

## Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie

Dortmund-Aplerbeck, am 27. Januar 1956

O. OSBERGHAUS, Bonn: *Nachweis und Messung von Radikalen mit dem Massenspektrometer.*

Als universelles Analysengerät kann das Massenspektrometer Radikale ebenso wie stabile Molekeln nachweisen und messen. Für eine Konzentrationsbestimmung, die über eine grobe Abschätzung hinausgeht, ist wie immer eine Eichung des Massenspektrometers mit einem reinen „Radikalgas“ von bekanntem Partialdruck erforderlich. Das ist in manchen Fällen auch praktisch möglich, z. B. bei  $\text{CH}_3$  mit Hilfe der quantitativen thermischen Zersetzung von  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  in der auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzten Ionenquelle des Gerätes. Normalerweise entsteht das für den Nachweis des Radikals herangezogene Ion nicht nur aus dem Radikal selbst, sondern auch aus anderen im Gasgemisch vorhandenen Bestandteilen. Z. B. wird in einem  $\text{CH}_3/\text{CH}_4$ -Gemisch das Ion  $\text{CH}_3^+$  durch Elektronenstoß nicht nur aus  $\text{CH}_3$ , sondern auch aus  $\text{CH}_4$  erzeugt. Bei kleinen Radikalkonzentrationen ist es daher notwendig, die konkurrierenden Entstehungsmöglichkeiten des betreffenden Ions auszuschalten. Das ist häufig möglich durch Herabsetzung der Energie der ionisierenden Elektronen, nämlich immer dann, wenn der störende Ionisationsprozeß einige eV mehr Energie braucht als die Ionisation des Radikals. Dieser Unterschied der für den betreffenden Prozeß erforderlichen Minimalenergien der Elektronen ist bei dem  $\text{CH}_3/\text{CH}_4$ -Gemisch gegeben durch die Bindungsenergie der C—H-Bindung.

Bei den meisten Untersuchungen sind „Reaktionsraum“ (Druck einige Torr bis einige hundert Torr) und „Ionisationsraum“ (Druck  $10^{-5}$  Torr) räumlich getrennt und stehen nur durch ein in eine dünne Folie gebohrtes Loch von  $10\text{--}50\ \mu$  Durchmesser in Verbindung. Die Reaktionszone muß natürlich möglichst nahe an das Loch herangeführt werden. Ellenton und später Lossing haben auf diese Weise die bei der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen auftretenden Methyl-Radikale untersucht, Ellenton ebenfalls die in Kohlenwasserstoff-Flammen auftretenden instabilen Zwischenprodukte. Bei der Reaktion von atomarem Wasserstoff mit  $\text{O}_2$  wurde von Foner die Existenz von  $\text{HO}_2$  zum ersten Mal sichergestellt. Steacie beobachtete bei der Hg-sensibilisierten Photodissoziation von Aceton  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$ . In aktivem Stickstoff wies Jackson Stickstoffatome nach.

Wandreaktionen bei sehr kleinen Drucken lassen sich untersuchen, wenn die Ionenquelle selbst als Reaktionsgefäß genommen wird. Von Taubert wurde so der thermische Zerfall von gesättigten Kohlenwasserstoffen an Platin bei Drucken von  $10^{-5}$  Torr bis zu  $1200^\circ\text{C}$  gemessen.

P. JACQUINOT, Bellevue/Paris: *L'appareil Fabry-Perot enregistreur.*

Das Perot-Fabry-Interferometer erzeugt ringförmige Interferenzen gleicher Neigung in der Brennebene einer Linse. In jedem Interferenzring wird dieselbe Menge an Strahlungsenergie geführt, so daß man für die praktische Arbeit das Zentrum des Ringsystems nehmen und durch eine kreisförmige Blende aussondern kann. Für die Wellenlängen, auf die das Interferometer abgestimmt ist, treten Energieverluste nur durch die Absorption in den Reflexionsschichten auf. Diese können namentlich in dielektrischen Schichten sehr klein gehalten werden, so daß der Durchlaßgrad solcher Interferometer etwa 50 % ist. Im Gegensatz zu den üblichen Spektrometern, die nur eine endliche Spaltlänge und damit einen endlichen Winkelausschnitt erfassen, kann man bei einem Perot-Fabry-Interferometer wegen der Rotationssymmetrie den ganzen Winkelbereich von  $360^\circ$  erfassen, so daß man auf diese Weise sehr lichtstarke Spektrometer bauen kann.

Derartige Perot-Fabry-Interferometer mit festem Plattenabstand können als Monochromator mit veränderlicher Wellenlänge benutzt werden, indem man sie in eine Druckkammer setzt und die optische Weglänge zwischen den Platten durch Änderung des Luftdruckes verändert. Die technische Ausführung derartiger Interferometer mit zeitlich linear veränderlichem Luftdruck und Registriervorrichtung wurde in Lichtbildern gezeigt. Es sind zwei Typen entwickelt worden, eine für hohe Auflösung mit großem Plattenabstand und beschränktem Arbeitsbereich zur Untersuchung von Hyperfeinstrukturen und ähnlichen spektralen Erscheinungen, eine zweite mit niedrigem Auflösungsvermögen und großem Arbeitsbereich, mit dem Spektren wie mit normalen Prismen- oder Gitterspektrographen registriert werden können. Hierbei werden verschiedene Ordnungen der Interferenzerscheinung

durch eine gleichlaufende Veränderung der spektralen Vorzerlegung aneinander gestückt, so daß man durchlaufend ein Spektrum großen Wellenlängenbereiches registrieren kann.

H. W. THOMPSON, Oxford: *Intensitätsmessungen im infraroten Spektrum<sup>1)</sup>.*

H. LUTHER, Braunschweig: *Absorptionsspektren von Molekularverbindungen olefinischer und aromatischer Komponenten mit Ansolvosäuren als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.*

Die Wechselwirkung zwischen Molekeln mit Elektronen-Donatoren- und Elektronen-Acceptoren-Eigenschaften hat praktisches und theoretisches Interesse. Bei Abwesenheit von Kokatalysatoren treten zwischen Aromaten und Ansolvosäuren nur sehr schwache Wechselwirkungen auf. Messungen, bei denen im UV-Spektrum scheinbar stärkere Beeinflussungen nachgewiesen wurden, waren durch die Meßbedingungen beeinflusst. Die Reaktionen ungesättigter Äther, von denen Cis- und Trans-Form isoliert werden können, werden durch Messung der Ultrarotspektren-Änderung verfolgt. Die Meßtemperaturen in einer beschriebenen Tieftemperaturküvette liegen zwischen  $-170$  und  $-110^\circ\text{C}$ . Es wird gezeigt, daß der Reaktionsverlauf verschieden ist, wenn man äquimolekulare oder wesentlich darunter liegende Mengen des Katalysators verwendet.

G. BERGMANN, Dortmund: *Intensitätsmessungen im Raman-Spektrum<sup>1)</sup>.*

H. SPECKER, Dortmund: *Probleme der Spurenanreicherung<sup>2)</sup>.*

F. ROSENDAHL, Dortmund: *Untersuchungen zur spektrochemischen Spurenanalyse in Pulvern.*

Die spektrochemische Spurenanalyse in Pulvern erfordert z.T. eine besondere Analysetechnik. Abgesehen von den abweichenden Anforderungen, die an die Art der Verdampfung der Probe gestellt werden, bereitet die Beschaffung von Eichproben Sorgen. Meist ist diese synthetisch durch Mischen herzustellen, wobei es oft unmöglich ist, die eingestellten Konzentrationen chemisch zu prüfen. Bei dem sehr feinkörnigen  $\text{TiO}_2$  z. B. war es unmöglich, durch schrittweise Verdünnung Elemente mit grobkörnigeren Salzen in solch kleinen Konzentrationen definiert zuzumischen, obgleich hohe Anforderungen an die Homogenität gestellt wurden. Wurden dagegen die Elemente aus einer Lösung heraus auf das trockene Pulver aufgetropft und anschließend die Proben gemörsert, so ließen sich reproduzierbar homogene Eichproben erhalten. Die Konzentrationen waren dabei so bemessen, daß sich in der Probe gleich die richtigen Gehalte einstellen. Außerdem wurden nur kleine Flüssigkeitsmengen aufgetropft und durch Erwärmen des Pulvers dafür gesorgt, daß die Flüssigkeit während des Durchsickerns bereits verdunstete. Besonders für die Spurenanalyse hat die Zugabemethode, die bereits von O. S. Duffendack und R. A. Wolfe<sup>3)</sup> oder auch von A. Gatterer<sup>4)</sup> vorgeschlagen wurde, große Bedeutung erlangt. Es ist notwendig, Überlegungen anzustellen, mit welcher Genauigkeit nach dieser Methode Restgehaltsbestimmungen möglich sind. Allein aus den zur Restgehaltsbestimmung herangezogenen Meßwerten und ihren Streuungen läßt sich nach einiger Rechnung ein Ausdruck für die Streuung des ermittelten Restgehaltes herleiten. Aus der Rechnung ergeben sich außerdem wertvolle Hinweise für die Methodik, z. B. für die Auswahl der zuzumischenden Nennkonzentrationen sowie für die Genauigkeitsforderungen, die sinnvollerweise an die Meßwerte gestellt werden müssen. Störungen, die durch eine nichtlineare Eichkurve hervorgerufen werden, können abgeschätzt werden, obwohl sie sich zahlenmäßig wohl kaum erfassen lassen.

H. KAISER, Dortmund: *Neuere Untersuchungen zur Materialverdampfung in Funkenentladungen.*

Brauchbare Arbeitsvorschriften für die spektrochemische Analyse von Metallen, Mineralstoffen usw. im Funken sind technisch wichtig. Die elektrotechnischen Vorgänge in den Funkenzeugern und auch in der Funkenentladung selbst sind bekannt. Für die Steuerung der Entladungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B. den von Feussner angegebenen Synchronschalter. Die Lichtanregung findet vor allem in Dampfvolken statt, die explosionsartig aus den Elektroden ausbrechen. Form und Geschwindigkeit

<sup>1)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 173 [1955].

<sup>3)</sup> Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 161 [1938].

<sup>4)</sup> Spectrochim. Acta 7, 513 [1940].

dieser Dampf Wolken hängen von der Struktur der Elektrodenoberfläche ab. Zu beachten sind die Energieverluste dieser Dampf Wolken durch Kühlung an den Flächen der Gegenelektroden und am umgebenden Gas. Es kommt eigentlich nur auf die gesamte im Funken selbst umgesetzte Energie und auf die Zeitdauer an, in der diese Energie verbraucht wird, die Hüllkurve des Entladungsstroms.

Für die Abfunckurven gilt ein Flächengesetz: Bei gleichmäßiger Bearbeitung der Elektrodenoberfläche ist der zeitliche Verlauf dieser Kurven proportional zur Größe der Elektrodenfläche. Entscheidend ist die statistische Verteilung der Funkeneinschläge über die gesamte Elektrodenoberfläche. Sie kann durch die „natürliche Elektrodenform“, die sich unter der Einwirkung der Funkenentladungen als stabile Form herstellt, beschrieben werden. Der mit einem lichtelektrisch registrierenden Spektralphotometer (Spectro Lecteur Automatique der CAMECA) aufgenommene Abfunckurvenverlauf ergab eine unerwartet hohe Reproduzierbarkeit. Charakteristische Extremwerte konnten nach Versuchen von *Rosendahl* dem ersten Auftreten von Schmelzperlen in der Narbenstruktur der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden. Die Materialverdampfung während des Abfunkens wurde zu verschiedenen Zeitspannen durch den Niederschlag, der sich auf einem Auffänger bildete, gemessen, und es ergab sich eine Korrelation mit den Intensitätsschwankungen im Spektrum. Die Schlackenschicht, die sich unter dem Einfluß der Entladungen an der Elektrodenoberfläche bildet, ist offenbar vom stärksten Einfluß auf die Materialverdampfung. Dies bestätigt auch die Beobachtung, daß die Temperatur des Elektrodenkörpers wesentlich für den Wert des Intensitätsverhältnisses ist. Wurde die Temperatur des Elektrodenkörpers durch temperierte Elektrodenhalter von 20 °C auf 90 °C geändert, so ergaben sich systematische Verschiebungen des Intensitätsverhältnisses der Analysenlinien um etwa 15 %, die nur auf Änderungen der Oberflächenstruktur zurückgeführt werden können. Für die Abhängigkeit der Materialverdampfung von den elektrischen Daten der Funkenentladung zeigten Untersuchungen von *Bunge* an reinem Zink einen sehr merkwürdigen Sachverhalt. Im Bereich der Entladungsparameter von 1000 Amp bis 4 Amp Spitzenstromstärken und mit gesamten Ladungsmengen von  $1/10$  bis  $10^{-5}$  Coulomb, ergab sich, daß pro Coulomb  $5,5 \cdot 10^{-5}$  g Zink verdampft wurden, unabhängig von der Zeitdauer der einzelnen Funken und der sehr verschiedenen Ausbildung der Ansatzstellen der Funken auf der Metalloberfläche. Es wurden als Sonderbeobachtung Abfunckurven mit periodischen regelmäßigen Schwankungen gezeigt, die an Kupfer-Legierungen mit 2 % Beryllium auftraten und verschwanden, sobald in Sauerstoff-freier Atmosphäre abgefunkt wurde. Ähnliches konnte bei Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit von Stickstoff festgestellt werden. Es liegt ein theoretischer Erklärungsversuch von *Eckert* (Bonn) vor, der berechnet hat, daß sich bei einem schichtweisen Abbau zweier Komponenten mit verschiedener Ablösewahrscheinlichkeit ähnliche Kurven ergeben müßten. [VB 772]

#### 4. Hanauer UV-Tagung

am 13. Januar 1956

Aus den Vorträgen:

G. SCHEIBE, München: Über den spektroskopischen Nachweis von angeregten Zuständen bei photochemischen Reaktionen.

Angeregte Zustände sind stehende Wellen (stationäre Zustände) von Materiewellen in Atomen oder Molekeln. Zu den angeregten Elektronenzuständen kann man auch die Dissoziation in Ion und Elektron bei Atomen oder auch bei Ionen zählen, ferner solche, bei denen der angeregte Zustand nicht mehr stabil ist und der Zusammenhalt der angeregten Molekel nicht mehr gewährleistet ist. (Dissoziation der Halogenmolekeln). Ein spektroskopischer Nachweis dieser beiden angeregten Zustände ist im allgemeinen dadurch möglich, daß das Absorptionsspektrum in einem echten Kontinuum besteht.

In erster Näherung läßt sich die Lebensdauer eines angeregten Zustandes aus der Extinktionshöhe der Absorptionsbande ablesen. Sie ist etwa umgekehrt proportional dem Integral über die Absorptionsbande. Daraus folgt, daß die Lebensdauer angeregter Zustände, etwa organischer Farbstoffe, in der Größenordnung  $10^{-9}$  sec liegt. Solche Farbstoffe sind nach Anregung durch Licht zu photochemischen Umsetzungen befähigt. Diese Umsetzungsfähigkeit von Farbstoffen gleicher Lichtechtheit ist außerordentlich verschieden. Die Gründe dafür sind noch ungeklärt.

Bei tiefer Temperatur kann im glasartig eingefrorenen Zustand ein langlebiger Zustand an Acridinfarbstoffen beobachtet werden, der Anlaß zu einem charakteristischen Phosphoreszenzspektrum gibt. Durch Einstrahlung in der normalen Absorptionsbande des

Acridinfarbstoffes kann der langlebige Zustand so stark angereichert werden, daß bis zu 70 % des Farbstoffes derart vorliegen. Dann gelingt es auch, dessen Absorptionsspektrum genauestens zu vermessen. Man findet zwei Bandengruppen, von denen die längerwellige, bereits im IR liegende, durch außerordentlich schmale und intensive Banden gekennzeichnet ist. Die wesentliche Ursache der Langlebigkeit scheint eine durch die Entkoppelung von Bindeclektronen bedingte Veränderung der Kernkonfiguration zu sein. Die Acridinmolekel wird vermutlich in der 1–10-Stellung dachförmig geknickt. In der glasartig eingefrorenen Lösung ist eine Rückkehr in den planaren Zustand mit einer erheblichen Aktivierungsenergie verbunden.

Stoffe mit niedrigeren Absorptionsbanden sollten bei Lichteinstrahlung in angeregte Zustände längerer Lebensdauer primär gelangen. Als Beispiel sei die Absorptionsbande der Carbonyl-Gruppe erwähnt. Ihre Höhe läßt eine Lebensdauer von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  sec erwarten. Die Messung der Abklingzeit ergibt aber sogar Werte von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  sec. Die Erklärung liegt darin, daß bei der Anregung eine völlige Änderung der Elektronenwolkenkonfiguration eintritt, daß also ein Übergangsverbot durch Symmetrieveränderung vorliegt.

Von G. O. Schenck wurden als Zwischenprodukte sog. phototrop isomere Diradikale angenommen. Beim Benzophenon, das durch Lichteinstrahlung quantitativ in Benzpinakon verwandelt werden kann, wurde mit F. Dörr dieser Zwischenzustand näher charakterisiert. Danach wird die  $\pi$ -Bindung der Carbonyl-Gruppe entkoppelt, so daß nur noch die  $\sigma$ -Bindung übrig bleibt. Am Kohlenstoff bleibt ein einsames  $\pi$ -Elektron zurück, das Anlaß zur Assoziation mit einem zweiten gleichartigen Radikal zum Benzpinakon gibt. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffes ist stark elektronenaffin, so daß er sich aus der Umgebung z. B. einer Alkohol-Molekel, ein Proton und ein Elektron holt und so in eine OH-Gruppe übergeht. Aus dem Alkohol entsteht entspr. ein Aldehyd. Daß der Vorgang tatsächlich so abläuft, konnte mit D. Brück dadurch gezeigt werden, daß eine einfache Beziehung zwischen dem Redoxpotential verschiedener Carbonyl-Verbindungen und der Lage der Absorptionsbande besteht.

H. PFLEIDERER, Westerland/Sylt: Neues UV-Meßgerät.

Es wurden einige photochemische Farbreaktionen der Triphenylmethan-Reihe auf ihre Brauchbarkeit zur UV-Messung geprüft. Untersuchungen über den Anstieg der Farbtiefe mit der Dosis ergaben für einen mittleren, 50 % der Farbtiefen-Amplitude umfassenden Bereich, lineare und parallele Gradationskurven. Die maximale Farbtiefe ist unabhängig von der Intensität der UV-Bestrahlungsstärke. Die Färbung gehorcht über mehrere Zehnerpotenzen dem i-t-Gesetz. Die UV-Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe kann noch in Entfernungen von über 70 m mit guter Genauigkeit gemessen werden.

Zur Prüfung der Frage, welche der Farbreaktionen sich für die Erfassung der Erythemwirksamkeit am besten eignen, sind Erythemversuche mit der Xenonlampe (Xe 900) im Gange. [VB 771]

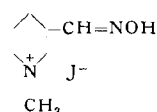
#### Polytechnic Institute of Brooklyn

Am 17. März 1956

Am 17. März 1956 wurde am Polytechnic Institute of Brooklyn ein Symposium abgehalten, das dem Andenken des am 3. Februar 1956 plötzlich verstorbenen Prof. Kurt G. Stern gewidmet war. Vorsitz waren gemeinsam D. Rittenberg (Columbia University) und I. Fankuchen (Polytechnic Institute of Brooklyn).

D. NACHMANSOHN, New York: Entwicklung der Chemie der Nerventätigkeit.

Das Enzym Cholinesterase ist wesentlich für den Mechanismus der Übertragung von Nervimpulsen. Die sog. „Nervengase“ bilden mit Cholinesterase Komplexe. Nervengase sind organische Phosphorsäure-ester, die mit Hilfe der Phosphat-Gruppe komplexbildend wirken können. Bei der systematischen Suche nach Substanzen, die Cholinesterase aus derartigen Komplexen reaktivie-



ren können, wurde 2-Pyridinaldoxid-methyljodid hergestellt und als das bei weitem wirkungsvollste Gegenmittel gegen Nervengase gefunden.