

Referate keine brauchbaren Inhaltsangaben machen und die Originalarbeiten nicht zu beschaffen waren. Die meisten dieser Veröffentlichungen zeigen lediglich die Anwendungsmöglichkeiten der Spektralanalyse allgemein oder für besondere Industriezweige auf.

Eingeg. am 10. Dezember 1952 [A 485]

- <sup>60)</sup> M. S. Ashkinazi u. R. S. Tripolskaja, Spektralanalyse von Bronzen (Auswertg.), Bull. Acad. Sci. URSS 10, 289/92 [1941]; Chem. Abstr. 37, 2301 [1943].  
<sup>61)</sup> V. A. Kostetskii, Spektralanalyse von Bronzen, ebenda 10, 303/7 [1941]; Chem. Abstr. 37, 2301 [1943].  
<sup>62)</sup> F. Twyman, Spektralanalyse von Cu u. Cu-Legierg., Metal Ind. [London] 58, 382/6 [1941]; Chem. Zbl. 1943, I, 187.  
<sup>63)</sup> O. Werner, Spektralanalyse in der Werkstoffprüfung, Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 51, 424/7 [1941].

- <sup>64)</sup> M. F. Hasler u. J. W. Kemp, Spektralanalyse von Metallen mit Multisource-Anreg., J. Opt. Soc. Amer. 34, 21 [1944]; Chem. Abstr. 38, 1181 [1944].  
<sup>65)</sup> G. W. Birdsall, Spektralanalyt. Schnellmethoden (Messing u. Bronzen), Steel 115, 73 [1944].  
<sup>66)</sup> H. W. Dietert u. J. A. Schuch, Spektralanalyse zur Gießerei-kontrolle (Bronze), Trans. Amer. Foundrymen Assoc. 52, 889/903 [1945]; Chem. Abstr. 39, 1156 [1945].  
<sup>67)</sup> L. E. Vnedenskii u. A. K. Andoneva, Spektralanalyse von Sn-Bronzen, Bull. Acad. Sci. URSS 9, 663/4 [1945]; Chem. Abstr. 40, 4978 [1946].  
<sup>68)</sup> N. F. Sacharija, Spektralanalyse von Sn-Bronzen, Bull. Acad. Sci. URSS 9, 32 [1945]; Chem. Abstr. 40, 4973 [1946].  
<sup>69)</sup> M. Segnin u. L. Gramme, Analyse von Cu-Be-Legierungen, Bull. Soc. Chim. France 1950, 388; Z. analyt. Chem. 132, 357 [1951] (Ref.).  
<sup>70)</sup> M. van Dorselaer, Mikromethoden zur quant. Spektralanalyse von urgeschichtlichen Bronzen, Mikrochem. 36/7, 513 [1951].

## Ultrarotspektroskopische Reinheitsprüfung von Tetrachlorkohlenstoff

### II. Mitteilung

Von cand. chem. E. GREINACHER und Dr. F. OSWALD, Freiburg i. Br.

Aus dem Institut f. physikalische Chemie der Universität Freiburg

Als Beispiel der sehr empfindlichen quantitativen spektroskopischen Analysenmethode wird das in der UR-Spektroskopie viel gebrauchte Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff spektroskopisch auf seine Reinheit untersucht. Mit Hilfe eines selbstregistrierenden Spektrographen werden im Bereich von  $2,5\mu - 5\mu$   $H_2O$ , Trichloräthylen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ bestimmt.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde die Bestimmung von Verunreinigungen in Tetrachlorkohlenstoff im nächsten Ultrarot ( $1,3 \dots 1,9\mu$ ) beschrieben und ein Destillationsschema zur Abtrennung von Chloroform, Trichloräthylen und Wasser angegeben. Das Verfahren war auf die im sog. Obertongebiet ( $\lambda < 2,4\mu$ ) gebräuchlichen Spektrometer mit Glasoptik zugeschnitten und benützte die dort üblichen hohen Schichtdicken von  $d = 20$  cm.

Obwohl Tetrachlorkohlenstoff für Wellenlängen größer als  $3,2\mu$  stärkere Eigenabsorption aufweist (Bild 1), ist er in Ermangelung völlig absorptionsfreier Lösungsmittel auch für Messungen im mittleren Ultrarot (bis etwa  $15\mu$ ) nicht zu entbehren. Wegen der in diesem Gebiet benützten geringen Schichtdicken und den bei „Zwei-strahlgeräten“ möglichen Kompensationsmessungen

(Lösung gegen Lösungsmittel) sind die Anforderungen an die Reinheit nicht so hoch wie im Obertongebiet. Es empfiehlt sich jedoch auch hier, das Lösungsmittel auf seine Reinheit zu prüfen, da bei unvollständiger Kompensation oder bei Verwendung von Einstahlgeräten, bei denen eine Kompensation nicht möglich ist, die Absorptionsbanden der Verunreinigung stören können.

Das früher angegebene Verfahren<sup>1)</sup> ist bei registrierenden Spektrometern für das mittlere Ultrarot kaum verwendbar. Diese Geräte sind meist nur für kleinere Schichtdicken eingerichtet, lange Absorptionsrohre lassen sich nicht unterbringen, zum mindesten aber wird die Fokussierung der Strahlungsquelle auf den Eingangsspalt gestört.

<sup>1)</sup> R. Mecke u. F. Oswald, Spectrochim. Acta 4, 348 [1951].

Deshalb wurde der zur Bestimmung der Fremdstoffe durchgemusterte Spektralbereich aus dem Gebiet der ersten CH-Oberschwingung in das der CH- und OH-Grundschiwingung verlegt, wodurch die Schichtdicke auf 2 cm herabgesetzt werden konnte. Es wird nur der Spektralbereich von  $2,5$  bis  $5,0\mu$  ( $4000 \dots 2000\text{ cm}^{-1}$ ) durchlaufen. Gleichzeitig wurde das Verfahren auf alle bisher in verschiedenen Lieferungen von Tetrachlorkohlenstoff festgestellten

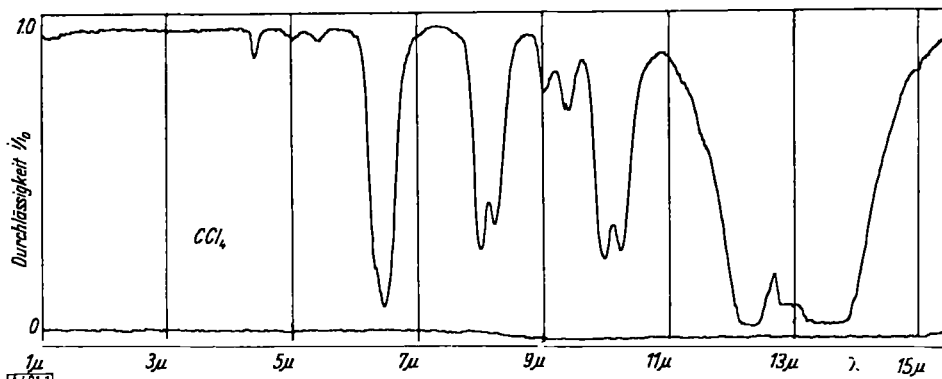


Bild 1. Ultrarotspektrogramm von Tetrachlorkohlenstoff  $1\mu - 15,5\mu$ ; Schichtdicke -  $0,5$  mm; NaCl-Prisma

Verunreinigungen erweitert. Es umfaßt nunmehr: Wasser, Trichloräthylen, Chloroform, Cyclohexan (nur als Vertreter aller gesättigten Kohlenwasserstoffe) und Schwefelkohlenstoff. Dem Vorteil der geringen, zur Untersuchung notwendigen Substanzmenge (etwa  $7\text{ cm}^3$ ) steht gegenüber, daß sich die in dem betrachteten Spektralbereich auftretenden Banden der Fremdstoffe teilweise überlagern, vor allem aber mit den Tetrachlorkohlenstoff-Banden zusammenfallen, wodurch die quantitative Auswertung etwas erschwert wird.

Bild 2 zeigt die Spektrogramme von Tetrachlorkohlenstoff von  $2,5$  bis  $5,0\mu$ : a) in reinem Zustand, b) bis f) mit je einem absichtlich zugefügten Fremdstoff.

Der Tabelle 1 sind die Lage und Indizierung der zur Bestimmung benutzten Absorptionsbanden zu entnehmen, ferner die Gehaltsskala, d. h. die Zuordnung des Fremdstoffgehaltes zur Intensität der Bande gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz. Dabei wurde zur raschen Orien-

tierung der bei 2 cm Schichtdicke zu 50% Absorption ( $\log i_0/i=0.30$ ) führende Fremdstoffgehalt als Bezugswert gewählt.

Das zur Messung benutzte Absorptionsrohr bestand aus einem 2 cm langen Glasring von 2 cm lichter Weite mit

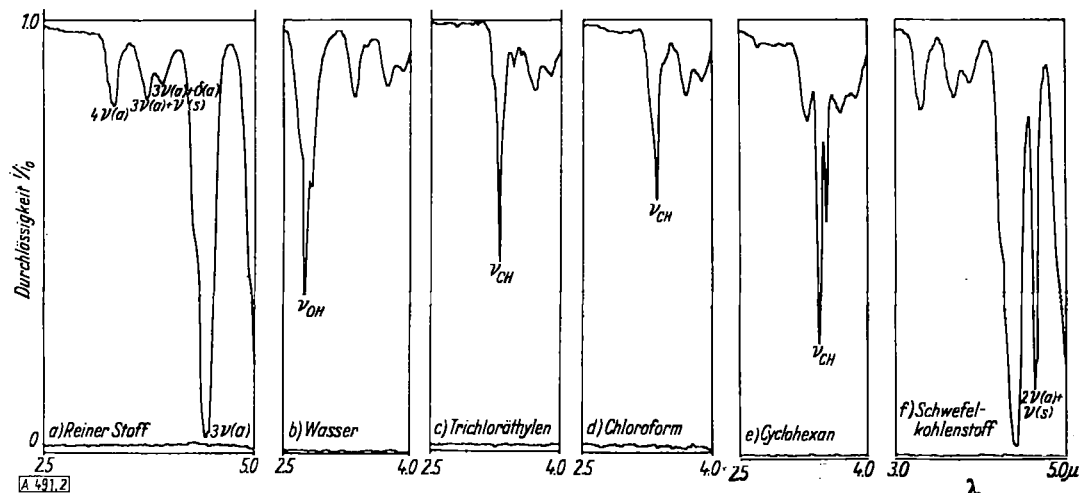


Bild 2. Ultrarotspektrogramme von Fremdstoffen in Tetrachlorkohlenstoff

- a) Reiner Tetrachlorkohlenstoff, Schichtdicke 2 cm, Temp. 22 °C. Absorptionen:  $4\nu(a)$   $\lambda = 3,29 \mu$ ;  $3\nu(a) + \nu(s)$   $\lambda = 3,66 \mu$ ;  $3\nu(a) + \delta(a)$   $\lambda = 3,85 \mu$ ;  $3\nu(a)$   $\lambda = 4,37 \mu$ .  
b)  $8,5 \cdot 10^{-6}$  Gewichtsteile Wasser in  $CCl_4$   
c)  $7,7 \cdot 10^{-4}$  „ Trichloräthylen in  $CCl_4$   
d)  $1,15 \cdot 10^{-3}$  „ Chloroform in  $CCl_4$   
e)  $3,6 \cdot 10^{-6}$  „ Cyclohexan in  $CCl_4$   
f)  $1,12 \cdot 10^{-3}$  „ Schwefelkohlenstoff in  $CCl_4$

Verunreinigung	Z. Identifizierung benutzte Absorptionsbanden	Gehaltsskala Gewichtsteile an Verunreinig. entspr. 50% Absorption ( $\log i_0/i = 0.30$ ). Schichtdicke: 2 cm	Untere Nachweisgrenze Gewichtsteile
Wasser	$\nu_{OH}$ $\nu = 3705 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 2,699 \mu$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Trichloräthylen	$\nu_{CH}$ $\nu = 3087 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 3,239 \mu$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Chloroform	$\nu_{CH}$ $\nu = 3023 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 3,308 \mu$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Gesättigt. Kohlenwasserstoff (hier Cyclohexan)	$\nu_{CH}$ $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 3,413 \mu$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,10^{-8}$
Schwefelkohlenstoff	$2\nu(a) + \nu(s)$ $\nu = 2170 \text{ cm}^{-1}$ $\lambda = 4,608 \mu$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1. Verunreinigungen in Tetrachlorkohlenstoff

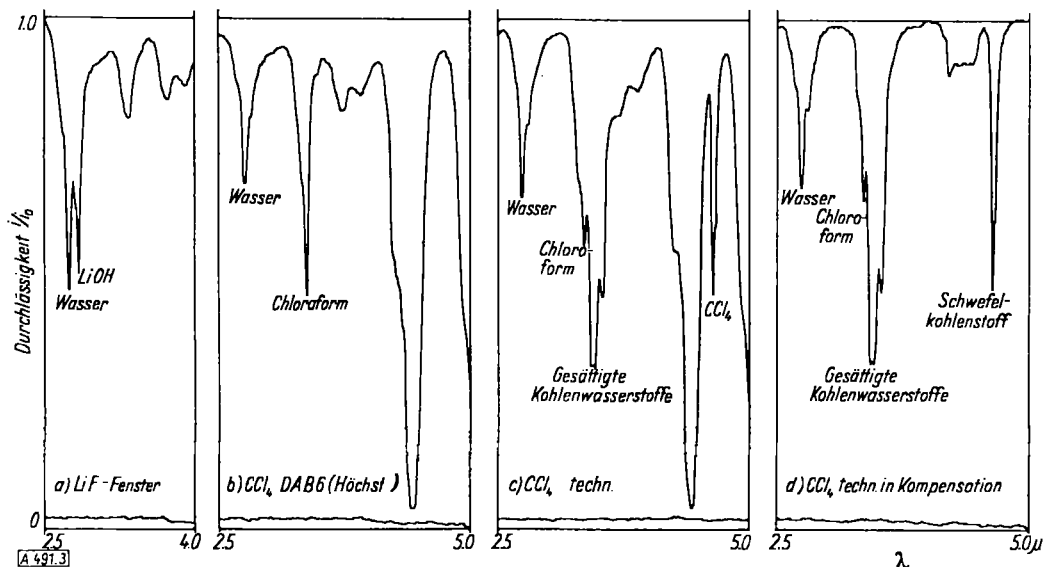


Bild 3. Ultrarotspektrogramme von Tetrachlorkohlenstoff

- a) Wasserhaltiger  $CCl_4$  in Absorptionsrohr mit LiF-Fenstern  
b)  $CCl_4$  DAB 6 (Höchst). Fremdstoffe: Wasser und Chloroform  
c)  $CCl_4$  (techn.) verunreinigt durch Wasser, Chloroform, gesätt. Kohlenwasserstoffe  
d) Dieselbe Probe in Kompensation gegen reinen  $CCl_4$  gemessen.

seitlichem Einfülltubus. Auf die plangeschliffenen Stirnseiten des Ringes werden zwei Steinsalz-Fenster angebracht. Die Spektrogramme wurden mit dem registrierenden Spektralphotometer Mod. 21 der Perkin-Elmer-Corporation, Norwalk (Conn.)<sup>2)</sup> aufgenommen.

Bei der Ausmessung der Bandenintensität ist zu beachten, daß das Gerät die Durchlässigkeit  $T$  der Probe aufzeichnet.

$$T = \frac{i}{i_0} \quad \left. \begin{array}{l} i_0 = \text{eingestrahlete} \\ i = \text{durchgehende} \end{array} \right\} \text{ Lichtintensität.}$$

Zur Ermittlung der in das Lambert-Beersche Gesetz eingehenden Extinktion

$$E = \log \frac{i_0}{i}$$

ist von der mitgezeichneten Linie  $i=0$  ausgehend die Ordinate des Bandenuntergrundes ( $i_0$ ) und der Bandenspitze ( $i$ ) zu messen und daraus die Extinktion zu berechnen. Durch einen, in einer anderen Arbeit beschriebenen, logarithmisch geteilten Maßstab<sup>3)</sup> läßt sich dieser Arbeitsgang vereinfachen.

<sup>2)</sup> J. U. White u. M. D. Liston, J. Opt. Soc. Amer. 40, 29, 36, 93 [1950].  
<sup>3)</sup> R. Mecke u. F. Oswald, erscheint demnächst.

Die  $\nu_{OH}$ -Bande des Wassers liegt noch außerhalb der Banden des Tetrachlorkohlenstoffs und kann deshalb leicht und genau vermessen werden. Es können hier höchstens die bei Verwendung von Quarz- oder Lithiumfluorid-Fenstern auftretenden OH-Banden, die von Begleitstoffen dieser Fenstermaterialien herrühren, zu Verwechslungen Anlaß geben (Bild 3a), wenn diese Absorption nicht durch ein gleichartiges Fensterpaar im Vergleichsstrahlengang kompensiert wird.

Die CH-Grundschrwingungen von Chloroform und Trichloräthylen sind eng benachbart und liegen auf der  $4\nu(a)$ -Bande des Tetrachlorkohlenstoffs. Zur quantitativen Bestimmung dieser Stoffe ist deshalb die Extinktion der  $CCl_4$ -Bande ( $\log i_0/i=0.07$ ) von der Gesamtextinktion zu subtrahieren, was einige Unsicherheit verursacht.

Günstiger liegt die  $\nu_{CH}$ -Bande der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie hier am Cyclohexan als Beispiel gezeigt wird.

Zur Identifizierung des Schwefelkohlenstoffs wird dessen  $2\nu(a)+\nu(s)$ -Bande bei  $4.61\mu$  herangezogen. Weitere Absorptionsbanden bei  $3.43\mu$  und  $3.59\mu$  sind zu schwach, um zur Gehaltsbestimmung zu dienen, und stören auch nicht den Nachweis der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wenn nur der Schwefelkohlenstoff-Gehalt unter  $10^{-3}$  liegt. Durch eine Vordestillation ist dieser Wert immer zu erreichen.

Als Ausgangssubstanz<sup>4)</sup> für die vorliegende Untersuchung diente reiner Tetrachlorkohlenstoff DAB 6 (Höchst) (Bild 3b).

Bild 3c zeigt das Spektrogramm eines technischen Produktes, bei dem sich nach dem beschriebenen Verfahren folgende Gehalte an Fremdstoffe ergaben:

<sup>4)</sup> Für die Überlassung der Substanz sind wir den Farbwerken Höchst zu Dank verpflichtet.

Wasser .....	$3,4 \cdot 10^{-6}$ Gew.-Teile
Trichloräthylen .....	nicht vorhanden
Chloroform .....	$1,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-Teile
Gesättigte Kohlenwasserstoffe:	nicht angebar
Schwefelkohlenstoff .....	$4,6 \cdot 10^{-4}$ Gew.-Teile

Dieselbe Substanz wurde außerdem in Kompensation gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen (Bild 3d), wodurch sich die Eigenabsorption des Tetrachlorkohlenstoffs heraushebt und die Absorptionsbanden der Fremdstoffe klar heraustreten.

Zur Reinigung<sup>5)</sup> wird die Substanz über eine 1,2 m lange, mit Stahlwendeln<sup>6)</sup> gefüllte Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1:50 fraktioniert. Die Fraktionen werden spektroskopisch auf Reinheit geprüft und unter Lichtabschluß aufbewahrt<sup>7)</sup>. Vor dem Gebrauch wird der Tetrachlorkohlenstoff etwa 2 h in einer Umlaufapparatur<sup>8)</sup> über Phosphorpentoxid getrocknet und in sorgfältig getrocknete Küvetten eingefüllt. Dadurch sinkt der Wassergehalt unter die Nachweisgrenze.

*Herrn Prof. Dr. R. Mecke möchten wir unseren Dank für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von Institutsmitteln aussprechen. Unser Dank gilt ferner dem Fonds der Chemie für die Zurverfügungstellung des Spektralphotometers und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Fräulein M. Reinhardt und Herrn L. Roselius verdanken wir wertvolle Hilfe bei den Messungen.*

Eingeg. am 17. März 1953

[A 491]

<sup>5)</sup> M. Pestemer, diese Ztschr. 63, 118 [1951].

<sup>6)</sup> „Braunschweiger Wendeln“ aus nichtrostendem Stahl, Dechema-Monographien Nr. 143-146, 1950.

<sup>7)</sup> Über photochemische Zersetzungsreaktionen des Tetrachlorkohlenstoffs vgl. G. A. Rasuwalow u. N. Ss. Wassileisskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 80, 69 [1951]; Chem. Zbl. 1952, 4118.

<sup>8)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 55 [1948].

## Die Allotropie der Halbmetalle

Von Priv.-Dozent Dr. HEINZ KREBS, Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Mehrwertigkeit der Halbmetalle kann zu nieder- und hochmolekularen Formen führen. Die Umwandlungsbedingungen der einzelnen Phasen ineinander, die rein thermisch über Krackprozesse verlaufen, sich aber auch auf katalytischem Wege durchführen lassen, werden besprochen und gedeutet.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Halbmetalle, daß sie mehr als andere Elemente in verschiedenen Modifikationen auftreten. Um die Jahrhundertwende ist diese Allotropie besonders eingehend bearbeitet worden, ohne daß es gelang, ihre Ursache aufzuklären und die Umwandlungsbedingungen der einzelnen Phasen ineinander theoretisch zu deuten. Erst in neuerer Zeit sind durch die Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren und die Erforschung des festen Zustandes die theoretischen Vorstellungen entwickelt worden, die es gestatten, das Problem der Allotropie der Halbmetalle einer Lösung zuzuführen.

Die für das Folgende maßgebenden Gesichtspunkte lassen sich am leichtesten entwickeln an dem Element Selen, dessen Phasenbeziehungen daher zunächst besprochen werden sollen.

### I. Elemente der sechsten Gruppe

Selen existiert bei Zimmertemperatur in fünf Modifikationen<sup>1)</sup>. Durch Reduktion bei Zimmertemperatur erhält man meist das rote amorphe Selen. Durch Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff entstehen nebeneinander zwei rote, monoklin kristallisierende Formen. Von

diesen baut sich die  $\alpha$ -Form analog zum rhombischen Schwefel<sup>2)</sup> aus gewellten  $Se_8$ -Ringern auf<sup>3)</sup>. Der  $\beta$ -Modifikation ordnet Burbank<sup>4)</sup> auf Grund einer röntgenographischen Fourieranalyse ringförmig gebaute Ketten aus 8 Selenatomen als Bauelemente zu. Uns scheint, daß die Kettenstruktur durch eine ungenaue Parameterbestimmung vorgetauscht ist, in Wirklichkeit dürften ringförmige Molekeln vorliegen.

Die vierte Modifikation, die bis zum Schmelzpunkt allein thermodynamisch stabile, ist das hexagonale Selen (Bild 1). Das Gitter besitzt dreizählige Schraubenachsen entlang der c-Achse. Die Selen-Atome, die sich um eine Schraubenachse herumwinden, besitzen die kürzesten Abstände im Gitter und bilden eine durch den Kristall sich hindurchziehende lange Kettenmolekel<sup>5)</sup>.

Die thermische Umwandlung glasigen Selens (s. unten) in das hexagonale steht in naher Verwandtschaft zur Kristallisation organischer, linear polymerisierter Produkte<sup>6,7)</sup>, z. B. den Polyamiden. Zunächst entstehen Micellen,

<sup>1)</sup> B. E. Warren u. J. T. Burwell, J. Chem. Phys. 3, 6 [1935].

<sup>2)</sup> R. D. Burbank, Acta Crystallogr. 4, 140 [1951].

<sup>3)</sup> Ders., ebenda 5, 236 [1952].

<sup>4)</sup> J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 25, 375 [1929].

<sup>5)</sup> H. Krebs, Z. Metallkunde 40, 34 [1949].

<sup>6)</sup> H. Krebs, Z. Physik, 125, 768 [1949].

<sup>7)</sup> K. Neumann u. E. Lichtenberg, Z. physik. Chem. A. 184, 89 [1939].