

nur $-1/16$ ⁸⁵). Man nahm bisher an, daß dies eine Besonderheit des Graphitgitters sei. Eine Untersuchung von Hohmann⁸⁶) hat jedoch gezeigt, daß ganz ähnliche Verhältnisse bei den Alkalimetallverbindungen des Siliciums und Germaniums vorliegen. Während beim Na nur die Phasen NaSi und NaGe auftreten, die beim Erhitzen ohne Zwischenstufe in Na + Si bzw. Na + Ge zerfallen, bilden sich bei den schweren Alkalimetallen bei der thermischen Zersetzung von MeSi und MeGe Si- bzw. Ge-reiche Phasen, denen wahrscheinlich die Formeln MeSi_3 und MeGe_4 zukommen; in diesen würden die Si-Atome die Ladung $-1/8$, die Ge-Atome die Ladung $-1/4$ besitzen. Man erhält somit folgende Reihen der Alkalimetall-ärmsten Verbindungen:

KC_{16}	KSi_8	KGe_4
RbC_{16}	RbSi_8	RbGe_4
CsC_{16}	CsSi_8	CsGe_4

⁸⁵) Über die physikalischen Eigenschaften dieser Graphit-Verbindungen berichteten kürzlich F. R. M. McDonnel, R. C. Pink u. A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. [London] 1951, 191; der Paramagnetismus von Graphit-Alkalimetall-Verbindungen ist übrigens schon früher von Klemm u. Abitz festgestellt worden, vgl. Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939—1946, Bd. 26, 139/40.

⁸⁶) E. Hohmann, Z. anorg. allg. Chem. 257, 113 [1948].

Die Zusammenstellung zeigt, daß den Graphitverbindungen eine Sonderstellung nicht zukommt, sondern daß sie nur Endglieder einer gleichmäßig verlaufenden Gesetzmäßigkeit sind.

Es wird die weitere — nicht ganz leichte — Aufgabe sein, die Struktur dieser Si- und Ge-reichen Phasen aufzuklären und ferner die entsprechenden Verhältnisse in der 5. Gruppe (bei P, As, Sb, Bi) zu untersuchen, um den Übergang von den Polyhalogeniden (mit kettenförmigen Anionen) zu den Graphit-Verbindungen (mit Anionenschichten) und schließlich zum NaTl -Typ und anderen Strukturen mit dreidimensionalem Riesenionen voll zu erfassen. Mit derartigen Untersuchungen sind wir z. Zt. beschäftigt.

Wenn auch in dem vorstehenden Überblick nur ein Teil der Elemente behandelt werden konnte, bei denen neuartige Oxidationsstufen auftreten, so zeigt diese Übersicht doch, daß auch auf dem Gebiet der präparativen anorganischen Chemie in letzter Zeit bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden sind, die zu grundsätzlichen neuen Erkenntnissen geführt haben und deren weitere Bearbeitung durchaus erfolgversprechend ist.

Eingeg. am 15. August 1951 [A 379]

Ultrarotspektroskopie als analytisches Hilfsmittel

Von Dr. W. LÜTTKE, Freiburg i. Br.*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Nach einer Besprechung der apparativen und theoretischen Grundlagen der Ultrarotspektroskopie wird an Hand einiger Beispiele aus der organischen Chemie die Anwendungsmöglichkeit in der qualitativen und quantitativen Analyse erläutert.

Die neuere Entwicklung der analytischen Chemie ist dadurch gekennzeichnet, daß neben den bisher üblichen chemischen Untersuchungen in ständig wachsendem Maße auch physikalische Verfahren zur Lösung analytischer Probleme herangezogen werden. Dies ist wohl darin begründet, daß physikalische Methoden häufig schneller und einfacher zum Ziele führen, ohne dabei die zu untersuchende Verbindung chemisch anzugreifen oder gar zu zerstören; zudem liefern sie oft auch genauere Ergebnisse als die chemischen Verfahren.

Unter den physikalischen Analysenmethoden hat seit etwa 15 Jahren die Ultrarot-Spektroskopie¹⁾ vor allem für die organische Chemie eine außerordentliche Bedeutung gewonnen. So waren z. B. 1935 in USA etwa 20 UR-Spektrographen (fast ausschließlich an Forschungsinstituten) in Betrieb, während heute dort etwa 5000 derartige Geräte, und zwar vorwiegend in der Industrie, benutzt werden. Die UR-Spektroskopie wurde wohl zuerst in Deutschland (BASF Ludwigshafen 1930)^{2,3)} zur Lösung chemisch-technischer Aufgaben angewandt. Trotzdem ist die ausgedehnte neuere Entwicklung vor allem auf England, Frankreich und Amerika beschränkt geblieben. Erst kürzlich hat diese Methode auch in Deutschland wieder breiteres Interesse gefunden; es sei hier z. B. auf die Abhandlung von R. Suhrmann⁴⁾ über das Teilgebiet der CH-Banden hingewiesen. Auch auf der Bunsentagung (Marburg-L. Mai 1950) wurden mehrere Vorträge über UR-Spektroskopie gehalten.

Auf die Raman-Spektroskopie soll hier nicht näher eingegangen werden. Zur Lösung wissenschaftlicher Aufgaben (z. B. Strukturbestimmung) ist sie für sich allein sowie auch als Ergänzung von UR-Untersuchungen unentbehrlich geworden. Ihre Verwendbarkeit in der analytischen Praxis⁵⁾ ist jedoch grundsätzlich etwas enger begrenzt: im Gegensatz zur UR-Spektroskopie lassen sich feste oder gasförmige Proben nur relativ schwierig und farbige, fluoreszierende oder hochmolekulare Verbindungen überhaupt nicht untersuchen. Außerdem war die UR-Spektroskopie durch die heute übliche automatische Registrierung der Spektren überlegen. In der Raman-Spektroskopie war man bisher überwiegend auf die photographische Methode und die damit verbundene umständliche Auswertung von Schwärzungsmessungen angewiesen. Die neuerdings entwickelten

* Erweiterte Fassung eines Vortrages, gehalten anlässlich der Studentenkurse auf der ACHEMA IX in Frankfurt a.M. am 13. 7. 1950.

¹⁾ In den angelsächs. Ländern und in Frankreich ist die Bezeichnung: Infrarot-Spektroskopie üblich; es wäre vorteilhaft, wenn sich diese Ausdrucksweise auch in den deutschen Literatur einbürgern würde.

²⁾ P. Gmelin, Chem. Fabrik 3, 470 [1930].

³⁾ E. Lehrer, Z. techn. Physik 18, 393 [1937]; 23, 169 [1942]; K. F. Luft, Angew. Chem. B 19, 2 [1947]; W. Siebert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 512 [1950].

⁴⁾ Diese Ztschr. 62, 507 [1950].

⁵⁾ J. Goubeau, Z. angew. Physik 1, 146 [1948]; vgl. auch ³⁾.

Registrierverfahren⁶⁾, die mit Hilfe von Sekundär-Elektronen-Vervielfachern arbeiten, eröffnen jetzt auch hier für quantitative Analysen wesentlich bessere Möglichkeiten.

Der UR-Spektralbereich erstreckt sich vom langwelligen Ende des Sichtbaren bis in die Gegend der Mikrowellen, d. h. also von $0,8 \mu$ bis 20000μ . Für analytisch-chemische Untersuchungen interessiert davon jedoch nur das Gebiet von etwa 1 bis höchstens 30μ , oder in Frequenzeinheiten (Wellenzahlen) ausgedrückt, von etwa 10000 bis 350 cm^{-1} . Der Bereich von $0,8$ bis 3μ wird als nahe, der von 3 bis 30μ als mittleres UR bezeichnet.

I. UR-Spektralphotometer

Bei der UR-Untersuchung durchstrahlt man eine Probe der Substanz (fest, flüssig oder gasförmig) mit einem kontinuierlichen UR-Spektrum und mißt dann Wellenlänge und Intensität der auftretenden Absorptionsbanden mit Hilfe eines UR-Spektralphotometers aus. Ein modernes, serienmäßig von der Industrie hergestelltes Gerät (Bild 1) besteht im allgem. aus folgenden Teilen:

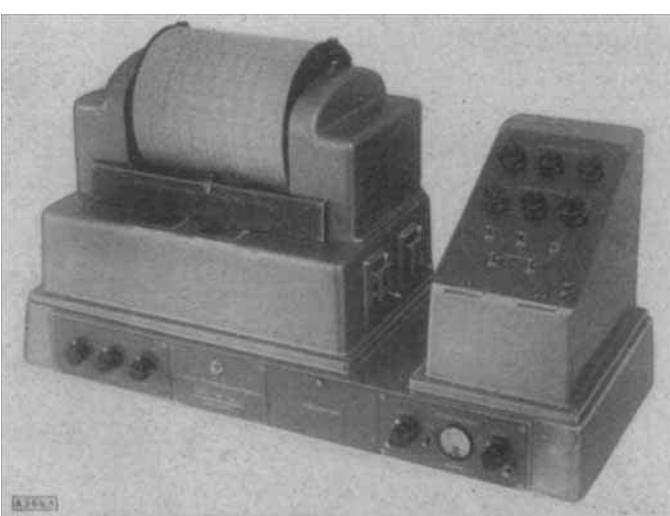


Bild 1. Außenansicht eines UR-Spektrographen (Perkin-Elmer Modell 21¹¹))

⁶⁾ D. H. Rank, R. V. Wiegand, J. opt. Soc. America 36, 325 [1946]; C. H. Miller, D. A. Long, L. A. Woodward, H. W. Thompson, Proc. physic. Soc. A 62, 401 [1949]; J. J. Heigl, B. F. Dudenbostel, J. F. Black, J. A. Wilson, Analyt. Chemistry 22, 154 [1950].

- 1) einer Strahlungsquelle, die im UR ein Kontinuum aussendet,
- 2) einem Monochromator zur spektralen Zerlegung der UR-Strahlung,
- 3) einem Strahlungsempfänger mit Verstärker und Registriegerät zur automatischen Aufzeichnung der Spektren,
- 4) einer Küvette, welche die zu untersuchende Substanz enthält (bei festen Stoffen: Objektträger).

Als Strahlungsquelle dient meist ein Nernst-Stift oder ein Siliciumcarbid-Stab, ein sog. Globar²⁾. Die verschiedenen Prismenmaterialien sind gekennzeichnet durch den Wellenlängenbereich, den sie absorptionsfrei durchlassen, und durch ihre Dispersion. Die obere Grenze des nutzbaren Bereiches ist aus Tab. 1 zu ersehen; das durch die Dispersion gegebene Auflösungsvermögen veranschaulicht Bild 2. Die Küvettenfenster¹⁰⁾ sollten möglichst aus dem gleichen Material wie die Prismen bestehen. Die Schichtdicken betragen je nach Konzentration und Aggregatzustand zwischen 0,001 und etwa 20 cm. Feste Stoffe lassen sich in Form dünner Filme oder als Pulver, in Paraffinöl eingebettet, untersuchen.

Die üblichen Monochromatoren arbeiten meist in der sog. Littrow-Aufstellung, bei der das Prisma zur Steigerung der spektralen Auflösung doppelt durchlaufen wird (vgl. Bild 3a und b).

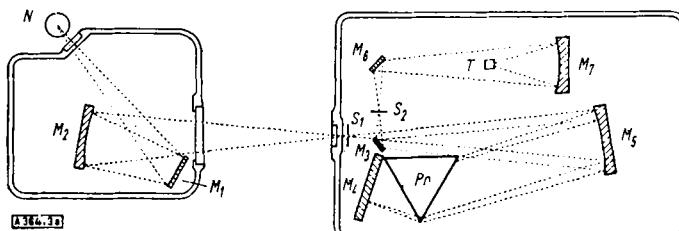


Bild 3a
Strahlengang eines Einzelstrahlspetrographen⁸⁾. (N Strahlungsquelle; M₁-M₇ Spiegel; S₁, S₂ Ein- u. Austrittsspalt, Pr Prisma, Th Thermoelement. Entnommen aus⁹⁾)

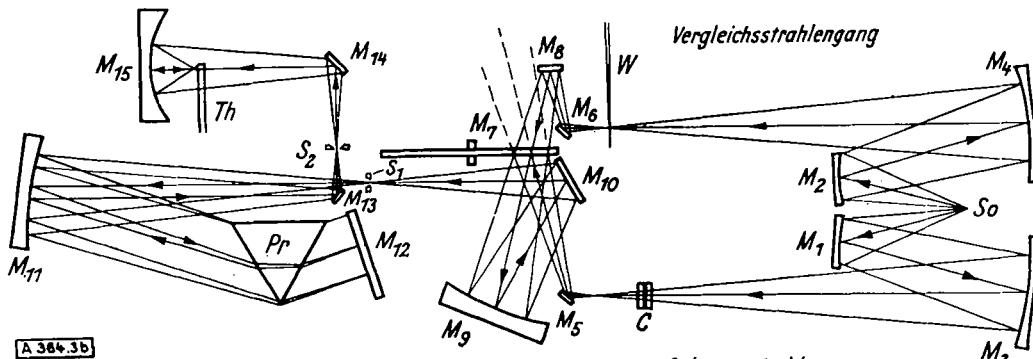


Bild 3b

Strahlengang eines Doppelstrahlspetrographen¹¹⁾. (N Strahlungsquelle; M₁-M₁₅ Spiegel; M₇ rotierender Sektor (Sektorrad); C Substanzprobe; W Kammblende, S₁, S₂ Ein- und Austrittsspalt; Th Thermoelement)

Sie enthalten an Stelle von Linsen Hohlspiegel, da diese absorptionsfrei und außerdem achromatisch sind.

Als Strahlungsempfänger¹²⁾ werden in technisch hergestellten Geräten fast ausschließlich Thermoelemente oder Bolometer verwendet, wobei heute noch nicht entschieden ist, welcher Empfängertyp leistungsfähiger ist. In Verbindung mit Gitterspektrographen besonders hoher Auflösung benutzt man neuerdings auch Halbleiter-Photozellen¹³⁾ (Pb-Sulfid, -Selenid oder -Tellurid sowie Thallium-sulfid), die allerdings eine obere Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 3 – 5 μ besitzen.

Die neuere Entwicklung der „klassischen“ Strahlungsempfänger (Thermoelement und Bolometer) hat zu einer wesentlichen Steigerung ihrer Empfindlichkeit (bis zu optimal $5 \cdot 10^{-11}$ Watt Lichtleistung) geführt, wodurch die Genauigkeit der Intensitätsmessung erhöht und die spektrale Auflösung der Monochromatoren besser ausgenutzt werden kann. Zudem ließ sich (bei allerdings geringerer Empfindlichkeit) die Einstellzeit (Zeitkonstante) mitunter bis auf 0,005 sec herabdrücken, so daß man zur Verstärkung des schwachen Photostromes, den der Empfänger abgibt, eine Wechsellicht-Methode anwenden kann: Hierzu wird das von der Strahlungsquelle ausgehende Licht durch einen rotierenden Sektor mit etwa 5 bis 25 Hz periodisch unterbrochen. Der Strahlungsempfänger liefert dann im gleichen Rhythmus eine Wechselspannung, die einfacher als eine Gleichspannung verstärkt und dann (nach Gleichrichtung) mit einem Tintenschreiber automatisch registriert werden kann. Die Leistungsfähigkeit derartiger Spektralphotometer ist vor allem durch die folgenden Größen begrenzt:

- 1) durch den thermischen Störpegel des Strahlungsempfängers und der Verstärkeranordnung,
- 2) durch das spektrale Auflösungsvermögen des Monochromators,
- 3) durch die Reproduzierbarkeit der Wellenlängeneinstellung.

¹¹⁾ J. U. White, M. D. Liston, J. opt. Soc. America 40, 29 [1950]. (Beschreibung des Perkin-Elmer-Spektralphotometers Modell 21 mit betriebs-techn. Einzelheiten).

¹²⁾ I. Amdu, N. L. Brown, Rev. Sci. Instruments 20, 435 [1949]; E. F. Daly, G. B. B. M. Sutherland, Proc. phys. Soc. A 62, 205 [1949]; M. J. E. Golay, Rev. Sci. Instruments 20, 816 [1949]; R. C. Jones, J. opt. Soc. America 39, 327, 343, 344 [1949]; Thermistor-Bolometer: Bell Tel. Record 19, 106 [1940].

¹³⁾ P. Görlach, Z. Naturforsch. 6a, 507 [1950]; G. B. B. M. Sutherland, E. F. Daly, Nature [London] 158, 873 [1946]; 160, 793 [1947]; 161, 281 [1947]; C. H. Miller, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A 200, 2 [1949]; Trans. Faraday Soc. 46, 22 [1950]. R. Mathis, F. Bossom, G. Gauthier, M. Larnaudie, J. physique Radium 11, 300 [1950]; A. Elliott, E. Ambrose, R. Temple, J. sci. Instruments 27, 21 [1950].

Tabelle 1
Obere Grenze des nutzbaren Wellenlängenbereichs verschiedener UR-Prismenmaterialien^{8,9)}

Material	Formel	langwellige Durchl. Grenze μ	cm ⁻¹	Bes. Eigenschaften
Glas		2,5	4000	
Quarz	SiO ₂	3,5	2900	Absorpt. bande b. 2,8 μ
Lithiumfluorid .	LiF	7,0	1400	sehr schwach feuchtigk.-empfindl.
Flußspat	CaF ₂	10,5	950	mech. u. therm. empfindl.
Steinsalz	NaCl	15,0	650	feuchtigk.-empfindl.
Kaliumchlorid .	KCl	18,0	550	"
Kaliumbromid .	KBr	25,0	400	"
KRS 5	Tl (Br + J)	40,0	250	weich, schlechte Dispersion

Obere Grenze des nutzbaren Wellenlängenbereichs verschiedener UR-Prismenmaterialien^{8,9)}

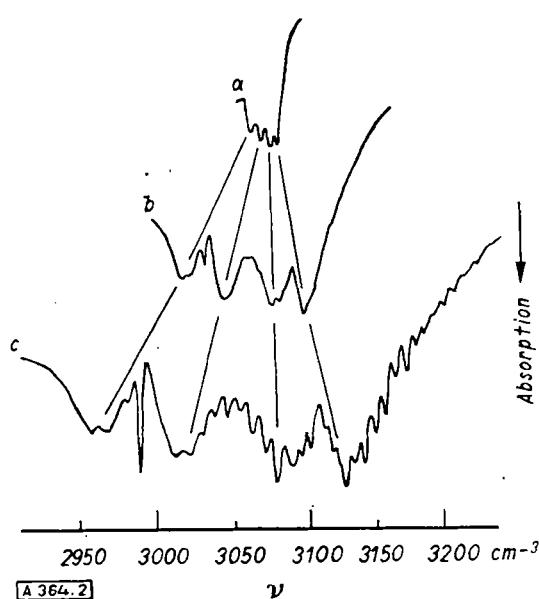


Bild 2

Auflösungsvermögen verschiedener Prismenmaterialien, dargestellt an den CH-Valenzschwingungen des Athylens⁹⁾. (S = Spaltbreite; die Frequenzskala bezieht sich auf das mit LiF-Prisma aufgenommene Spektrum, Banden gleicher Frequenz sind durch Querlinien verbunden). a = NaCl-Prisma (S = 0,015 mm); b = CaF₂-Prisma (S = 0,043 mm); c = LiF-Prisma (S = 0,037 mm)

⁷⁾ W. Brügel, Z. Physik 127, 400 [1950].

⁸⁾ R. Suhrmann, H. Luther, Chem. Ing. Technik 22, 409 [1950].

⁹⁾ V. Z. Williams, Rev. sci. Instruments 19, 135 [1948].

¹⁰⁾ Z. B.: N. B. Colthup, Rev. Sci. Instruments 18, 64 [1947]; vgl. auch ⁹⁾.

Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Typen von UR-Spektrometern, nämlich Einzelstrahl- und Doppelstrahl-Geräte. Ein Einzelstrahl-Spektrograph¹⁴⁾ (Strahlengang siehe Abb. 3a) arbeitet nach einer Ausschlagsmethode und registriert unmittelbar die Plancksche Strahlungskurve der Lichtquelle. Die Absorptionsbanden erscheinen darin als mehr oder weniger große Zacken (Bild 4a). Dabei verursacht die intensive UR-Absorption des Wasserdampfes und des CO₂ in der Luft empfindliche Störungen: Banden, die zufällig in diese Spektralbezirke

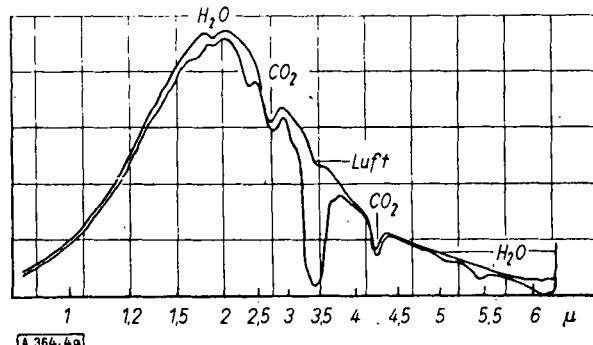


Bild 4a
UR-Spektrum von α -Butylen³⁾ mit Einzelstrahlspektrograph

fallen, können nur ungenau vermessen werden. Will man Lösungen untersuchen, so muß man die Kurven des reinen Lösungsmittels und der Lösung für sich aufnehmen und dann die Eigenabsorption des Lösungsmittels nach umständlichen Rechenverfahren eliminieren.

Alle diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn man einen Doppelstrahl-Spektrographen^{8, 11, 16)} (Strahlengang s. Bild 3b) benutzt; dieser arbeitet nach einer Kompensationsmethode und registriert die prozentuale Absorption. Man läßt zwei identische Strahlenbündel abwechselnd das Spektrometer durchlaufen. Das eine von ihnen passiert die Küvette mit der Lösung, das andere die Vergleichsküvette mit dem reinen Lösungsmittel. Durch besondere mechanische und elektrische Vorrichtungen läßt es sich erreichen, daß so direkt das Verhältnis der beiden Photoströme, d. h. die prozentuale Absorption aufgezeichnet wird (Bild 4b). Dabei hebt sich die Intensitätsverteilung der Strahlungsquelle, die atmosphärische CO₂- und H₂O-Absorption sowie die Eigenabsorption des Lösungsmittels so weitgehend heraus, daß man bei Lösungsuntersuchungen direkt die Absorption der gelösten Substanz erhält.

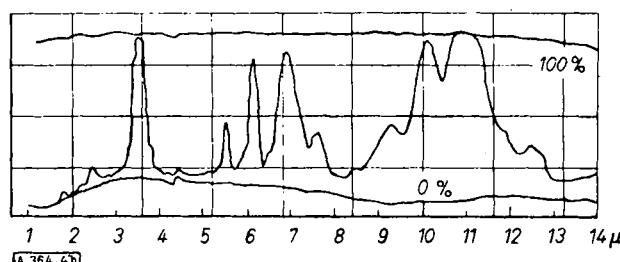


Bild 4b
UR-Spektrum von α -Butylen³⁾ mit Doppelstrahlspektrograph

In modernen Einzel- und auch Doppelstrahl-Geräten wird die (durch die Planck-Kurve bedingte) unterschiedliche Intensität der Strahlungsquelle durch kontinuierliches Verstellen der Spaltbreite ausgeglichen und die Wellenlängen durch eine besondere Steuerscheibe so eingestellt, daß auf dem Registrierblatt eine lineare λ -Teilung entsteht.

Die Registrierzeit für das ganze sog. Steinsalz-Gebiet (NaCl-Prisma!) beträgt etwa 20 min. Die üblicherweise für UR-Analysen benötigte Substanzmenge ist sehr klein: häufig genügen schon 5 bis 50 mg.

¹⁴⁾ Z. B. D. H. Whiffen, H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1945, 268; vgl. auch F. Löwe, Chemiker-Ztg. 74, 396 [1950].
¹⁵⁾ Z. B. J. D. Hardy, A. I. Ryer, Phys. Rev. 55, 1112 [1939]; W. M. Avery, J. opt. Soc. America 31, 633 [1941]; N. Wright, L. W. Herscher, ebd. 37, 211 [1947]; W. S. Baird, H. M. Bryan, G. Ogden, D. Lee, ebd. 37, 754 [1947]; G. B. B. M. Sutherland, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 41, 171 [1945].

Zusammenfassende Darstellungen der UR-Technik findet man bei K. F. Luft, W. Siebert⁸⁾, bei R. Suhrmann und H. Luther⁸⁾ und (am ausführlichsten) bei V. Z. Williams⁹⁾. Ferner sei auf die Buchliteratur verwiesen^{15a)}. Regelmäßige Jahresberichte über das gesamte Gebiet der UR-Spektroskopie mit ausführlichen Literaturzitaten: s. 16b).

II. Die Entstehung der UR-Spektren¹⁶⁾

Um die Entstehung der UR-Spektren verständlich zu machen, sei das mechanische Modell einer mehratomigen Moleköl betrachtet. Man kann es sich näherungsweise als ein System von Massenpunkten (den Atomkernen) vorstellen, die geometrisch in bestimmter Weise angeordnet sind und durch Federn (die chemischen Bindungskräfte) in Gleichgewichtslagen gehalten werden, um die sie Schwingungen ausführen können, sobald ihnen die nötige Anregungsenergie zugeführt wird.

Bewegen sich dabei zwei derartig miteinander verknüpfte Atome auf ihrer Verbindungsline (dem Valenzstrich), so nennt man dies nach einer von R. Mecke¹⁷⁾ bereits 1930 eingeführten Bezeichnung eine „Valenzschwingung“ (mit v bezeichnet); führt dagegen die Bewegung dreier Atome zur Verbiegung des von ihnen eingeschlossenen Valenzwinkels, so spricht man von einer „Deformationsschwingung“ (δ)¹⁸⁾.

Eine n -atomige, nicht-lineare Moleköl kann (3n-6), eine lineare (3n-5) innere Schwingungen, sog. Normalschwingungen ausführen. Jede von diesen hat eine genau definierte Frequenz v , deren Zahlenwert, wie aus der Mechanik bekannt ist, bei Vernachlässigung der Kopplung mit den benachbarten Atomen durch die Größe der mitschwingenden Massen und durch die Federkraft (folglich durch die Potentialfunktion) gegeben ist:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad f = \text{Federkraftkonstante}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{reduzierte Masse}$$

Bild 5 zeigt die mechanisch möglichen Schwingungsformen (Normalschwingungen) einiger einfacher Moleköl.

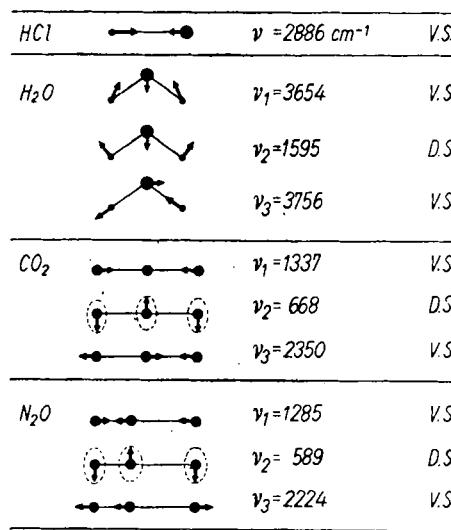


Bild 5
Normalschwingungen einiger einfacher Moleköl. (V. S. Valenzschwingung, D. S. Deformationsschwingung)

^{16a)} C. Schaefer u. F. Matossi: Das ultrarote Spektrum, Berlin 1930. M. Czerny u. G. Roeder, Erg. d. ex. Naturwiss. 17, 70 [1938]; O. Reinkober in Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 9, II, 1 [1934]; J. Lecomte: Le Spectre infrarouge, Paris 1928; G. R. Harrisson, R. C. Lord, J. K. Loofbourrow: Practical Spectroscopy, New York 1948; W. Brügel: Physik u. Technik der UR-Streuung, Hannover 1951.

^{16b)} R. B. Barnes, R. C. Gore, Analyt. Chemistry 21, 7 [1949]; 22, 7 [1950]; 23, 7 [1951].
¹⁷⁾ Die Theorie der UR-Spektren ist dargestellt in: E. Teller in Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 9, II, 43 [1934]; G. Herzberg: Molekülspektren u. Moleküllstruktur I, Dresden 1939 (nur zweiatomige Moleköl); G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, New York 1945; J. P. Mathieu: Spectres de vibration et symétrie des molécules, Paris 1948; Überblick über die Schwingungsformen einfacher Moleküle: E. Bartholomé, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 341 [1936].

¹⁷⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 589 [1930].
¹⁸⁾ Die Begriffe „Valenz- und Deformationsschwingung“ sind nur als Grenzfälle zu betrachten. Die Durchrechnung von Molekölmodellen ergibt nämlich, daß eine Aufteilung der Normalschwingungen in diese beiden Klassen sich nur dann durchführen läßt, wenn die Valenzkraftkonstanten etwa 5–10 mal größer als die Deformationskonstanten sind; nur unter dieser Voraussetzung koppeln die beiden Schwingungsformen nur schwach miteinander.

Als Folge der inneren Schwingungen einer Moleköl bewegen sich nicht nur die Massen ihrer Atome, sondern auch die damit verkoppelten elektrischen Ladungen. Dies kann zu einer periodischen Änderung des molekularen Dipolmoments führen. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik kann eine bestimmte Normalschwingung einer Moleköl unter Absorption elektromagnetischer Strahlung nur dann angeregt werden¹⁹⁾, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind:

- 1) Normalschwingung und eingestrahlte Energie müssen gleiche Frequenz besitzen (Resonanzbedingung),
- 2) die Normalschwingung muß zu einer Dipolmomentänderung nach Größe oder Richtung führen (Auswahlregel)²⁰⁾.

Zu 1): Rechnung und Erfahrung haben gezeigt, daß die Frequenzen der innermolekularen Schwingungen in den Frequenzbereich des UR-Spektrums fallen.

Zu 2): Ob eine Normalschwingung eine Dipolmomentänderung hervorruft oder nicht, hängt von den Symmetrieeigenschaften der betr. Moleköl ab: Bei Molekölern, die im Ruhezustand irgendwelche Symmetrieelemente besitzen, kann es einzelne Normalschwingungen geben, die aus Symmetriegründen das Dipolmoment ungeändert lassen; sie erscheinen dann nicht im UR-Spektrum und werden deshalb als „UR-inaktiv“ bezeichnet.

Beispiele sind die (einige mechanisch mögliche) Schwingung der aus zwei gleichen Atomen bestehenden zweiatomigen Molekölern (z. B. H₂, N₂, O₂) und die symmetrische Valenzschwingung ($\nu = 1337 \text{ cm}^{-1}$) des CO₂ (vgl. Bild 5).

Außerdem treten aber auch bei symmetrischen Molekölern stets noch Schwingungen auf, die durch eine unsymmetrische Verzerrung des Kerngerüstes das Dipolmoment nach Richtung oder Größe ändern. Da derartige Schwingungen in UR-Absorption beobachtet werden können, werden sie „UR-aktiv“ genannt. Zu diesem Typ gehören z. B. die unsymmetrische Valenz- und die Deformationsschwingung des CO₂ ($\nu = 2350$ und 668 cm^{-1}), die beide dieser Moleköl ein vom Ruhewert 0 verschiedenes Dipolmoment erteilen.

Am UR-Spektrum des Wassers sieht man, daß nicht notwendig jede Moleköl, die Symmetrieelemente besitzt, auch inaktive Schwingungen aufweist; mit der Symmetrie C_{2v} (d. h. mit einer zweizähligen Drehachse und 2 Symmetrieebenen) sind vielmehr alle drei möglichen Schwingungsformen UR-aktiv.

Moleköl mit besonders hohem Symmetriegrad (mit einer mindestens dreizähligen Drehachse) zeigen noch eine Besonderheit: Es treten Normalschwingungen auf, die je paarweise oder sogar auch zu dritt frequenzgleich sind; sie heißen „entartet“ und führen im UR-Spektrum zu nur je einer gemeinsamen Absorptionsbande. Beispiele sind das CO₂ und das N₂O, die ja in der Längsrichtung eine „unendlichzählige“ Symmetriearchse besitzen. Diese Moleköl besitzen genau genommen je zwei zueinander orthogonale Deformations- (Knick-)Schwingungen von gleicher Frequenz; die eine hat man sich in, die andere senkrecht zu der Papierebene schwingend zu denken. Diese beiden Schwingungen überlagern sich mit beliebiger Phase zu den in Bild 5 durch die punktierten Linien angedeuteten Drehbewegungen, welche zu einer Bande (für CO₂: 668 cm^{-1} , N₂O: 589 cm^{-1}) führen. Das Auftreten von entarteten Schwingungen bei höher-symmetrischen Molekölern bewirkt, daß deren UR-Spektren oft erheblich einfacher aussehen als diejenigen von Molekölern mit gleicher Atomzahl, aber geringerer Symmetrie.

Völlig unsymmetrische oder sehr niedrig symmetrische Moleköl wie z. B. HCl oder N₂O besitzen stets ein permanentes Dipolmoment, das zwangsläufig durch jede Normalschwingung geändert wird; bei diesen Molekölern sind daher alle Schwingungen UR-aktiv. Würde z. B. das Distickstoffmonoxyd N≡N=O den (linearen, symmetrischen) Bau N—O—N besitzen, so sollte es ebenso wie CO₂ dipollos sein und nur zwei UR-aktive Schwingungen zeigen. Da jedoch ein Dipolmoment von 0,17 D und drei UR-aktive Schwin-

¹⁹⁾ Auf die bei $\lambda > 40 \mu$ auftretenden, durch Strahlung des nahen und des mittleren Ultrarot stets mitangeregten Rotationspektren gehen wir hier nicht ein, da sie bisher nicht für analytische Zwecke herangezogen wurden.

²⁰⁾ Der Dipolmoment-Änderung entspricht quantenmechanisch ein „Übergangsmoment“.

gungen gefunden werden, kann das N₂O nur unsymmetrisch, und wie die Feinstruktur-Analyse seiner UR-Banden außerdem zeigt, nur linear gebaut sein.

Jeder aktiven Normalschwingung entspricht eine eigene Absorptionsbande, eine sog. Grundschwingung. Da die oben betrachteten Oszillatoren jedoch stets mehr oder weniger anharmonisch schwingen, sind die Grundschwingungen einer Moleköl noch von Ober- und Kombinationsschwingungen von meist geringerer Intensität begleitet. Die Frequenzen der Oberschwingungen sind in allerdings nur grober Näherung ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz; die Kombinationsbanden lassen sich als Summe oder Differenz der Frequenzen zweier (oder dreier) Grund- oder Oberschwingungen darstellen. Die Gesamtheit aller dieser Banden bildet das Ultrarot-Schwingungsspektrum der betr. Moleköl²¹⁾.

Während die Frequenzlage einer Bande, wie oben erwähnt, von der mitschwingenden Masse und der Bindungsstärke (Federkraft) abhängt, wird die Intensität der Bande durch die mitschwingende Ladung, d. h. durch die Stärke der Dipolmomentänderung bestimmt. Man hat dabei als „Intensität“ die Gesamtabsorption A der Bande, d. h. ihren Flächeninhalt aufzufassen, den man erhält, wenn man den molekularen Extinktionskoeffizienten gegen die Frequenz aufträgt und die so erhaltene Kurve ausplanimetriert. In Analogie zur Frequenzbeziehung

$$I/\mu = 4 \pi^2 \cdot v^2$$

gilt dann für die Absorptionsstärke eines Einzeloszillators²²⁾

$$\epsilon^2/\mu = \frac{3 c^2 \cdot A}{\pi} \quad \begin{aligned} \epsilon &= \text{mitschwingende Ladung in elektrostat. Einh.} \\ c &= \text{Lichtgeschwindigkeit} \end{aligned}$$

Für die Oberschwingungen ist dieser Wert noch mit einem Faktor zu multiplizieren, welcher der Anharmonizität der Bindungen Rechnung trägt. Bei der CH-Bindung ergaben die Messungen²²⁾ mitschwingende Ladungen in der Größenordnung von 10 bis 40% der Elementarladung. Aus der Änderung dieser Größe in den Oberschwingungen, in denen die Dehnungsbeanspruchung der Bindungen ja anwächst, kann man die Polarität der Bindung und auch ihre innere Polarisierbarkeit (d. h. den Ladungsbetrag, der erst durch die Schwingung induziert wird) ermitteln und damit gewisse Beziehungen zur chemischen Reaktionsfähigkeit der Bindungen aufstellen. Es handelt sich hier um ein noch in der Entwicklung befindliches bisher nur wenig beachtetes Anwendungsgebiet der UR-Spektroskopie.

Aus der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von der Größe der mitschwingenden Massen und der Valenzkräfte folgt, daß sich die UR-Spektren zweier Molekölern stets voneinander unterscheiden müssen, auch wenn diese Molekölern dieselben Atome, jedoch in verschiedenartiger Anordnung enthalten (Isomere! aber nicht optische Antipoden) und erst recht natürlich, wenn sie aus verschiedenen Atomen aufgebaut sind. So lassen sich auch cis-trans-Isomere mit gleichen Substituenten (z. B. Dichloräthylen oder β-Butylen, vgl. Bild 13) an Hand ihres UR- (und auch Raman-)Spektrums unterscheiden; dies beruht darauf, daß die trans-Form ein Symmetrie-Zentrum besitzt, die cis-Form aber nicht. Diese höhere Symmetrie der trans-Form bedingt, daß ihr Schwingungsspektrum stets eine geringere Zahl von spektral aktiven Banden aufweist als das der niedriger-symmetrischen cis-Form.

Spektren von Molekölern, in denen einzelne Atome durch ihre Isotopen ersetzt sind, unterscheiden sich auf Grund der Massendifferenzen in der Frequenzlage einzelner Banden; die gesamte Struktur dieser Spektren bleibt jedoch wegen der Gleichheit der Kraftkonstanten i. allg. erhalten. (Die auftretenden Frequenzverschiebungen sind allerdings nur bei den leichten Atomen, H, D, ¹²C, ¹³C, hinreichend groß, um mit Prismenspektrographen beobachtet zu werden.)

Die mechanisch möglichen (3n-6) Normalschwingungen einer n-atomigen Moleköl würden nun (zusammen mit ihren zahlreichen

²¹⁾ Raman-Linien werden durch alle Normalschwingungen hervorgerufen, die mit einer Änderung der Polarisierbarkeit der Moleköl verbunden sind.

²²⁾ E. Lippert, R. Mecke, Z. Elektrochem. chem. angew. physik. Chem. 55, 366 [1951], im Druck; R. Mecke, Faraday Soc. Disc. 9, 161 [1950]; R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 38 [1950]; R. Mecke, J. chem. Physics, im Druck; vgl. auch: A. M. Thorndike, A. J. Wells, E. B. Wilson jr., J. chem. Physics 15, 157 [1947]. W. L. Gent, Quart. Rev. chem. Soc. II, Nr. 4, 383 [1948].

Kombinations- und Oberschwingungen) äußerst schwer entwirrbare Spektren ergeben, wenn nicht zwei glückliche Umstände eine Vereinfachung herbeiführen würden:

1. Trägt eine Molekel mehrere gleiche Gruppen, so besitzen diese häufig eine gemeinsame Absorptionsbande (wie z. B. die CH_2 - und CH_3 -Bande in Kohlenwasserstoffen).

2. Zahlreiche funktionelle Gruppen besitzen spezifische Absorptionsbanden, deren Frequenzlage in erster grober Näherung von der besonderen Art des Molekelrestes unabhängig ist. Z. B. zeigen alle Aldehyde, Ketone, Ester und Carbonsäuren eine intensive Bande in der Gegend von 1700 cm^{-1} , die eindeutig der C=O -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Man hat es hier mit sog. Gruppenfrequenzen²³⁾ zu tun. Sie treten stets dann auf, wenn in einer Molekel einzelne Atome in ihren Massen oder aber einzelne Bindungen in ihren Kraftkonstanten von denen des Molekelrestes abweichen. Man erkennt dies deutlich aus den Bildern 6a und 6b, die eine Übersicht über die wichtigsten, bisher festgestellten Gruppenfrequenzen enthalten: Die CH -, OH -, NH -, C-Halogen-Gruppen (abweichende Masse!) absorbieren ebenso in begrenzten, spezifischen Bereichen wie die C=O , C=C , $\text{C}\equiv\text{C}$, C=N -Bindungen („abweichende“ Bindungskräfte!). Man gewinnt derartige Gruppenfrequenzen einerseits aus vollständigen Schwingungsanalysen an einfach gebauten Molekeln und andererseits daraus, daß man eine große Anzahl von Spektren strukturell ähnlicher oder homologer Verbindungen auf gemeinsame Züge hin durchmustert. Erfahrungsgemäß berechtigt das Auftreten einer bestimmten Gruppenfrequenz zu dem sicheren Schluß, daß die zugehörige Atomgruppierung tatsächlich in der untersuchten Mo-

lekül vorhanden ist. Es ist einleuchtend, daß hiermit ein wertvolles Hilfsmittel für die spektroskopische Strukturaufklärung und für die qualitative Analyse gewonnen ist.

Verbindungstyp	Substanz-Beispiel	Frequenzlage (cm^{-1})	Absorpt.-Stärke pro CH-Bindung (cm/Mol)
„Hyperaromatisch“	Furfurol	—	—
Aromatisch	Pyrrrol	9050	1400
	Benzol	8750	2000—2400
Olefinisch	Pyridin	—	—
Aliphatisch	Cyclo-octa-tetraen	8580	2450
CH_3	Hexamethyläthan	8430	1830
CH_2	Cyclohexan	8300	2330

a) Einfluß eines unterschiedlichen C-Gerüstes

Verbindungsklasse	Substanz-Beispiel	Frequenzlage (cm^{-1})	Absorpt.-Stärke pro CH-Bindung (cm/Mol)
Nitroverbindungen	Nitromethan	8720	1330
Aldehyde	Acetaldehyd	8500	1500
Ketone	Aceton	—	—
Nitrile	Acetonitril	8570	1680
Carbonsäuren	Essigsäure	8580	1730
Ather	Däthyläther	8480	2600
Monohalogenide	n-Propylchlorid	8500	2700
Polyhalogenide	Chloroform	8700	3000
n-Alkohole	Methylalkohol	8360	3120

b) Einfluß verschiedener Substituenten in aliphatischen Verbindungen
Tabelle 2
Frequenzlage und Absorptionsstärke verschiedener CH-Schwingungen²³⁾
(2. Oberschwingung der CH-Valenzschwingung)

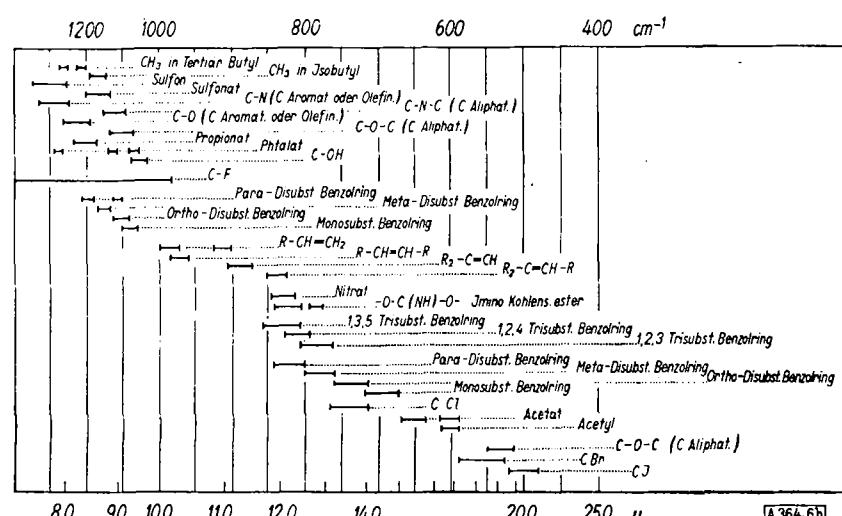
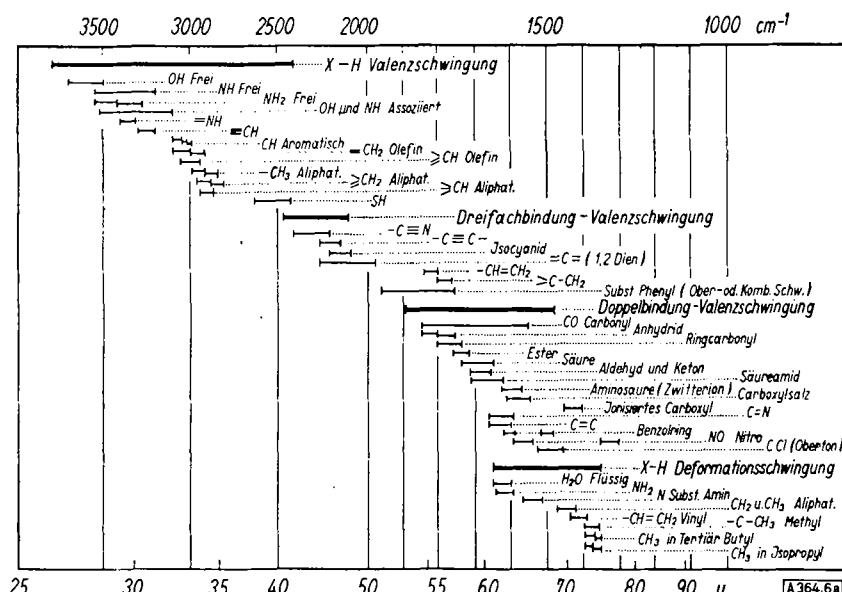


Bild 6a und b

Zuordnungsdiagramme: Charakteristische Frequenzen verschiedener Atomgruppen

²³⁾ J. Goubeau, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 505 [1950].

Bei genauerer Untersuchung zeigt sich freilich, daß die Gruppenfrequenzen innerhalb kleinerer Spektralbereiche spezifische Schwanungen ihrer Frequenzlage aufweisen; diese lassen sich erklären durch feinere Unterschiede im Bindungszustand der einzelnen Gruppen, wie sie etwa durch die Anwesenheit elektropositiver oder -negativer Substituenten oder auch durch Besonderheiten in der Struktur des restlichen Molekelgerüstes (z. B. Ringspannung, Konjugation von Doppelbindungen, Wasserstoff-Brücken, Chelation) hervorgerufen werden können. Auf Grund dieser Erscheinung kann man z. B. ein Aldehyd-Carbonyl von einem Ester- oder Säure-Carbonyl unterscheiden²⁴⁾. Tab. 2 zeigt als weiteres Beispiel, wie stark verschieden die Frequenzlage der CH-Valenzschwingung in aliphatischen, aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen ist. Hier läßt sich eine noch feinere Differenzierung erreichen, wenn man nicht nur die Frequenzlage, sondern auch die spezifische Absorptionsstärke der einzelnen Bänder heranzieht²²⁾.

III. Qualitative Analyse

Während etwa Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex oder Verbrennungswärme einen Stoff jeweils nur durch eine einzige Zahlenangabe charakterisieren, geschieht dies beim UR-Spektrum viel spezifischer durch eine erhebliche Anzahl von Bändern (meist 20–30), die ihrerseits durch Frequenz und Intensität bestimmt sind.

Man hat das UR-Spektrum daher als „Fingerabdruck“²⁵⁾ einer Molekelart bezeichnet und es zur Lösung vor allem der beiden folgenden Aufgaben aus dem Gebiet der qualitativen Analyse herangezogen:

²⁴⁾ E. J. Hartwell, R. E. Richards, H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1948, 1436.

²⁵⁾ H. W. Thompson, G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. 41, 198 [1945].

1) Reinigungsprüfung und qualitativer Nachweis von Gemischkomponenten

Man prüft das UR-Spektrum der untersuchten Substanz auf Banden von Fremdstoffen; hierbei ist es zweckmäßig, aber nicht immer notwendig, das Spektrum der Rein-Substanz und der möglichen Verunreinigungen zu kennen. Als Beispiel sei die Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffs²⁶⁾ besprochen, der im nahen UR meist als Lösungsmittel benutzt wird, da er (wegen der großen Massen seiner Chloratome) unterhalb von $6\text{ }\mu$ absorptionsfrei ist. In den von der Industrie als „reinst“ oder „p. a.“ gelieferten Produkten finden sich jedoch immer Absorptionsbanden, die auf Grund ihrer Frequenzlage und durch Vergleichsmessungen den CH-Valenzschwingungen des Chloroforms und des Trichloräthylen zugeordnet werden müssen (vgl. Bild 7). Diese Verunreinigungen lassen sich durch Destillation völlig entfernen, wenn der Fortschritt der Reinigung an der Intensitätsabnahme der Fremdstoff-Banden in den einzelnen Fraktionen laufend kontrolliert wird. Die Destillation kann bis zur „spektroskopischen Konstanz“ fortgesetzt werden, d. h. bis die Intensität der Banden von CHCl_3 und C_2HCl_3 unter die experimentelle

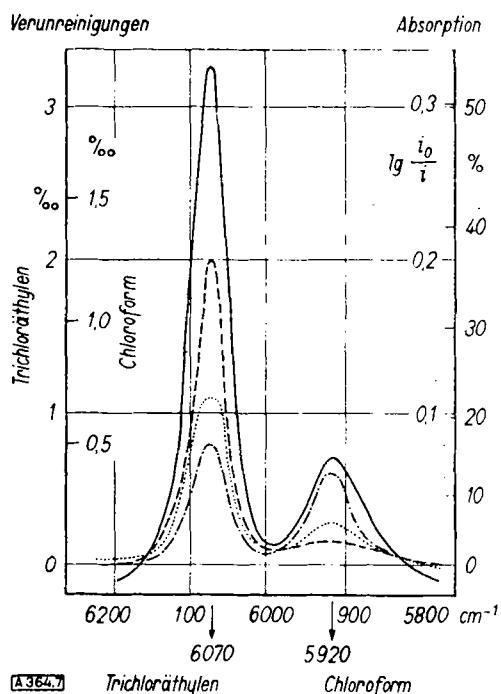


Bild 7

UR-Spektroskopische Reinigungsprüfung von Tetrachlorkohlenstoff²⁶⁾. (Schichtdicke 20 cm , $t = 20^\circ\text{ C}$). Die verschiedenen punktierten Linien entsprechen den verschiedenen Destill.-Fraktionen

Nachweisgrenze gesunken ist; diese beträgt im besonders günstigen Fall des CCl_4 weniger als 0,1 Promille. In gleicher Weise kann auch der Wasser-Gehalt und die Trocknung mancher organischer Verbindungen überprüft werden, was z. B. bei Gefriermitteln für Kältemaschinen von Bedeutung ist²⁷⁾.

2) Strukturaufklärung und Identifizierung unbekannter Verbindungen

Man nimmt das Spektrum der unbekannten Substanz auf und ordnet dann die beobachteten Absorptionsbanden an Hand der in den Bildern 6a und 6b dargestellten Gruppenfrequenz-Diagramme soweit wie möglich bestimmten Atomkonfigurationen zu. Vor allem bei Kenntnis weiterer physikalischer und chemischer Eigenschaften ist dann meist schon eine Vermutung auf eine oder nur wenige ganz bestimmte Verbindungen möglich. Man hat diese dann nach Möglichkeit zu synthetisieren, ihr Spektrum aufzunehmen und mit dem der unbekannten Substanz zu vergleichen. Bei Übereinstimmung der beiden Spektren ist die Identität der beiden Verbindungen sichergestellt.

Beispiele

In vielen Fällen wird keine vollständige Strukturbestimmung verlangt, sondern man soll eine Molekel nur auf das Vorhandensein bestimmter Bauelemente oder funktioneller Grup-

²⁶⁾ F. Oswald, R. Mecke, Spectrochimica Acta 1951, im Druck.

²⁷⁾ A. F. Benning, A. A. Ebert, C. F. Irwin, Refrig. Eng. 66, 166 [1948].

pen „abtasten“. Die Methodik solcher Untersuchungen sei an einigen Beispielen aus der makromolekularen Chemie erläutert²⁸⁾ (vgl. dazu Bild 8): Lange Zeit stand die Frage zur Diskussion, ob und wieweit die Kohlenwasserstoffkette des Polyäthylens verzweigt sei. Wenn Verzweigungen vorliegen, muß

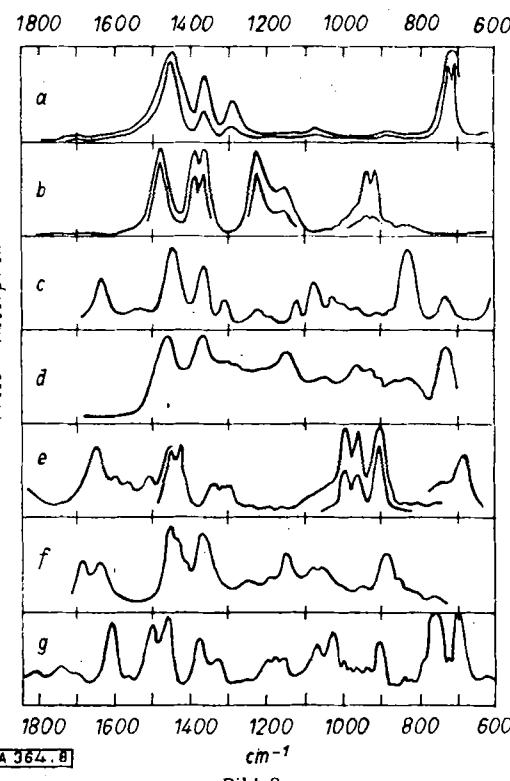
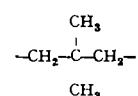


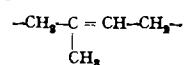
Bild 8
UR-Spektren von Hochpolymeren²⁸⁾. a = Polyäthylen, b = Polyisobutylen, c = Naturkautschuk (Crepe rubber), d = Hydrokautschuk, e = Buna 85, f = Methylkautschuk, g = Polystyrol (entnommen aus²⁸⁾)

die Molekel Methyl-Gruppen enthalten. Durch Vergleich mit den Spektren einfacher Paraffine und mit Hilfe des Gruppenfrequenz-Diagramms (Bild 6) zeigt sich, daß von den UR-Banden des Polyäthylen die bei 1460 cm^{-1} sowohl durch eine Deformations-Schwingung der CH_3 - als auch der CH_2 -Gruppe erzeugt wird, während die bei 1375 cm^{-1} der Methyl-Gruppe allein zuzuweisen ist. Aus der Intensität dieser letzteren Bande hat man auf den Verzweigungsgrad geschlossen²⁹⁾: in den untersuchten Produkten entfiel je nach Polymerisationsgrad jeweils eine Methyl-Gruppe auf 20–50 CH_2 -Gruppen. Die Banden bei 725 cm^{-1} sind Schwingungen der Kohlenstoffkette zuzuschreiben. Wird Polyäthylen thermisch abgebaut, so erscheint eine Bande bei 1650 cm^{-1} , die der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zukommt; wird es oxydiert, so tritt die typische Carbonyl-Absorption bei 1710 cm^{-1} auf. Eine besonders genaue Untersuchung dieses Problems wurde kürzlich durchgeführt³⁰⁾.

Im Spektrum von Poly-isobutylen findet sich naturgemäß eine viel stärkere Methyl-Absorption; die Banden bei 1200 und 950 cm^{-1} dürften der Gruppierung



zukommen. Im Naturkautschuk beobachtet man außer der CH_2 - und der CH_3 -Absorption auch zwei Banden bei 1645 und 840 cm^{-1} , welche für die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (1645) und für Trialkyl-Olefine (845) der Konfiguration

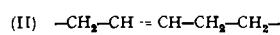
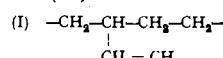


typisch sind; sie verschwinden bei der Hydrierung, während gleichzeitig die oben erwähnte Ketten-Schwingung bei 725 cm^{-1} an Intensität erheblich zunimmt.

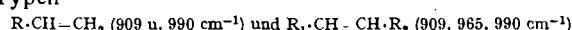
²⁸⁾ H. W. Thompson u. P. Torkington, Trans. Faraday Soc. 41, 246 [1945].
²⁹⁾ S. auch: J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. [London] A 175, 208 [1940]; L. Glatt, J. W. Ellis, J. chem. Physics 15, 880 [1947]; N. Shepard, G. B. B. M. Sutherland, Nature 159, 739 [1947].

³⁰⁾ L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Trans. Faraday Soc., Disc. 9, 235 [1950].

Die Polymerisation von 1,3-Butadien zu Buna 85 kann entweder über eine 1,2- oder eine 1,4-Addition verlaufen; die im Polymerat verbleibende Doppelbindung muß dann entweder in der Hauptkette (I) oder aber als Vinyl-Gruppe in der Seitenkette (II) sitzen:

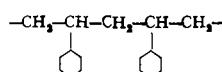


Durch Vergleich des Buna-Spektrums mit dem einfacher Olefine der Typen

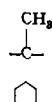


erkennt man, daß im Buna 85 beide Konfigurationen vorkommen müssen, da alle drei fraglichen Banden auftreten. Ähnliches läßt sich auch für Methylkautschuk zeigen.

Das Spektrum des Polystyrols ähnelt dem von Aromaten mit aliphatischen Seitenketten; die auch im iso-Propylbenzol beobachtete Bande bei 760 cm^{-1} weist auf eine Struktur folgender Art hin:



Die Bande bei 1380 cm^{-1} (Methyl-Gruppe) könnte durch die Gruppierung



erklärt werden, die bei 1600 cm^{-1} stammt vom Benzol-Ring.

Ebenso konnte man auch noch die Art der Seitenketten in einigen anderen Misch-Polymerisaten und -Kondensaten bestimmen, z. B. in Polypeptiden³¹⁾ (Glycin, Alanin und Tyrosin im Seidenfibrin) und im Buna N³²⁾ (Nitril-Gruppe).

Ähnlich wie die eben besprochenen hcphopolymeren Verbindungen sind noch zahlreiche andere Stoffe untersucht worden, von denen hier nur einige angeführt seien: Nachweis der Identität von natürlichem und synthetischem Lignin³³⁾, Bestimmung von Bestandteilen der festen Steinkohle³⁴⁾, Untersuchung von Nucleinsäuren³⁵⁾, Ketosteroiden³⁶⁾, Schmierölen³⁷⁾, Aminosäuren und Proteinen³⁸⁾, Kohlenwasserstoffen (Sammelreferat)³⁹⁾, Fetten und Ölen⁴⁰⁾, Gläsern⁴¹⁾, Penicillin⁴²⁾, Mischungen von Alkoholen und Aldehyden⁴³⁾, Silikonen⁴⁴⁾, Uracil⁴⁵⁾, Terpenen⁴⁶⁾, Kohlehydraten und Cellulose⁴⁷⁾.

Die für derartige Untersuchungen maßgeblichen allgemeinen Gesichtspunkte (z. B. Vorbereitung der Substanzproben, spektrale Lage der charakteristischen Gruppenfrequenzen, Ausdeutung der Spektren, Anwendung von Lochkarten-Methoden) sind von verschiedenen Autoren^{3, 48)} diskutiert worden. Es wurde

³¹⁾ W. T. Astbury, C. E. Dalglish, S. E. Darmon, G. B. B. M. Sutherland, *Nature* **162**, 596 [1948].

³²⁾ R. B. Barnes, V. Z. Williams, A. R. Davies, P. Giesecke, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **16**, 9 [1944].

³³⁾ K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger, R. Kraft, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **83**, 533 [1950].

³⁴⁾ C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 279 [1945].

³⁵⁾ E. R. Blout, M. Fields, *J. biol. Chemistry* **178**, 335 [1949].

³⁶⁾ V. Z. Williams, R. B. Barnes, K. Dobriner u. Mitarb., *J. Biol. Chem.* **172**, 297 [1948]; R. F. Furchtgott u. Mitarb., *ebenda* **163**, 375; **164**, 621; **167**, 627 [1946]; **171**, 523 [1947].

³⁷⁾ R. E. Hersh u. Mitarb., *Analyt. Chemistry* **20**, 434 [1948]; M. Fred, R. Putscher, *ebenda* **21**, 900 [1949].

³⁸⁾ N. Wright, *J. biol. Chemistry* **127**, 137 [1939]; A. M. Buswell, R. C. Gore, *J. phys. Chem.* **46**, 575 [1942]; J. M. Klotz, D. M. Gruen, *J. phys. coll. chem.* **52**, 961 [1948]; J. Amer. chem. Soc. **71**, 1615 [1949]; A. Elliott, E. J. Ambrose, *Nature [London]* **166**, 194 [1950] (Insulin); *Trans. Faraday Soc.*, Disc. **9**, 246 [1950]; H. Lenormant, *Ann. Chimie* (12) **5**, 459 [1950]; H. W. Thompson, D. L. Nicholson, L. N. Short, *Trans. Faraday Soc.*, Disc. **9**, 224 [1950]; vgl. auch: W. Thompson, Z. Elektrochem., angew. phys. Chem. **54**, 495 [1950].

³⁹⁾ P. Barchewitz, *Congr. groupe avance. méthode. analyt., spectrogr. prod. met.* **11**, 153 [1949]; H. Luther in *Hölde-Zerbe*: Analyse der Kohlenwasserstoffe, Berlin 1950; vgl. auch: J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. [London] A* **167**, 257 [1938]; **A** **175**, 208 [1940].

⁴⁰⁾ Z. B.: E. F. Binkerd, H. J. Harwood, *J. Am. Oil Chemists Soc.* **27**, 60 [1950]; L. R. Dugan u. Mitarb., *ebenda* **26**, 681 [1949].

⁴¹⁾ S. Anderson, *J. Am. ceram. Soc.* **33**, 45 [1950]; J. M. Florence u. Mitarb., *J. Res. Nat. Bur. Standards* **45**, 121 [1950].

⁴²⁾ R. S. Rasmussen, *Fortschr. chem. org. Naturstoffe* **5**, 331 [1948]; N. R. Treinner, *Analyt. Chemistry* **22**, 405 [1950].

⁴³⁾ A. Ashdown, T. A. Kletz, *J. chem. Soc. [London]* 1948, 1454.

⁴⁴⁾ R. E. Richards, H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* 1949, 124.

⁴⁵⁾ J. R. Lacher u. Mitarb., *Science [New York]* **110**, 300 [1949].

⁴⁶⁾ D. H. Whiffen, H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* 1948, 1412; G. B. B. M. Sutherland, N. Sheppard u. Mitarb., *J. chem. Soc. [London]* 1950, 915.

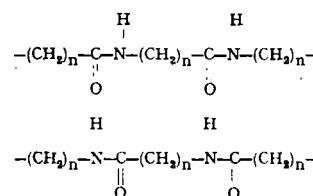
⁴⁷⁾ H. W. Thompson, D. L. Nicholson, L. N. Short, *Trans. Faraday Soc.* Disc. **9**, 222 [1950].

⁴⁸⁾ H. W. Thompson, *Analyst* **70**, 443 [1945]. H. W. Thompson, G. B. B. M. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 197 [1945]; N. D. Coggeshall, *Chem. and Ind.* **58**, 256 [1946]; R. R. Brattain, *Petrol. Refiner* **22**, 92 [1943]; J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. France* (5), **12**, 706 [1945]; J. Lecomte, *Bull. Soc. philomath. Paris* **124**, 68 [1942—1943].

auch ein Vergleich zwischen den üblichen Verfahren der qualitativen organischen Analyse und der UR-Methode durchgeführt⁴⁹⁾. Zur qualitativen UR-Analyse ist ein möglichst umfangreicher Spektren-Katalog unentbehrlich. Solche Kataloge sind bereits im Handel⁵⁰⁾.

Spezielle Probleme

Bei Verwendung von linear polarisierten UR-Strahlung⁵¹⁾, läßt sich auch die Art der Molekulanordnung in Fasern oder Kristallen bestimmen, da die Absorption dieser UR-Strahlung vom Winkel zwischen der Schwingungsrichtung ihres E-Vektors und der Schwingungsrichtung des betr. Dipolmomentes abhängt. Dabei gibt es zwei Grenzfälle: Sind beide Richtungen einander parallel, so herrscht vollständige Absorption; stehen sie aufeinander senkrecht, so tritt keine Absorption ein. Mit dieser Methode, die eine wertvolle Ergänzung zur Röntgen-Strukturanalyse bildet, konnte z. B. das beim Recken von Nylon eintretende „Einschnappen“ der Wasserstoff-Brücken zwischen den NH- und den C=O-Bindungen



an Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen der entsprech. Banden nachgewiesen werden⁵²⁾. Ähnlich sind noch bearbeitet worden: Kautschuk und Guttapercha⁵³⁾ (Übergang aus dem amorphen in den quasikristallinen Zustand beim Dehnen), Chitin⁵⁴⁾ (vergleichende Röntgen- und UR-Messungen), Ammonium- und Thallium-Salze⁵⁵⁾ (Kristall-Struktur), Silikate⁵⁶⁾, synthet. Polypeptide⁵⁷⁾, verschiedene Hochpolymere⁵⁸⁾. Die polarisierte UR-Strahlung wird meist mit Hilfe eines Selen-Spiegels oder durch einen AgCl-Polarisator erzeugt⁵¹⁾.

Bei chemischen Umsetzungen kann man mit Hilfe von UR-Messungen manchmal die Anwesenheit nicht isolierbarer Zwischenprodukte nachweisen und damit den vermuteten Reaktionsablauf sicherstellen.

So haben Williams und Mitarb.⁵⁹⁾ die thermische Zersetzung des Äthylenoxyds untersucht. Sie identifizierten zunächst sämtliche bei der Reaktion auftretenden Zwischen- und Endprodukte an Hand ihrer Spektren (Banden, die nach vollständiger Zersetzung immer noch beobachtet wurden, gehörten zu den Spektren der Endprodukte; Banden, die auftauchten und wieder verschwanden, wurden durch Zwischenprodukte erzeugt). Während des Reaktionsablaufes wurden die Konzentrationen der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte laufend durch Registrieren der Intensität ausgewählter „Schlüsselbanden“ (s. unten) verfolgt. Dabei zeigte sich außer dem schon bekannten Zwischenprodukt Acetaldehyd unerwartet auch Keten, während der sonst postulierte Formaldehyd nicht gefunden wurde.

⁴⁹⁾ R. B. Barnes, R. C. Gore, R. W. Stafford, V. Z. Williams, *Analyt. Chemistry* **20**, 402 [1948].

⁵⁰⁾ R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Lidell, V. Z. Williams: *Infrared Spectroscopy, Industrial Applications and Bibliography*, New York 1944 (enthält Spektren und 2701 Lit.-Zitate bis 1943 einschl.).

b) American Petroleum Institute, Res. Project 44; Nat. Bur. of Standards, Catalog of Infrared Spectra.

c) H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson, J. R. Dangl: *Infrared Determination of organic Structures*, New York 1949 (enthält 355 Spektren).

d) R. Mecke, Fr. Kerkhoff, H. Seidel, Landolt-Bornstein, Bd. I, 2 (Molekeln I) (458 Spektren-Abbr., zahlr. Lit.-Zitate).

e) Ein Spektrenkatalog in Einzelblättern ist auch zu beziehen von der Firma S. P. Sadler, 2100 Arch Street, Philadelphia Pa., USA. Systemat. Gebrauch v. Spektrenkatalogen: N. Wright, *Ind. Engng. Chem. Anal. Ed.* **13**, 1 [1941]; vgl. auch L. T. Hallett, *Analyt. Chem.* **22**, 27 A [1950].

⁵¹⁾ A. H. Pfund, J. opt. Soc. America **37**, 588 [1947]; A. Elliott, E. Ambrose, ebenda **38**, 212 [1948]; Proc. Roy. Soc. [London] A **199**, 183 [1949]; A **205**, 47 [1951]; R. Newman, R. S. Halford, *Rev. Sci. Instruments* **19**, 270 [1948]; H. W. Thompson, P. Torkington, Proc. Roy. Soc. [London] A **184**, 3 [1945]; A **192**, 489 [1948].

⁵²⁾ J. W. Ellis, L. Glatt, *J. chem. Physics* **16**, 551 [1948]; **19**, 449 [1951]. G. B. B. M. Sutherland, A. V. Jones, *Trans. Faraday Soc. Disc.* **9**, 281 [1950].

⁵³⁾ S. E. Darmon, K. M. Rudall, ebenda 251.

⁵⁴⁾ R. S. Halford u. Mitarb., *J. chem. Physics* **17**, 26 [1949].

⁵⁵⁾ F. Matossi, *J. chem. Physics* **17**, 679 [1949].

⁵⁶⁾ A. Elliott, E. J. Ambrose, *Trans. Faraday Soc. Disc.* **9**, 246 [1950].

⁵⁷⁾ A. Elliott, E. J. Ambrose, *J. chem. Physics* **16**, 877 [1948].

⁵⁸⁾ G. C. Simard, J. Steger, T. Mariner, D. J. Satley, V. Z. Williams, *J. chem. Physics* **16**, 836 [1948].

Eine solche Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der zeitlichen Intensitätsänderung einzelner spezifischer Banden läßt sich auch bei sehr rasch verlaufenden Reaktionen durchführen, wenn ein sehr schnell ansprechender Empfänger (z. B. Bleitellurid-Photozelle) und als Anzeigegerät ein Kathodenstrahl-Oszillograph⁶⁰) verwendet wird: Mit einem solchen Gerät wurde neuerdings die Kinetik von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Explosionen untersucht⁶¹.

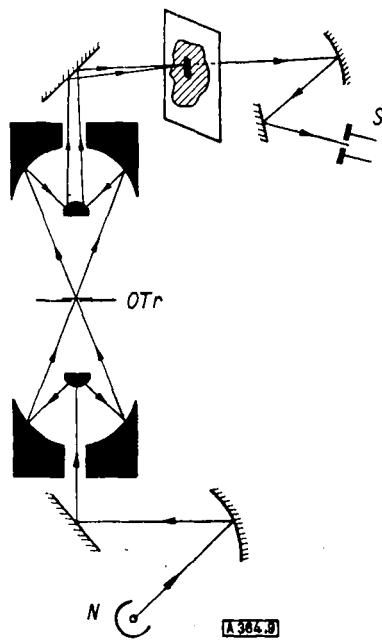


Bild 9

Strahlengang im Spiegelmikroskop⁶²). N = Nernst-Stift, OTr = Objekträger, Sp = Spektrographenspalt (entnommen aus⁶²))

Wenn zu einer Strukturanalyse nur eine ganz geringe Substanzmenge zur Verfügung steht, nimmt man neuerdings das UR-Spektrum mit Hilfe eines Spiegel-mikroskops⁶²) auf, in dem die sonst üblichen Linsen durch Hohlspiegel ersetzt sind (vgl. Bild 9). Es ist daher völlig achromatisch und kann mit sichtbarem Licht fokussiert werden. Mit Hilfe eines solchen Mikroskops lassen sich UR- (und auch UV)-Spektren auch dann noch aufnehmen, wenn nur 10^{-6} g Substanz zur Verfügung stehen, wie dies vor allem bei biochemischen Untersuchungen vorkommt. Man konnte so sogar die Absorption einzelner Zellen (z.B. von Blutkörperchen) messen⁶²).

IV. Quantitative Analyse

Bei quantitativen Analysen sind stets Intensitätsmessungen auszuführen, wobei die Intensität durch die Bandenhöhe oder genauer durch die Bandenfläche gegeben ist.

Zunächst müssen die Spektren der einzelnen Gemischkomponenten für sich bekannt sein. Aus ihnen sind dann sog. „Schlüsselbanden“ auszuwählen, die für den Stoff spezifisch sind; weder durch andere Banden des gleichen Stoffes noch durch Banden der übrigen Gemischkomponenten nennenswert überlagert werden und selbst eine möglichst hohe Eigenintensität besitzen. Ferner sollten sie auch nicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkung in ihrer Intensität verändert werden.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so setzt sich das Spektrum der Mischung additiv aus den Spektren der Einzel-Komponenten zusammen, und man kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die Konzentrationen der Komponenten ermitteln. Es gilt nämlich für jede einzelne Komponente i und für jede einzelne Schlüsselbande bei der Frequenz ν , daß die Extinktion E den Betrag hat:

$$E_{i,\nu} = \log(D_0/D) = \epsilon_{i,\nu} \cdot c_i \cdot d$$

wobei D und D_0 die Durchlässigkeit der Küvetten mit der Lösung und mit dem reinen Lösungsmittel, $\epsilon_{i,\nu}$ den molaren Extinktionskoeffizienten der i -ten Substanz, c_i deren Konzentration in Mol/l und d die (passend zu wählende) Schichtdicke der Küvette⁶³) bedeutet. Dementsprechend gilt für jede einzelne Schlüsselbande im Gemisch

$$E_{\text{gesamt},\nu} = d \cdot \sum \epsilon_{i,\nu} \cdot c_i$$

⁶⁰) E. B. Baker, C. D. Robb, Rev. Sci. Instruments 14, 362 [1943]; E. F. Daly, G. B. B. M. Sutherland, Nature 157, 547 [1946]; J. King, R. B. Temple, H. W. Thompson, Nature 158, 196 [1946].

⁶¹) B. W. Bullock, G. A. Hornbeck, S. Silverman, J. chem. Physics 18, 1114 [1950].

⁶²) R. Barer, A. R. H. Cole, H. W. Thompson, Nature [London] 163, 198 [1949]. Siehe auch Trans. Faraday Soc. Disc. 9, 351–503 [1950] u. H. W. Thompson, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 54, 495 [1950]. S. a. Chem. Ing. Technik 22, 18 [1950].

⁶³) Die Genauigkeit quantitativer UR-Analysen hängt empfindlich von der Reproduzierbarkeit der (meist sehr kleinen; 0,1 mm) Schichtdicke der Küvette ab. Vgl. J. E. Tyler, J. opt. Soc. America 39, 264 [1949] (Berechnung der optimalen Schichtdicke). Interferometrische Messung der Schichtdicke: O. Malin, H. Jaffe, J. opt. Soc. America 40, 53 [1950]; D. C. Smith, E. C. Miller, ebenda 34, 130 [1944]; G. B. B. M. Sutherland, H. A. Willis, Trans. Faraday Soc. 41, 181 [1945]; R. R. Gordon, H. Powell, J. sci. Instruments 22, 12 [1945].

Zur Bestimmung der unbekannten Konzentrationen c_i muß man daher für jede zu bestimmende Substanz zwei Größen messen, nämlich 1. die Extinktionskoeffizienten ϵ_i der Schlüsselbanden der einzelnen Komponenten allein und 2. die Extinktionen E_i der Schlüsselbanden im Gemisch. Hat man insgesamt die Konzentrationen von n Komponenten zu bestimmen, so erhält man n Gleichungen vom Typ der zuletzt angegebenen. Die Auflösung eines solchen Systems linearer Gleichungen nach den gesuchten Konzentrationen läßt sich mit Hilfe üblicher Methoden durchführen (durch Näherungsverfahren oder als Determinante). Um die hierbei auftretenden, oft etwas langwierigen Rechnungen abzukürzen und zu vereinfachen, sind neuerdings elektrische Rechengeräte⁶⁴) entwickelt worden.

Die Additivität der Schlüsselbanden eines Gemisches zweier hypothetischer Substanzen A und B ist in Bild 10 schematisch dargestellt⁶⁵). (Die Schlüsselbanden sind durch Pfeile markiert.)

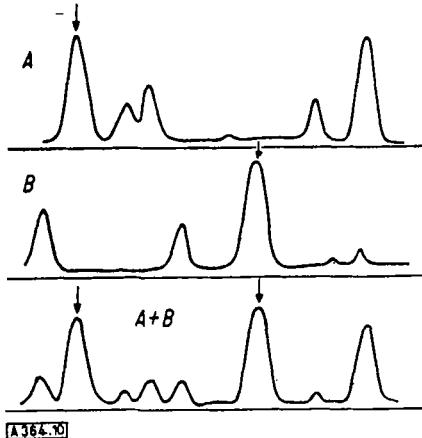


Bild 10
Quantitative UR-Analyse eines Gemisches zweier Stoffe A und B⁶⁵)
(Schema), entnommen aus⁶⁵)

Es kann nun nicht immer vorausgesetzt werden, daß die Intensität der Schlüsselbanden durch die zwischenmolekularen Kräfte unbeeinflußt bleibt. Bild 11 zeigt als Beispiel, daß die

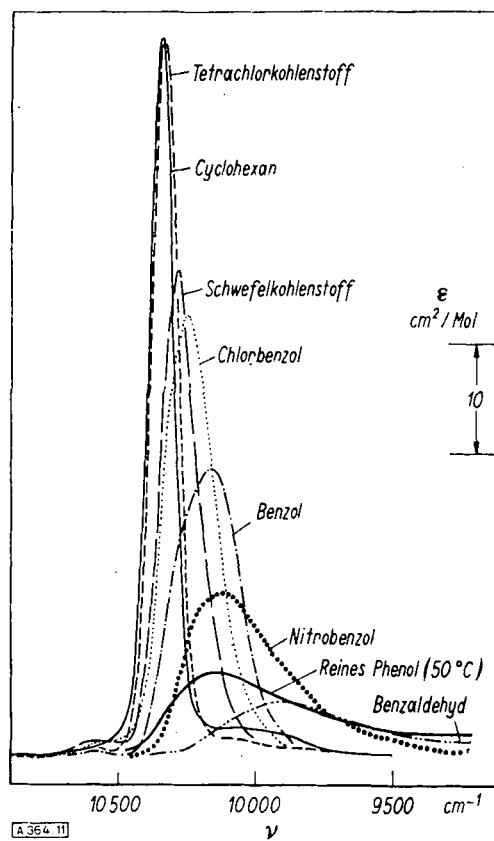


Bild 11. Lösungsmittelabhängigkeit der OH-Bande von Phenol⁶⁶).
(2. OH-Oberschwingung; $C = 0,05$ mol/Liter; $t = 20^\circ C$)

⁶⁴) Z. B.: W. A. Adcock, Rev. Sci. Instruments 19, 181 [1948]; A. A. Frost, M. Tamres, J. chem. Physics 15, 383 [1947]; R. H. Hughes, E. B. Willson jr., Rev. Sci. Instruments 18, 101 [1947].

⁶⁵) H. W. Thompson, Analyst 70, 443 [1945].

⁶⁶) W. Lüttke, R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 241 [1949].

Intensität der OH-Bande des Phenols sehr empfindlich vom Lösungsmittel abhängt⁶⁶). Obwohl hier stets gleichkonzentrierte Lösungen untersucht wurden, sinkt die Bandenhöhe beim Übergang von Cyclohexan- zu Benzaldehyd-Lösungen auf etwa $\frac{1}{13}$ ab. Man sieht auch, daß Benzol keineswegs als „indifferentes“ Lösungsmittel angesehen werden kann. Der beobachtete Effekt ist durch Mischassoziation zwischen der OH-Gruppe des Phenols und den Lösungsmittel-Molekülen über Wasserstoff-Brücken zu erklären.

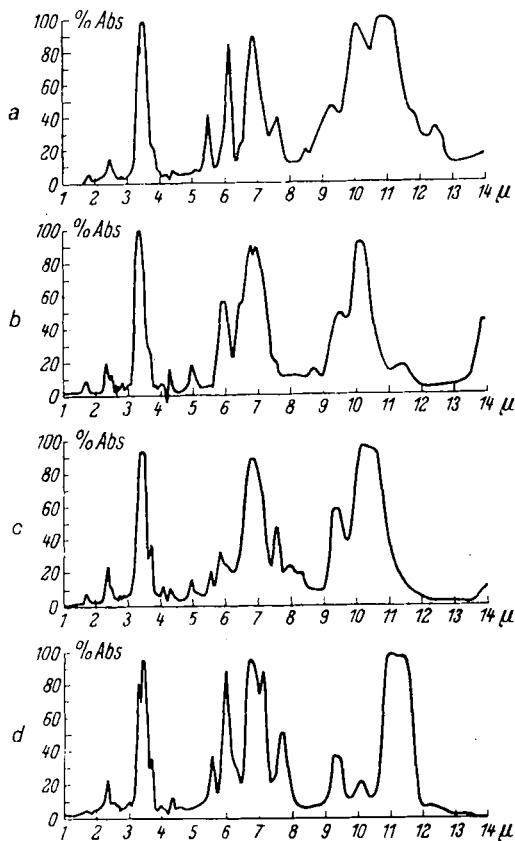


Bild 12

UR-Spektren der Butylen-Isomeren³). a = α-Butylen, b = cis-β-Butylen, c = trans-β-Butylen, d = iso-Butylen, d = 25 mm (entnommen aus³)

Wie man hieraus erkennt, ist die Auswahl geeigneter Lösungsmittel von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis quantitativer (und übrigens auch schon qualitativer) UR-Analysen. (Übersichtsspektren einer Reihe von im UR- verwendbaren Lösungsmitteln⁶⁷), vgl. diese Ztschr. 63, 120 [1951], Bild 2). Wasser kommt wegen seiner besonders intensiven und breiten Eigenabsorption und seiner starken zwischenmolekularen Wechselwirkung als Lösungsmittel bei UR-Messungen praktisch nicht in Betracht⁶⁸). Dies dürfte auch ein Grund dafür sein, daß die UR-Spektroskopie für analytische Aufgaben der anorganischen Chemie bisher kaum Verwendung gefunden hat.

Aber auch dann, wenn die Banden durch zwischenmolekulare Wechselwirkung stark gestört sind, lassen sich quantitative Analysen durchführen, indem man Eichkurven aufnimmt. Hierzu hat man Mischungen bekannter Konzentration herzustellen und die daran beobachteten Extinktionen gegen die Konzentration aufzutragen. Nach diesem Verfahren wurde z. B. das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters⁶⁹) untersucht und die Ergebnisse der klassischen Bromtitrations-Methode⁷⁰) auf unabhangigem Wege bestätigt.

Quantitative UR-Untersuchungen haben sich in den verschiedensten Teilgebieten der organischen Chemie, vor allem auch in der Industrie sehr gut bewährt. Hier ist besonders die Analyse der aus dem Erdöl oder der Benzin-Synthese anfallenden Kohlen-

⁶⁷) P. Torkington, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 41, 184 [1945]; vgl. auch: M. Pestemer, diese Ztschr. 63, 118 [1951]. Feste Substanzen in Paraffinöl suspendiert: J. Lecomte, Cahiers de Physique 1943,

⁶⁸) Messungen in H_2O und D_2O : R. C. Gore, R. B. Barnes, E. Petersen, Analyst. Chemistry 21, 382 [1949].

⁶⁹) R. W. J. LeFèvre, H. Welsh, J. chem. Soc. [London] 1949, 2230.

⁷⁰) K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chemie 380, 212 [1911].

wasserstoff-Gemische^{71, 72}) zu nennen, deren Bestandteile sich in den meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften (Kp., Brechungsindex) oft sehr ähnlich sind. Da sie jedoch Unterschiede im Molekelpbau (vor allem in der Symmetrie) aufweisen, unterscheiden sich ihre UR-Spektren so deutlich, daß man diese zur Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Gemischkomponenten verwenden kann. Bild 12 zeigt als Beispiel die Spektren der vier isomeren Butylene. Hierzu muß zunächst das Rohprodukt durch Destillation und selektive Extraktion sowie durch Chromatographie in Fraktionen von höchstens 10 Bestandteilen (= obere Analysengrenze) zerlegt werden; diese Fraktionen werden dann einzeln wie üblich durch Intensitätsmessungen an Schlüsselbanden (außerdem aber auch durch Massen-, UV- und Raman-Spektroskopie⁷²) analysiert. Der besondere Vorteil der UR-Spektroskopie gegenüber den meisten anderen physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren liegt hier darin, daß es möglich ist, sowohl die einzelnen Homologen als auch deren Isomere zu erfassen.

In der Biochemie ist die quantitative UR-Analyse ebenfalls sehr brauchbar. Sie vermeidet verschiedene, mit fast allen biologischen Tests verbundene Nachteile, so die relativ große Unsicherheit der Ergebnisse, die oft lange Versuchsdauer sowie u. U. Kosten für Versuchstiere. Außerdem gestattet sie eine direkte Untersuchung der reinen kristallisierten Substanzen selbst in sehr geringen Mengen. Um die Wirksamkeit eines biochemischen Präparates UR-spektroskopisch zu bestimmen, sucht man eine Schlüsselbande, deren Intensität der biologischen Aktivität proportional ist. Diese Proportionalität legt man in einer Eichkurve fest. Als Beispiel zeigt Bild 13 den Zusammenhang⁷³) zwischen der steigenden Wirksamkeit eines Penicillins und der wachsenden Intensität seiner Schlüsselbande bei 1770 cm^{-1} mit fortschreitender Reinigung. In der zitierten Arbeit finden sich genaue Anweisungen für UR-spektroskopische Penicillin-Analysen.

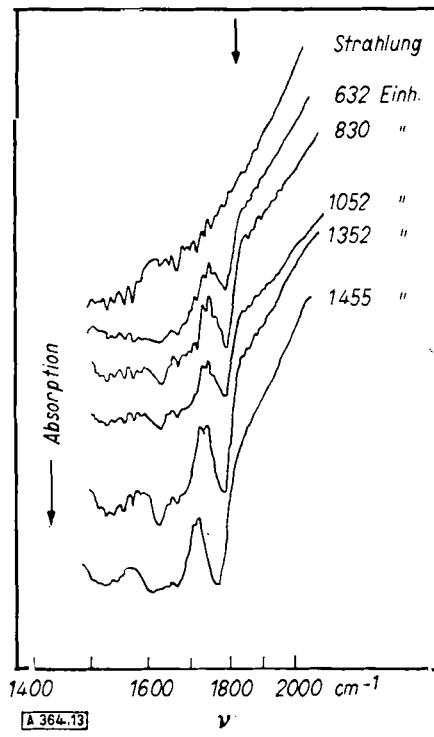


Bild 13
UR-Spektrum von Penicillin (Ausschnitt)⁷³). (Zusammenhang zwischen der Intensität der Bande bei 1770 cm^{-1} und der biolog. Wirksamkeit) entnommen aus⁷³)

⁷¹) Z. B. D. L. Fry, R. E. Nussbaum, H. M. Randall, J. appl. Physics 17, 150 [1946]; R. R. Braffatin, R. S. Rasmussen, A. M. Cravath, J. appl. Physics 14, 418 [1943]; J. W. Kent, J. Y. Beach, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 19, 290 [1947]; J. Lecomte, P. Lambert, Publ. Sci. Ministère de l'air 1939, 42; J. Lecomte, C. LaLau, H. I. Waterman, Bull. Soc. chim. France 17, 141 [1950]. vgl. auch: N. Coggeshall in L. Farkas: Physical Chemistry of Hydrocarbons, New York 1950. Spektrenkatalog: American Petroleum Institute, Res. Project 44 (enthält 1100 Spektren).

⁷²) Raman: H. Luther, Erdöl u. Kohle 2, 179 [1949]; Massen-Spektr.: H. Neuert, diese Ztschr. 61, 369 [1949]; Vergleich von UR-, Raman-, UV- und Massenspektroskopie: C. E. Starr, T. Lane, Analyt. Chemistry 21, 572 [1949].

⁷³) R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Lindley, E. M. Petersen, Analyst. Chemistry 19, 620 [1947]; vgl. auch: E. A. Garlock, D. C. Grove, J. Amer. pharmac. Assoc. pract. pharm. Ed. S 7, 409 [1948]; H. T. Clarke, J. R. Johnson, Sir R. Robinson: The Chemistry of Penicillin, Princeton 1949.

Die Anzahl der in der Literatur beschriebenen quantitativen Analysen ist außerordentlich groß; es können deshalb auch wieder nur einige neuendings bearbeitete Probleme aufgezählt werden: Analyse gasförmiger Mischungen von CO_2 , CO , CH_4 und SO_2 ⁷⁴⁾; Bestimmung der einzelnen Isomeren in Gemischen von Kresolen und Xylenen⁷⁵⁾, desgl. in Hexachlorcyclohexan⁷⁶⁾; Bestimmung von Aspirin mit Phenacetin, Coffein⁷⁷⁾, Cinchonidin mit Cinchonin, Chinidin und Chinin⁷⁸⁾, D_2O in Wasser⁷⁹⁾; Untersuchung von Mischungen von synth. und Naturkautschuk⁸⁰⁾, von Vitamin D_2 ⁸¹⁾, von Dimethyl-Äther in Methylchlorid⁸²⁾, von Nitroparaffine⁸³⁾, von Cyclohexan und Cyclohexanon⁸⁴⁾.

Allgemeine, bei quantitativen Analysen zu beachtende Gesichtspunkte besprechen folgende Arbeiten: Einfluß der Druckverbreiterung bei Gasanalysen und der Ungültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Lösungen⁸⁵⁾, besondere Berechnungsmeethoden der Analysenergebnisse, z. T. mit Lochkarten-Verfahren⁸⁶⁾.

Die Bestimmung chemischer Gleichgewichte und ihrer Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der quantitativen UR-Analyse soll an dem mehr wissenschaftlich interessanten Beispiel der Assoziation des Phenols gezeigt werden. Dieses assoziiert wie die meisten Hydroxyl-Verbindungen über sog. Wasserstoff-Brücken zu Mehrfachmolekülen⁸⁷⁾. Im Spektrum einer Phenol-Lösung im absorptionsfreien CCl_4 (Bild 14) beobachtet man bei 10330 cm^{-1} (2. OH-Oberschwingung) eine scharfe und bei 10100 cm^{-1} außerdem eine breite, verwaschene OH-Bande. Die scharfe Bande wird von den freischwingenden OH-Gruppen der unassoziierten Einermolekülen erzeugt, während die breite sog. Assoziationsbande auf die in Mehrfachmolekülen gebundenen OH-Gruppen zurückzuführen ist. Die Intensität der scharfen Bande liefert mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes direkt den Bruchteil der unassoziierten Einermoleküle. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Einermolekelpaltes lässt sich nachweisen, daß die Assoziation eine Gleichgewichtsreaktion ist, die dem Massenwirkungsgesetz folgt. Aus der Temperaturabhängigkeit erhält man bei Anwendung der Reaktionsisobare die Assoziationswärme (für Phenol in CCl_4 : 4,3 kcal/Mol).

Über die bei quantitativen UR-Analysen erreichbare Nachweisgrenze läßt sich von vornherein keine allgemeingültige Aussage machen. In besonders günstigen Fällen (z. B. bei klar hervortretenden, intensiven Schlüsselbanden) kann sie weniger als

- ⁷⁴⁾ N. D. Coggeshall, E. C. Saier, J. appl. Physics 17, 450 [1946].
- ⁷⁵⁾ D. H. Whiffen, H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1945, 268; R. A. Friedel, L. Peirce, J. J. McGovern, Analyt. Chemistry 22, 418 [1950].
- ⁷⁶⁾ D. H. Whiffen, P. Torkington, H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1948, 1420; L. W. Daasch, Ind. Engng. chem. Anal. Ed. 19, 779 [1947].
- ⁷⁷⁾ W. H. Washburn, E. O. Krueger, J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Ed. 38, 623 [1949]; 39, 473 [1950].
- ⁷⁸⁾ G. Pirlot, Bull. Soc. Chim. Belgique 59, 327 [1950].
- ⁷⁹⁾ V. Thornton, F. E. Condon, Analyt. Chemistry 22, 690 [1950].
- ⁸⁰⁾ R. B. Barnes, V. Z. Williams, A. R. Davis, P. Giesecke, Ind. Engng. chem. Anal. Ed. 16, 9 [1944]; H. C. Dinsmore, D. C. Smith, Analyt. Chemistry 20, 11 [1948].
- ⁸¹⁾ G. Pirlot, Anal. chem. Acta 2, 744 [1948].
- ⁸²⁾ E. B. Clairborne, M. C. Fugna, Analyt. Chemistry 21, 1165 [1949].
- ⁸³⁾ J. R. Nielsen, D. C. Smith, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 16, 609 [1944].
- ⁸⁴⁾ R. B. Barnes, U. Lidell, V. Z. Williams, ebenda 15, 659 [1943].
- ⁸⁵⁾ S. Ann. 3, 50, 65, 71, 73, 74, 80; G. B. B. M. Sutherland, Proc. Roy. Inst. Chem. 1943, 107; G. B. B. M. Sutherland u. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 41, 174 [1945]; J. J. Heigt, M. F. Bell, J. U. White, Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 19, 293 [1947]; J. R. Nielsen, V. Thornton, E. B. Dale, Rev. mod. Physics 16, 307 [1944]; H. W. Thompson, Ann. Rep. chem. Soc. 42, 12 [1946].
- ⁸⁶⁾ L. T. Hallet, Analyt. Chemistry 22, 27 A [1950]; A. Opler, ebenda 22, 558 [1950].
- ⁸⁷⁾ E. Beckmann, M. Maxim, Z. physik. Chém. 89, 411 [1915]; H. Kemper, R. Mecke, ebenda B 46, 237 [1940]; R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 273 [1948].

0,01% betragen; von Stoffen mit unübersichtlichen Spektren lassen sich mitunter jedoch nur 5–10% nachweisen. Die Genauigkeit ($\Delta c/c$), mit der eine Konzentration c bestimmt werden kann, und die Anzahl der nebeneinander erfassbaren Gemischbestandteile (maximal etwa 10) hängt ebenfalls stark von der Struktur der einzelnen Spektren ab.

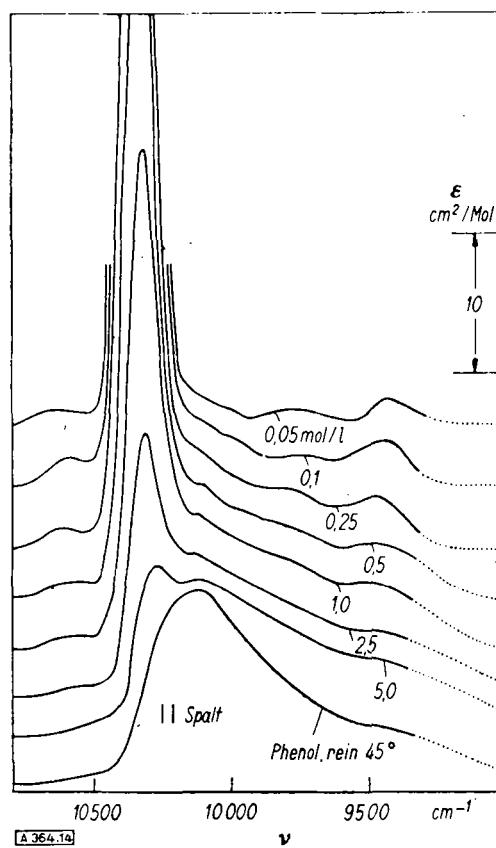


Bild 14
Intensitätsänderung der OH-Bande des Phenols infolge Assoziation über Wasserstoffbrücken⁸⁷⁾. (Lösungen von Phenol in CCl_4 bei 20°C)

Ähnlich steht es mit dem Zeitbedarf: während sich Routine-Analysen meist rasch durchführen lassen (z. B. Bestimmung von vier Benzin-Kohlenwasserstoffen in 30–45 min⁸⁸⁾), benötigt man für quantitative Erst-Analysen selbstverständlich erheblich mehr Zeit.

Aus diesen Ausführungen ist zu erkennen, daß die UR-Spektroskopie in sehr vielen, wenn auch keineswegs allen Fällen befriedigende Ergebnisse liefert, wenn andere (insbes. chemische) Methoden versagen. Dies ist darin begründet, daß es sich ähnlich wie bei der Röntgen-Struktur-Untersuchung um ein echt molekulärphysikalisches Verfahren handelt, das imstande ist, einzelne Moleküle, ja sogar einzelne Bindungen innerhalb der Moleküle zu charakterisieren, ohne sie zu zerstören. Es besteht begründete Hoffnung, daß der Nutzen und die Vielseitigkeit dieser Methode auch in der deutschen Industrie und Forschung⁸⁹⁾ zunehmend verwertet werden wird, zumal seit kurzem leistungsfähige UR-Spektrographen auch von deutschen Firmen erhältlich sind.

Eingeg. am 16. März 1951

[A 364]

⁸⁸⁾ D. C. Fry, R. E. Nussbaum, H. M. Randall, J. appl. Physics 17, 150 [1946].

⁸⁹⁾ Neuendings ist auch im hiesigen Institut ein Doppelstrahl-Gerät in Betrieb, das bei Konstitutionsuntersuchungen bereits wertvolle Ergebnisse geliefert hat.