

## 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 Moleküle 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  $800^\circ\text{C}$  erhitzen 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  $10-50\text{ }\mu$  Durchmesser in Verbindung. Die Reaktionszone muß natürlich möglichst nahe an das Loch herangeführt werden. Eltenton und später Lossing haben auf diese Weise die bei der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen auftretenden Methyl-Radikale untersucht, Eltenton 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 aktiverem Stickstoff wies Jackson Stickstoffatome nach.

Wandreaktionen bei sehr kleinen Drucken lassen sich untersuchen, wenn die Ionquelle 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. JACQUINO T, 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 Reflexionschichten 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 verändertem 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 gestückelt, 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 Molekülen mit Elektronen-Donatoren- und Elektronen-Aczeptoren-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>2)</sup>.

H. SPECKER, Dortmund: Probleme der Spurenreicherung<sup>3)</sup>.

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

Die spektrochemische Spurenanalyse in Pulvern erfordert z.T. eine besondere Analysentechnik. Abgesehen von den abweichen den 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 grob körnigeren 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 einstellten. Außerdem wurden nur kleine Flüssigkeitsmengen aufgetropft und durch Erwärmen des Pulvers dafür gesorgt, daß die Flüssigkeit während des Durchsickerens 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 Funkenenerzeugern 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 Dampfwellen 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 1, 513 [1940].

dieser Dampfwolken hängen von der Struktur der Elektrodenoberfläche ab. Zu beachten sind die Energieverluste dieser Dampfwolken 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 Zeittdauer an, in der diese Energie verbraucht wird, die Hüllkurve des Entladungsstroms.

Für die Abfunkkurven 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 Funken einschläge 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 Leetour Automatique der CAMECA) aufgenommene Abfunkkurvenverlauf 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 Schlickenschicht, 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 Zeittdauer der einzelnen Funken und der sehr verschiedenen Ausbildung der Ansatzstellen der Funken auf der Metallocberfläche. Es wurden als Sonderbeobachtung Abfunkkurven 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 18. 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 Molekülen. 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 Moleköl nicht mehr gewährleistet ist. (Dissoziation der Halogenmoleküle). 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

Acridinfarbstoffen 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 längewellige, bereits im IR liegende, durch außerordentlich schmale und intensive Banden gekennzeichnet ist. Die wesentliche Ursache der Langlebigkeit scheint eine durch die Entkoppelung von Bindeelektronen bedingte Veränderung der Kernkonfiguration zu sein. Die Acridinmoleköl 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 Sauerstoffs ist stark elektronenäffin, so daß er sich aus der Umgebung z. B. einer Alkohol-Moleköl, 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 ergeben 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  $1/t$ -Gesetz. Die UV-Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe kann noch in Entfernung von über 70 m mit guter Genauigkeit gemessen werden.

Zur Prüfung der Frage, welche der Farbreaktionen sich für die Erfassung der Erythemwirksamkeit am besten eignet, 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. Vorsitzer waren gemeinsam D. Rittenberg (Columbia University) und I. Fankuchen (Polytechnic Institute of Brooklyn).

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

Das Enzym Cholinesterase ist wesentlich für den Mechanismus der Übertragung von Nervimpulsen. Die sog. „Nervengase“ binden 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 reaktivieren können, wurde 2-Pyridinaldoxim-methyljodid hergestellt und als das bei weitem wirkungsvollste Gegenmittel gegen Nervengase gefunden.

