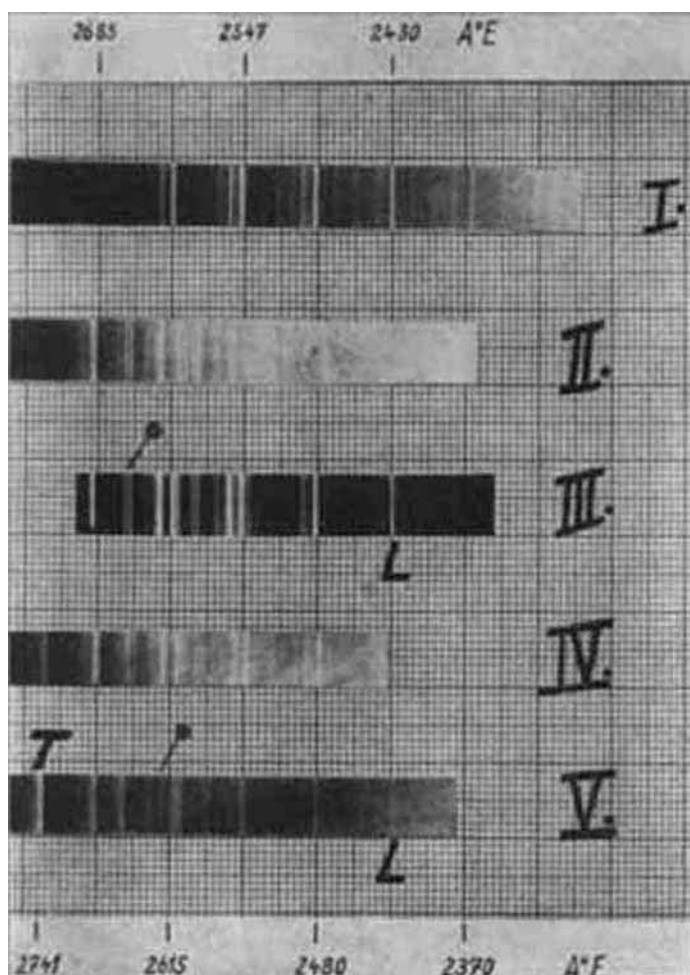


Abb. 13. Aufnahmen der Spektren von Benzol-, Toluol- und p-Xyloldampf in Luft. Lichtquelle: Wasserstoffröhre.

Gegenwart von Benzol an dem Auftreten der Hauptbanden noch spezifisch festlegen, wenn etwa 60–100 mg Benzol im Kubikmeter Luft vorhanden waren. Das entspricht einer spezifischen Empfindlichkeit der Methode von etwa 1 : 30 000 bis 1 : 50 000 Volumenteile Benzoldampf in Luft.

Man kann die Empfindlichkeit der Methode noch steigern, wenn man bei der indirekten Methode den erhaltenen Extrakt bzw. die Waschlösung noch unterteilt, z. B. durch Ausschütteln, Siedeanalyse, Absorptionsverfahren und dergl.

B. Die direkte Methode.

1. Bei der direkten Methode wird das Spektrum des Dampfgemisches, das sich in einer entsprechend langen Röhre mit Quarzfenstern befindet, aufgenommen. Man wählt Intensität der Lichtquelle und Schichtdicke so, daß man keine zu langen Belichtungszeiten, die ein Zuwachsen der feineren Absorptionslinien verursachen können, anzuwenden braucht. Günstig ist ein grauer Hintergrund, auf dem sich die Absorptionsbanden scharf abheben. Als Lichtquelle benutzten wir bei der direkten Methode die Wasserstoff-Entladungsröhre, die mit einem Strom von 160 mA betrieben wurde. Als Aufnahme- röhren kamen Glasröhren mit Quarzfenstern bis zu 125 cm Länge zur Anwendung. Es wird entweder die Schichtdicke oder die Konzentration verändert. Liegen inhomogene Systeme zur Beurteilung vor, so geht man zweckmäßig von der Flüssigkeit aus, die man z. B. fraktioniert (Siedeanalyse, Absorption an aktiver Kohle), wobei das Spektrum der einzelnen Dampffractionen gesondert untersucht wird.

In Abbildung 13 sind Aufnahmen der Spektren von Benzol-, Toluol- und Xyloldampf sowie von Dampfgemischen wiedergegeben.

Aufnahme I gibt das Spektrum von Benzoldampf in Luft wieder. Charakteristisch sind die Linien 2684, 2611, 2547, 2480, 2430 und 2375 Å. Aufnahme II zeigt das Toluoldampfspektrum in Luft, Aufnahme III ein mit Toluoldämpfen verunreinigtes Benzoldampfspektrum in Luft. Das Toluoldampfspektrum ist gegen das Benzoldampfspektrum nach Rot hin verschoben, man kann in Aufnahme III das Toluol an den Doppellinien bei der Wellenlänge 2650 Å (in der Abbildung mit einem / versehen) sowie an der Linie 2685 Å nachweisen. Das Benzol kann unter anderen an der Linie 2430 Å (L) identifiziert werden. Aufnahme IV ist das Spektrum des p-Xyloldampfes in Luft. Charakteristisch ist die Linie bei der Wellenlänge 2741 Å. Aufnahme V gibt das Spektrum eines Gemisches von Benzol-, Toluol- und p-Xyloldämpfen in Luft wieder. Benzol ist u. a. durch die Absorptionslinie bei 2430 Å (Zeichen L) leicht zu erkennen, für p-Xylol charakteristisch ist die Absorption bei Wellenlänge 2741 Å (Zeichen T). Für den Nachweis von Toluol kann u. a. die Absorptionslinie bei der Wellenlänge 2618 Å (Zeichen Z) herangezogen werden. Liegt o-Xylol vor, so verschiebt sich das Maximum nach 2708 Å, bei m-Xylol nach 2724 Å.

Tabelle 2.

Daten der Aufnahmen zu Abb. 13.

Lichtquelle: Wasserstoffröhre. Stromstärke: 160 mA. Spalt: 0,02–0,04 mm. Stoffe als Dämpfe in Luft. Belichtungsdauer: 120–150 s.

Nr. der Aufnahme	Schichtdicke (in cm)	Dampfkonzentration (in mg/m ³)
I	125	600 Benzol
II	125	150 Toluol
III	125	500 Benzol + Toluol*)
IV	125	100 p-Xylol
V	125	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">300 Benzol</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">150 Toluol</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">150 p-Xylol</div> </div> </div>

*) Toluoldampfkonzentration nicht bestimmt.

Liegen nur Spuren des zu untersuchenden Dampfes vor, so verschwinden einzelne Linien und nur die energiereichsten bleiben zurück. Welche Linien man zum Nachweis der einzelnen Dampfkomponeute heranzieht, hängt von der Zusammensetzung der Dampfphase ab. Es können sich Linien überlagern. Es empfiehlt sich in allen Fällen, unmittelbar unter das Spektrum des unbekannten Dampfgemisches das Dampfspektrum derjenigen reinen Dämpfe in bekannten und verschiedenen Konzentrationen nacheinander aufzunehmen, auf die sich die Prüfung erstrecken soll.

Zusammenfassung.

Es werden Apparatur und Verfahren zur Auswertung der Analysen von Dämpfen und Schwebstoffen in Luft mittels des Quarzspektrographen beschrieben. Als Lichtquelle werden der kondensierte Wolframfunke sowie die Wasserstoffentladungsröhre angewandt.

Beim direkten Verfahren wird das zu prüfende Gasgemisch in geeigneten Röhren mit verschiedenen Schichtdicken aufgenommen und der Extinktionswert ermittelt. Nach dem indirekten Verfahren — bei geringen Konzentrationen — muß zunächst auf irgendeine Weise angereichert werden. Zweckmäßig wendet man bei der weiteren Verarbeitung das Baly-Rohr an. Die Methoden sind spezifisch. Sie gestatten, auch Spuren von selektiv absorbierenden Dämpfen und Schwebstoffen nachzuweisen und zu bestimmen. Beschrieben werden U.-V.-Aufnahmen von Benzol, Toluol, Xylol, Kaliumnitrat und Pikrinsäure. [A. 57.]