00002141

Durch Eingiessen in angesäuerte n/100 Jodlösung wurde die nach einer bestimmten Zeit übergetriebene H_2S-Menge ermittelt. Zur Kontrolle wurde in gleicher Weise nach Beendigung des Versuches die in der Waschflasche verbliebene Menge S'' bestimmt. Die Einstellung der sulfidhaltigen Lösung auf einen bestimmten p_H - Wert geschah derart, daß in eine Pufferlösung H_2S eingeleitet und dann bis zu gewünschter H'-Konzentration NaOH zugesetzt wurde.

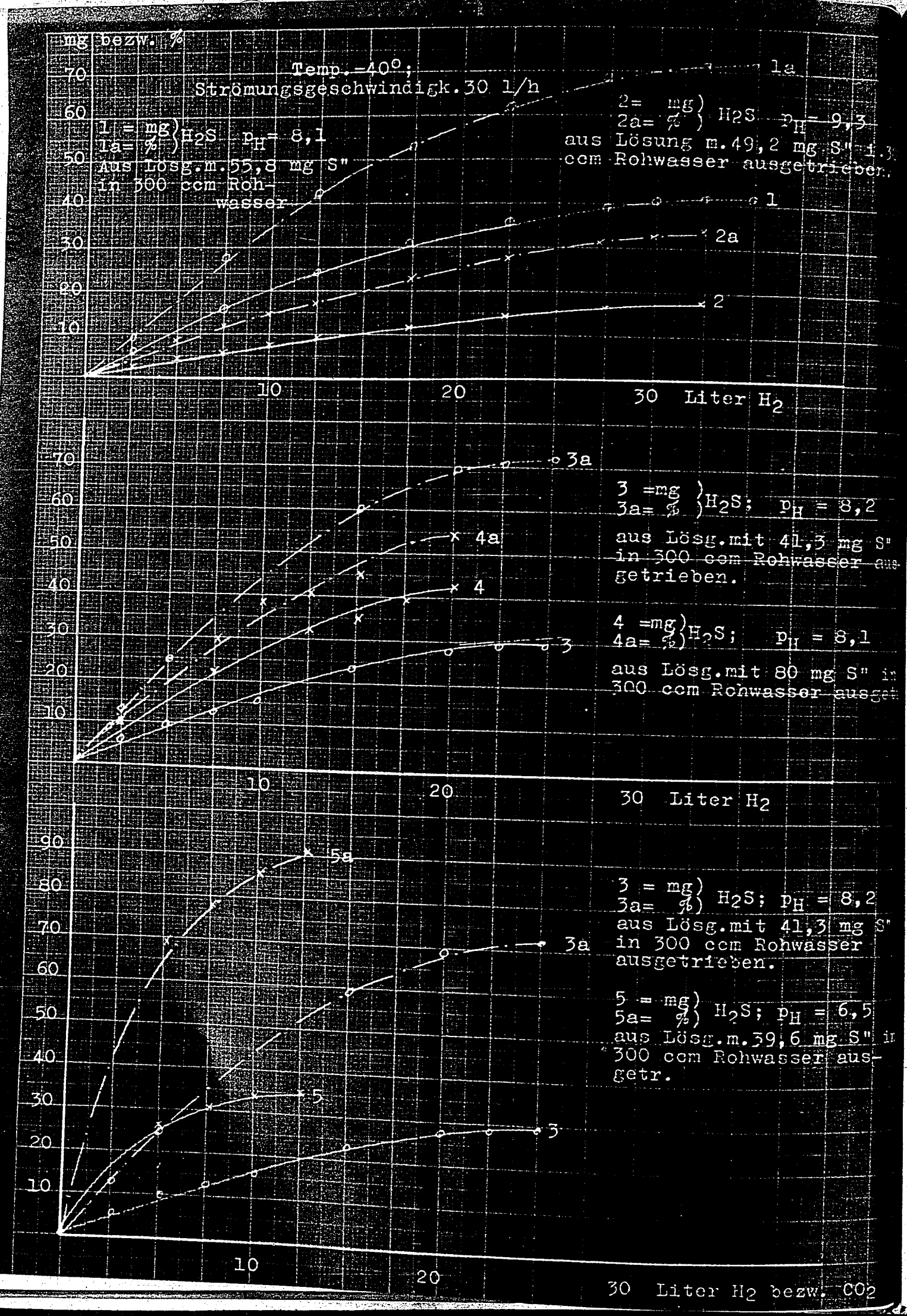
Ergebnisse. In der folgenden Tabelle x) sind die Ergebnisse für die reinen Sulfid-Schwefelwasserstofflösungen zusammengestellt; das beigefügte Schaubild gibt ihre graphische Auswertung. Dabei zeigt sich, daß bei Lösungen mit einem $p_H < 6,0$ H_2S je nach der Menge des durchgeleiteten Gases schnell und quantitativ verflüchtet wird. Auch bei $p_H = 6,2$ ist verhältnismäßig schnell der gesamte S als H_2S abtreibbar. In alkalischer Lösung dagegen werden mit steigendem p_H, also abnehmendem H_2S - Gehalt und H_2S-Partialdruck die von einer bestimmten Gasmenge übergetriebenen H_2S-Mengen immer kleiner und der Verlauf der Kurven verflacht mehr und mehr. Durch Anwendung von Lösungen mit gleichem p_H, aber verschiedenem S''-Gehalt wird die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der S''-Konzentration zum Ausdruck gebracht. (Siehe Kurve $p_H = 8,2$ I und $p_H = 8,2$ II). Kurve 8,2 I gilt für ein Sulfidgemisch, dessen H_2S-Konzentration erheblich größer ist als der Hydrolyse entspricht.

Wie ersichtlich, bestätigen die Versuchsergebnisse die auf Grund der eingangs durchgeführten Überlegungen gemachten Aussagen.

Die Untersuchung der Rohwässer wurde gleichfalls in der beschriebenen Weise durchgeführt. Bei 40° - der Temperatur des Rohwassers im Kühlturm - wurden 300 ccm Rohwasser mit Wasserstoff behandelt; die Verteilung des Gasstromes erfolgte wiederum mit Hilfe einer Glasfilterplatte, die stündlich zugeführte Menge belief sich auf 30 l.

---

x) Tabelle am Schluß der Arbeit.


mg bezw. %
Temp. -40°;
Strömungsgeschwindigk. 30 l/h
1 = mg) H2S pH = 8,1
1a= %)
Aus Lösg.m.55,8 mg S" in 300 ccm Roh-wasser
1a
2= mg)
2a= %) H2S pH = 9,3
aus Lösung m. 49,2 mg S" i. 3 ccm Rohwasser ausgetrieben.
1
2a
2
10
20
30 Liter H2
3a
3 =mg)
3a= %) H2S; pH = 8,2
aus Lösg.mit 41,3 mg S" in 300 ccm Rohwasser ausgetrieben.
4a
4
4 =mg)
4a= %) H2S; pH = 8,1
aus Lösg.mit 80 mg S" in 300 ccm Rohwasser ausget
3
10
20
30 Liter H2
5a
3 = mg)
3a= %) H2S; pH = 8,2
aus Lösg.mit 41,3 mg S" in 300 ccm Rohwasser ausgetrieben.
3a
5 = mg)
5a= %) H2S; pH = 6,5
aus Lösg.m.39,6 mg S" in 300 ccm Rohwasser ausgetr.
5
3
10
20
30 Liter H2 bezw. CO2

00002143

Die auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den folgenden Schaubildern zusammengestellt worden.

Es wird hier die schon bei den synthetischen Lösungen gemachte Beobachtung bestätigt, daß mit steigendem p_H der Verlauf der Kurven immer flacher, d.h. der tag α der Kurve immer kleiner wird. (Vgl. Kurve 1 p_H 8,1 2 p_H 9,3 5 p_H 6,5). Auch zeigt sich bei Betrachtung der Kurven 3 und 4 bezw. 3a und 4a, daß bei gleichem p_H und verschiedenem S"-Gehalt der Verlauf der Kurven ein verschiedenartiger ist. Da es sich bei dem Rohwasser um stark gepufferte Lösungen handelt, ist diese Erscheinung erklärlich.

Die aus dem Rohwasser übergetriebenen H_2S-Mengen sind beträchtlich größer als die entsprechenden aus den reinen Sulfid-Lösungen mit gleichem p_H. Die H_2S-Konzentration in den Rohwässern ist also beträchtlich größer als der Hydrolyse entspricht. Hier liegt also ein erneuter Hinweis vor auf die Tatsache, daß bei bekanntem Gehalt an Gesamt-Sulfid der p_H-Wert als Kriterium für die Menge des nicht dissoziierten Schwefels nicht ausreicht !

Daß bei Verwendung von CO_2 - also auch CO_2-haltiger Luft - wesentlich größere H_2S-Mengen aus dem Rohwasser ausgetrieben werden als durch H_2, war von vornherein erklärlich : Die Flüssigkeit wird im Verlauf des Einleitens sauer.

Anwendung in der Praxis.

Schon auf S.7 wurde die Tatsache erwähnt, daß eine H_2S-Kurve nur den Sulfid-Zustand der einen untersuchten Lösung wiedergibt, also nicht verallgemeinert werden dürfte. Auch wurde darauf hingewiesen, daß die Versuchsbedingungen von wesentlichem Einfluss auf das Zustandekommen der Kurve sind. Will man also eine H_2S-Kurve z.B. zur Beurteilung der bei der Belüftung von sulfidhaltigem Wasser eintretenden Verhältnisse benutzen, so müssen die dort herrschenden Bedingungen weitgehend berücksichtigt werden. Im vorliegenden Falle wird in dem Kühlturm sulfidhaltiges Wasser in fein verteilter Form (Prallteller und Horden) einem Luftstrom entgegengeführt. Man kann annehmen, daß hier die Aufsättigung der Luft mit H_2S

Ähnlich ist, wie bei der im Kleinversuch benutzten Wasch - flasche. Die stündlich durchgesetzte Rohwassermenge beträg etwa 4000 cbm. Die durch den Kühlturm tretende Luftmenge wu zu 500 000 - 750 000 cbm/h berechnet.- Mit Hilfe von Abluft Analysen durchgeführte Beobachtungen ergaben jedoch, daß di se Luftmengen starken Schwankungen unterworfen sind. Unter grundelegung der Werte 400 000 und 800 000 cbm/h berechnet sich das Verhältnis Wasser zu Luft = 1 : 100 bezw. 1 : 200 Bei Anwendung von 300 ccm Rohwasser müssen also im Kleinver such $\frac{300 \cdot 100}{1000}$ = 30 l bezw. $\frac{300 \cdot 200}{1000}$ = 60 l Gas du geleitet werden. Im Schaubild gibt somit das zwischen den P ten 30 l und 60 l gelegene Kurvenstück die bei der Be - lüftung im Kühlturm entweichenden Schwefelwasserstoffmengen wieder. In den beigefügten Schaubildern brechen die Kurven meist nach einem Gasdurchgang von 20 - 30 l ab, da der Verlauf der Kurve bis zu diesen Punkten eindeutig festgeleg ist, kann man durch Verlängern den gewünschten Punkt ohne nennenswerte Fehler erreichen.

Zusammenfassung.

Unter Benutzung des Massenwirkungsgesetzes und de entsprechenden Gleichgewichtskonstanten liessen sich im erst Teil der Arbeit folgende Vorstellungen über den Zustand und das Verhalten von wässerigen Sulfidlösungen entwickeln :

1.) die in wässriger Lösung befindlichen Alkali- und Erdalkali-Sulfide sind stark hydrolisiert; eine 1 molare Na_2S-Lösung, z.B. liegt zu 90 % als NaHS vor.

2.) die Erdalkalisulfide sind praktisch überhaupt nur i dem Maße löslich als Hydrosulfid gebildet wird.

3.) infolge der Hydrolyse besitzen alle wässrigen Sulfi lösungen eine bestimmte H_2S-Konzentration, deren Größe durc die H^+-Konzentration bestimmt wird. Mit abnehmender H^+-Konze tration fällt auch die H_2S-Konzentration.

00002145

4.) Aus einer Sulfid-Lösung lässt sich der gesamte Sulfid-Schwefel als H_2S verflüchtigen.

5.) Es ist daher unmöglich, sogenannten flüchtigen (nicht dissozierten) und nichtflüchtigen (dissoziierten) Sulfidschwefel voneinander zu trennen. Da dissoziierter und nicht dissoziierter Sulfidschwefel auch analytisch nicht zu unterscheiden sind, ist es unmöglich, eine Methode zu finden, die gestattet, beide Sulfidarten nebeneinander zu bestimmen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß zur Charakterisierung des Sulfidzustandes einer Lösung die sogen. H_2S-Kurve dienen kann. Sie wird erhalten, wenn man durch eine Sulfidlösung einen inerten Gasstrom leitet und die verflüchtigten H_2S-Mengen mit den hierzu aufgewandten Gasmengen in ein Koordinaten-System einträgt. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der H_2S-Kurven ist die Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen, diese werden für die vorliegenden H_2S - Kurven beschrieben.

Für eine Reihe von synthetischen Sulfidlösungen und sulfidhaltigen Rohwässern werden die H_2S-Kurven mitgeteilt.

Unter Zugrundlegung der bei der Belüftung herrschenden Verhältnisse kann die H_2S-Kurve zur Beurteilung der hierbei abtreibbaren H_2S-Mengen dienen.

Essen Werden, den 18. VI 29

Verteilungsplan:

Herren Dr. Bütefisch
Dr. Koppe
Dr. Schmitz
Obering. Sabel
Dr. Herold
Dr. Rumscheidt

Über die Flüchtigkeit von H_2S in Lösungen von verschiedenem p_H.

Lfd.Nr.	Lösung	p_H	S= angewandt mg	Gasdurchgang Dauer h	Gasdurchgang Menge l	Gasdurchgang Gesamtmenge	H_2S Übergetrieben mg	H_2S Übergetrieben insgesamt mg	%	H_2S in Rückstand mg
1	NaOH + Na_2HPO_4 + H_2S	6,2	208 c=2775 m/l	0,25	2,5		211,04		98,9	
				0,25	2,5	5,0	1,98	213,12	100,0	
				1	10	15,0	--	213,12	100,0	—
2	desgl.	6,2	35,4 c=472	0,25	2,5	-	35,6	-	97,4	
				0,25	2,5	5,0	0,5	36,1	99,1	
				0,25	2,5	7,5	0,3	36,4	100,6	
				0,50	5	12,5	-	36,4	100,0	—
3	NaOH + Na_2HPO_4 + H_2S	7,2	164,4 c=2190	0,25	2,5		100,48		60,8	
				0,25	2,5	5,0	2,0	102,48	62,0	
				1,50	15,0	20,0	2,8	105,28	63,7	60
4	NaOH + H_3BO_3 u.KCl + H_2S	8,2	448 c=5970	0,25	2,5		75,9		17,3	
				0,25	2,5	5,0	11,2	86,2	19,9	
				0,25	2,5	7,5	8,65	94,85	21,8	
				0,50	5,0	12,5	9,6	104,45	24,2	
				0,50	5,0	17,5	6,1	110,55	25,4	
				0,50	5,0	22,5	3,2	113,75	26,2	
				0,25	2,5	25,0	1,5	115,25	26,5	318
4a		8,2	216,6 c=2880	0,25	2,5		10,4		4,78	
				0,25	2,5	5,0	1,44	11,84	5,42	
				0,25	2,5	7,5	0,86	12,70	5,86	
				0,25	2,5	10,0	0,64	13,34	6,15	
				1	10,0	20,0	2,24	15,58	7,17	
				1	10,0	30,0	1,44	17,02	7,83	200,4
5	desgl.	9,2	266,4 c=3550	0,25	2,5		1,22		0,46	
				0,25	2,5	5,0	0,77	1,99	0,75	
				0,25	2,5	7,5	0,56	2,55	0,96	
				1.-	10.0	17.5	2,03	4,58	1,73	
				1.-	10.0	27.5	2.00	6.58	2.48	
				0.50	5.0	32.5	0.83	7.41	2.80	
				0.50	5.0	37.5	0.54	7.95	3.00	
				0.25	2.5	40.0	0.20	8.15	3.08	256.8
6	desgl.	10.1	250,0 c=3333	1.-	10.0		2,72		1.09	
				0,25	2.5	12.5	1.76	4.48	1.80	
				1.0	10.0	22.5	1.08	5.56	2.22	
				1.-	10.0	32.5	1.12	6.68	2.68	
				0.75	7.5	40.0	0.83	7.51	3.01	242.4
7	NaOH + Na_2HPO_4 + H_2S	11,1	200,05 c=2670	0,50	5,0		0,96		0,47	
				0,50	5,0	10,0	1,36	2,32	1,13	
				1.-	10.0	20.0	1.44	3,76	1.84	
				0.75	7,5	27,5	1,21	4,97	2,42	
				0.25	2.5	30.0	0.38	5.35	2.62	
				0.25	2.5	32.5	0.14	5.49	2.67	199.9
8	NaOH u.Na_2HPO_4 + H_2S	12,0	222,0	0,25	2,5		0,93		0,42	
			c=2960	1,25	12,5	15,0	1,86	2,79	1,24	
				1,00	10,0	25,0	0,50	3,29	1,47	219,6

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

00002147

Vertraulich!

ANALYTICAL
METHODS
30/4.02
Box #4

Bericht Nr.: 816 / II

Datum: 14.5.1942

Betrieb: Versuchslabor Me 219

Überschrift: Die Herstellung von Methoxybutadien aus Crotonaldehydacetalisierungsprodukten.

Verfasser: Meier

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

**Zurück an Referate-Büro
Me 24**

3569 – 500 – 369 DinA4

00002148

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.Nr. 330 g

Leuna Werke, den 14. Mai 1942

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 816 / II

Dr. Meier

Die Herstellung von Methoxybutadien aus Crotonaldehydacetalisierungsprodukten

00002149

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	2
B. Theoretischer Teil	3
I. Die Acetalisierung des Crotonaldehyds	3
a) Versuche mit Schwefelsäure und Salzsäure als Katalysator	3
b) Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten	3
c) Der Einfluß der Menge des Alkohols	3
d) Der Einfluß der Reaktionstemperatur	4
e) Die Aufarbeitung der Acetalisierungsansätze	4
1. durch Neutralisation mit Sodalösung	4
2. durch Neutralisation mit festem Calciumhydroxyd	4
3. durch Neutralisation mit einem Anionenaustauscher	4
4. ohne Neutralisation	4
f) Die Eigenschaften des 1,1,3-Trimethoxybutans	5
II. Die Herstellung von Methoxybutadien	5
a) Versuche zur Darstellung durch heterogene Katalyse	5
b) Versuche zur Darstellung durch homogene Katalyse	6
c) Die Eigenschaften des Methoxybutadiens	6
d) Die Konstitution des Methoxybutadiens	6
C. Praktischer Teil	7
I. Versuche zur Acetalisierung von Crotonaldehyd	7
a) Die Acetalisierung	7
b) Die Aufarbeitung	7
1. Durch Neutralisation mit Sodalösung	7
2. Durch Neutralisation mit festem Calciumhydroxyd	7
c) Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten	8
II. Versuche zur Herstellung von Methoxybutadien	8
a) Versuche in der Laborapparatur	8
b) Versuche im Kontinuierlichen Ofen	8
1. Bei Atmosphärendruck	8
2. Unter Druck	9
c) Die Abtrennung des Methoxybutadiens aus dem Azeotrop	9
D. Zusammenfassung	9

Seite 2

A. Einleitung

Propylen oder Butylen-2 werden bei einer Chlorierung in Dampfphase und bei hohen Temperaturen praktisch nur in der Methylgruppe zu den entsprechenden Chlorderivaten substituiert, während die Addition des Chlors an die Doppelbindung fast ganz unterbleibt. Es war nun das Ziel einer Reihe von Versuchen, auf gleiche Weise durch Chlorieren des Crotonaldehyds zum γ-Chlorcrotonaldehyd zu gelangen. Dieser hätte, als Körper mit 2 reaktionsfähigen, endständigen Funktionen, durch verschiedene Umsetzungen in Stoffe übergeführt werden können, die als Igamidvorprodukte von Wichtigkeit gewesen wären.

Trotz verschiedenster Versuchsbedingungen wurde stets nur α-Chlorcrotonaldehyd erhalten, oft im Gemisch mit Dichlorbutyraldehyd, der durch Anlagerung von Chlor an die Doppelbindung entstanden ist und als Zwischenprodukt aufzufassen ist.

Es steht außer Zweifel, daß dieses Verhalten der Doppelbindung durch die Nachbarschaft der Aldehydgruppe erklärt werden kann.

Sie steht in Konjugation zur Carbonyl-Doppelbindung.

Durch die Acetalisierung mit Methanol ist die Möglichkeit gegeben, das konjugierte System zu beseitigen, und damit den Einfluß der Aldehydgruppe zu mildern. Die Doppelbindung sollte sich dadurch derjenigen im Butylen-2 angleichen.

$$CH_3\text{-}CH\text{=}CH.C\overset{H}{\underset{O}{<}} \longrightarrow CH_3.CH\text{=}CH\text{-}CH(OCH_3)_2 \quad (\text{vgl. } CH_3.CH\text{=}CH.CH_3)$$

Das Crotonaldehyddimethylacetal ist zuerst von Helferich und Hausen[1] aus Crotonaldehyd und Orthokieselsäuremethylester in schwach salzsaurem, wasserfreiem Methanol hergestellt worden und als leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 124 - 128°C und dem spezifischen Gewicht von D_4^{18} : 0,8829 beschrieben worden.

Zur Darstellung des Crotonaldehyddimethylacetals wurde zunächst die von Wohl und Franke[2] für das Diäthylacetal benutzte Methode der Destillation des ß-Chlorbutyraldehydacetals mit gepulvertem, trocknem Kali angewendet, die aber wegen schlechter Ausbeuten wieder verlassen wurde. Das ß-Chlorbutyraldehyd-dimethylacetal wurde gleich dem Diäthylacetal aus Crotonaldehyd und konzentriert salzsaurem Methanol erhalten[3] ($Kp_{16\ mm}$: 58°, D_{20} : 1,066).

Bei der direkten Acetalisierung des Crotonaldehyds mit Methanol und geringen Mengen von Schwefelsäure oder Salzsäure als Katalysator entsteht durch Anlagerung eines Moleküls Alkohol an die Doppelbindung des Aldehyds das bisher nicht dargestellte ß-Methoxy-butyraldehyd-dimethylacetal oder 1,1,3-Trimethoxybutan.

$$CH_3 - \underset{OCH_3}{C} - CH_2 - CH\!\!\begin{matrix}\nearrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3\end{matrix}$$

Die entsprechende Äthoxyverbindung ist bereits von Claisen[4] erhalten worden.

---

1) B. 57, 799
2) B. 35, 1906
3) B. 35, 1905
4) B. 31, 1015; s.a. Helferich u. Hausen B. 57, 799

00002151

Durch Abspaltung eines Moleküls Methanol aus 1,1,3-Trimethoxy-butan sollte das Dimethylacetal des Crotonaldehyds zugänglich sein.

$$CH_3 - \underset{\boxed{OCH_3}}{CH} - \underset{\boxed{H}}{CH} - CH(OCH_3)_2 \longrightarrow CH_3 . CH = CH . CH(OCH_3)_2$$

Tatsächlich wurden aber 2 Moleküle Methanol abgespalten und es entstand 1-Methoxybutadien. (Die 1-Stellung ist wahrscheinlich.)

$$\underset{\boxed{H \quad OCH_3}}{CH_2 - CH} - \underset{\boxed{H \quad OCH_3}}{CH - CH} - (OCH_3) \longrightarrow CH_2 = CH - CH = CH(OCH_3)$$

Die Herstellung des 1,1,3-Trimethoxybutans und 1-Methoxybutadiens sind Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

B. Theoretischer Teil

I. Die Acetalisierung des Crotonaldehyds

a) Versuche mit Schwefelsäure und Salzsäure als Katalysator

Zur Acetalisierung von Aldehyden und Ketonen werden diese gewöhnlich in einem größeren Überschuß des Alkohols gelöst und nach Zugabe eines Kondensationsmittels erwärmt oder längere Zeit stehen gelassen. Als Kondensationsmittel werden am häufigsten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Eisessig oder Salze, wie Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Eisenchlorid angewendet.

Im vorliegenden Falle waren nur mit Schwefelsäure und Salzsäure gute Umsätze zu erreichen, während die anderen aufgeführten Stoffe die Acetalisierung des Crotonaldehyds nur in sehr geringem Maße bewirkten. Die beiden Säuren verhielten sich bezüglich der Ausbeuten an Acetal annähernd gleich (vergl. Vers. 3, 6, 6a in Tab.1); die Acetalisierungsgeschwindigkeit dagegen war in salzsaurem Medium erheblich größer.

b) Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeit einer Acetalisierung ist der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Um eine möglichst gute Ausnutzung der Apparatur zu gewährleisten, wäre es vorteilhaft, eine große Menge einer stark dissoziierenden Säure anzuwenden. Andererseits wird man bestrebt sein, im Interesse eines geringen Chemikalienverbrauchs - für das Ansäuern selbst und die notwendige Neutralisation - in möglichst schwach saurer Lösung zu arbeiten. Um feststellen zu können, bei welcher Säurekonzentration am rationellsten gearbeitet wird, wurde die Acetalisierungsgeschwindigkeit bei steigenden Mengen Salzsäure und Schwefelsäure bei 50°C bestimmt. Diese Messung gestaltet sich insofern sehr einfach, als es infolge der starken Volumverminderung bei der Acetalisierung nur nötig ist, den Anstieg des spezifischen Gewichts des Acetalisierungsansatzes mit der Zeit zu verfolgen. Im Kurvenblatt 1 sind die erhaltenen Werte eingetragen. Tabelle 2 enthält als Maß für den Chemikalienaufwand für die Neutralisation den Titer für 10 cm³ des salz- bzw. schwefelsauren Methanols in cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH. Außerdem ist die Zeit eingetragen, die der Ansatz brauchte, um den Gleichgewichtspunkt zu erreichen. Aus Tabelle 2 und Kurve 1 ist ersichtlich, daß die Salzsäure der Schwefelsäure bei jeweils gleichen Konzentrationen weit überlegen ist und daß man vorteilhaft mit einer Salzsäurekonzentration von 5 - 10 g/l Methanol arbeitet.

c) Der Einfluß der Menge des Alkohols

Auf 1 Mol Crotonaldehyd = 70 g = 81,4 cm³ werden bei der Acetalisierung 3 Mol Methanol = 96 g = 121,5 cm³ verbraucht. Das ergibt für 500 cm³ Crotonaldehyd rund

750 cm³ Methanol (Volum
ist ersichtlich, daß b
tal erhalten wird, als

Die Versuchsreihen 6a,
Maximum der Acetalausb
12 und 20). Bei dem Ve
rung der Ausbeute ein.

d) Der Einfluß der Rea

Es ist häufig notwendig
säuerter Alkohol) unter
hyd und salzsaurem Meth
hierbei nur eine sehr
alisierungsansatz bei
durch Bestimmung der Di
rend die Acetalisierung
(Tab. 2 und 4). Wird de
te bereits nach 2 Stund
während er sonst schwac
Ausbeute zurückgegange

e) Die Aufarbeitung der

1. Durch Neutralisat

Gewöhnlich tritt geg
untere Schicht beste
schwach saurem Aceta
vorliegenden Falle t
wäßrigen Sodalösung
von viel Wasser werd
aber beträchtliche M
hol nach der Neutral
Zurück bleiben dann
sich leicht voneinan
liert.

2. Durch Neutralisat

Eine beträchtliche S
über 70 % (vergl. di
zur Neutralisation d
Art der Auferbeitung
und auf diese Weise
oxyd selbst reagiert

3. Durch Neutralisat

Weiterhin wurde vers
dem Wofatit zu neutr
400 cm³ der etwa 0,5
mochten. Das heißt,
oder eine sehr häufi
weise keine Vorteile

4. Ohne Neutralisati

Bei einfacher Destil
1) geht nicht nur di
chlorhaltig (2 - 3 %
Acetals und lagert s
indem es ein Molekül
butyraldehyddimethyl

750 cm³ Methanol (Volumenverhältnis 1 : 1,5). Aus den Versuchen 4 und 3 in Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei einem Volumenverhältnis 1 : 3 eine höhere Ausbeute an Acetal erhalten wird, als bei dem Verhältnis 1 : 2.

Die Versuchsreihen 6a, 12, 13 und 16, 20, 21 in Tabelle 1 lassen erkennen, daß das Maximum der Acetalausbeute bei dem Volumenverhältnis 1 : 4 erreicht ist (Versuche 12 und 20). Bei dem Verhältnis 1 : 6 (Vers. 13 und 21) tritt keine weitere Steigerung der Ausbeute ein.

d) Der Einfluß der Reaktionstemperatur

Es ist häufig notwendig, die Reaktionspartner einer Acetalisierung (Aldehyd und angesäuerter Alkohol) unter (Eis-)-Kühlung zusammenzugeben. Beim Mischen von Crotonaldehyd und salzsaurem Methanol (5 g HCl/l) ist diese Vorsichtsmaßregel nicht nötig, da hierbei nur eine sehr geringe Erwärmung (3 - 4°) festgestellt wurde. Wird ein Acetalisierungsansatz bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so ist die Reaktion, wie durch Bestimmung der Dichte festgestellt wurde, erst nach 5 - 6 Tagen beendet, während die Acetalisierung bei +50°C schon nach 14 Stunden ihren Endpunkt erreicht hat (Tab. 2 und 4). Wird der Ansatz zum Sieden erhitzt (etwa 70°C), so ist die Enddichte bereits nach 2 Stunden erreicht. Der Ansatz hat eine braungelbe Farbe angenommen, während er sonst schwach gelb bleibt und, wie Versuch 9 (Tab. 1) zeigt, ist die Ausbeute zurückgegangen.

e) Die Aufarbeitung der Acetalisierungsansätze

1. Durch Neutralisation mit Sodalösung

Gewöhnlich tritt gegen Ende von Acetalisierungen eine Schichtentrennung ein. Die untere Schicht besteht dann aus stark saurem, wäßrigem Alkohol, die obere aus schwach saurem Acetal, das sich mit Sodalösung leicht neutral waschen läßt. Im vorliegenden Falle tritt selbst nach Zugabe der zur Neutralisation gebrauchten, wäßrigen Sodalösung (etwa 10 %ig) keine Schichtentrennung ein. Erst bei Zugabe von viel Wasser werden zwei Schichten erhalten; die wäßrige Schicht enthält dann aber beträchtliche Mengen des Trimethoxybutans gelöst. Daher wurde der Methylalkohol nach der Neutralisation mit Sodalösung bei Atmosphärendruck abdestilliert. Zurück bleiben dann das Trimethoxybutan und eine wäßrige Soda-Kochsalzlösung, die sich leicht voneinander trennen lassen. Das Acetal wurde darauf im Vakuum destilliert.

2. Durch Neutralisation mit festem Calciumhydroxyd

Eine beträchtliche Stiegerung der Ausbeute an Trimethoxybutan von unter 60 % auf über 70 % (vergl. die Versuche 6 a, 12, 13 mit 16, 20, 21 in Tab. 1) gelang, als zur Neutralisation des Ansatzes festes Calciumhydroxyd benutzt wurde. Bei dieser Art der Aufarbeitung wird kein Wasser in den Acetalisierungsansatz eingeschleppt, und auf diese Weise eine Rückspaltung des Acetals fast völlig vermieden. Calciumoxyd selbst reagiert erheblich langsamer als das Hydroxyd.

3. Durch Neutralisation mit einem Anionenaustauscher

Weiterhin wurde versucht, den Acetalisierungsansatz mit einem anionenaustauschenden Wofatit zu neutralisieren. Es zeigte sich aber, daß 250 cm³ des Wofatits nur 400 cm³ der etwa 0,5 %igen salzsauren Acetalisierungslösung zu neutralisieren vermochten. Das heißt, daß entweder mit sehr großen Mengen Wofatit gearbeitet werden oder eine sehr häufige Regenerierung stattfinden müßte. Mithin bot diese Arbeitsweise keine Vorteile.

4. Ohne Neutralisation

Bei einfacher Destillation des fertigen Acetalisierungsansatzes (Versuch 18, Tab. 1) geht nicht nur die Ausbeute zurück, sondern das erhaltene Acetal ist auch chlorhaltig (2 - 3 % Cl). Die Salzsäure katalysiert also die Rückspaltung des Acetals und lagert sich außerdem an die Doppelbindung des Crotonaldehyds an, indem es ein Molekül Methanol verdrängt, und das 1,1,3-Trimethoxybutan in β-Chlorbutyraldehyddimethylacetal umwandelt. Hiermit erklärt sich auch die erhöhte Dich-

uchen 4 und 3 in Tabelle 1
ne höhere Ausbeute an Ace-

lassen erkennen, daß das
4 erreicht ist (Versuche
itt keine weitere Steige-

lisierung (Aldehyd und ange
eim Mischen von Crotonalde-
maßregel nicht nötig, da
ellt wurde. Wird ein Acet-
o ist die Reaktion, wie
5 - 6 Tagen beendet, wäh-
hren Endpunkt erreicht hat
70°C), so ist die Enddich-
raungelbe Farbe angenommen,
Tab. 1) zeigt, ist die

Schichtentrennung ein. Die
Alkohol, die obere aus
neutral waschen läßt. Im
ıtralisation gebrauchten,
ung ein. Erst bei Zugabe
Brige Schicht enthält dann
Daher wurde der Methylalko
ärendruck abdestilliert.
ge Soda-Kochsalzlösung, die
de darauf im Vakuum destil-

ybutan von unter 60 % auf
21 in Tab. 1) gelang, als
benutzt wurde. Bei dieser
rungsansatz eingeschleppt,
völlig vermieden. Calcium-
yd.

einem anionenaustauschen-
250 cm³ des Wofatits nur
ung zu neutralisieren ver-
Wofatit gearbeitet werden
Mithin bot diese Arbeits-

ansatzes (Versuch 18, Tab.
ltene Acetal ist auch
o die Rückspaltung des
es Crotonaldehyds am,
rimethoxybutan in ß-Chlor-
ich auch die erhöhte Dicht

(0,927) des erhaltenen Acetals. Das nach einer Neutralisation erhaltene Acetal ist praktisch chlorfrei (<0,01 % Chlor).

f) Die Eigenschaften des 1,1,3-Trimethoxybutans

Das 1,1,3-Trimethoxybutan ist eine wasserhelle, schwach acetalartig riechende Flüssigkeit mit einem spezifischen Gewicht von 0,921 bei 20°C. Sie siedet bei Atmosphärendruck bei 157°C und im Vakuum von 15 mm bei 55°C.

Das Molgewicht wurde durch die Gefrierpunkterniedrigung in Dioxan bestimmt, und dabei der theoretische Wert von 148 erhalten. Die Verbrennung ergab folgende Werte.

Gef.	56,89 %	C	Ber. 56,76	C
	10,88 "	H	10,81	H

Die Prüfung auf seine Eignung als Lösungsmittel ist noch im Gange.

I. Die Herstellung von Methoxybutadien

Die Versuche zur Abspaltung von Methanol aus Trimethoxybutan, die ursprünglich zur Gewinnung des Crotonaldehyddimethylacetals gedacht waren, wurden zunächst an fest angeordneten Kontakten im strömenden System ausgeführt. Erst später folgten einige Versuche in homogener Katalyse, die aber in unerwünschter Richtung verliefen.

a) Versuche zur Darstellung von Methoxybutadien durch heterogene Katalyse

Die ersten Versuche zur Methanolabspaltung wurden mit dem Kontakt 163 (Al_2O_3 + Kaolin) ausgeführt. Wie aus Kurvenblatt 2 zu ersehen, fiel der Umsatz innerhalb von acht Tagen von anfänglich 73 % auf 20 %. Durch Temperaturerhöhung gelang nur eine vorübergehende geringe Aufbesserung. Ein Versuch in der Laborapparatur (Abb. 2 und Tabelle 5) ergab das entsprechende Bild. Bei 250° war die Bildung des Azeotrops bald abgeklungen; erst bei 320 - 350° war eine weitere Aktivität des Kontaktes feststellbar.

Weiterhin wurden zahlreiche Kontakte auf ihre Eignung für diese Reaktion geprüft, wobei vorwiegend die Laborapparatur benutzt wurde. So wurden zunächst saure Kontakte wie Phosphorsäure auf A-Kohle und Kieselgur auf ihre Wirksamkeit geprüft. Aber auch verschiedene Salze der Phosphorsäure gelangten zur Anwendung, wie beispielsweise saure Zinkphosphate mit und ohne Kieselgurgehalt und saure und neutrale Natriumphosphate auf Trägern. Schließlich wurden auch rein oxydische Katalysatoren wie Calciumchlorid, Bariumoxyd und Aluminiumoxyd untersucht, mit denen ebenso wie mit den zuerst genannten nur ein Umsatz von etwa 10 - 20 % erreicht werden konnte. Eine Spaltung des Trimethoxybutans in anderer Weise als zum Methoxybutadien wurde bei keinem der angewendeten Katalysatoren beobachtet.

Daraufhin wurde versucht, durch Einspritzen von Wasser analog der Dehydratisierung von Butylenglykol, eine Verbesserung der Umsätze zu erreichen. Hierbei trat in allen Fällen eine vollständige Rückspaltung des Trimethoxybutans in Crotonaldehyd und Methanol ein. Vielleicht wäre eine Miteinspritzung von Methanol erfolgreicher gewesen.

Auf Grund der Versuche mit dem Kontakt 163 (Aluminiumoxyd + Aluminiumsilikat) konnte erhofft werden, durch Kombination von Oxyden mit Kieselsäure zu Katalysatoren mit besseren Eigenschaften zu gelangen. So wurde in dem Kontakt 3862 von der Zusammensetzung $BaO \cdot 5\ SiO_2$ ein Katalysator mit befriedigender Wirksamkeit gefunden. Im Laborversuch (Tabelle 5) verlief die Bildung des Azeotrops sehr glatt, vor allem war die Menge des polymerisierten Rückstands mit 8,5 % erheblich geringer als bei dem Kontakt 163. In Gegenwart von Methanol ging die Spaltung des Trimethoxybutans noch leichter. Es entstanden nur noch 6 % Höhersiedendes.

Im drucklosen Ofen ergab der Kontakt 3862 (Kurvenblatt 3) anfangs 83 % Umsatz, der dann gleichmäßig abfiel, um sich nach dem 6. Tag zwischen 40 und 50 % zu halten. Durch Temperaturerhöhung stieg der Umsatz auf über 50 %.

Obgleich bei der vorliegenden Reaktion, bei der ein Mol Trimethoxybutan in 2 Mol Methanol und 1 Mol Methoxybutadien zerfällt, die Anwendung von Druck vom Gleichgewicht aus betrachtet ein Zurückdrängen der Spaltung bedeutet, wurde doch ein Versuch bei 5 Atmosphären Druck unter Verwendung des Kontaktes 3862 ausgeführt (Kurvenblatt 4). Bei, gegenüber dem drucklosen Versuch (Kurvenblatt 3) etwas erhöhter Kontaktbelastung (0,20 - 0,25) und gleichem Partialdruckverhältnis war die Verweilzeit um das vierfache verlängert. Das hatte zur Folge, daß ein Abklingen der Kontaktwirksamkeit nicht mehr beobachtet wurde. Der Umsatz hielt sich während der ganzen Laufzeit zwischen 70 und 80 %.

Eine Bildung von Dimethyläther wurde in geringem Maße erst bei Temperaturen von über 330° beobachtet.

b) Die Herstellung von Methoxybutadien durch homogene Katalyse

Außer den Versuchen zur Alkoholabspaltung aus Trimethoxybutan an festen Kontakten wurden auch solche in homogener Phase ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde eine geringe Menge des die Spaltung bewirkenden Stoffes z.B. konz. Schwefelsäure, gasförmige Salzsäure, Phosphorpentoxyd, Benzolsulfochlorid, Eisessig, Ferrichlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid in Trimethoxybutan gelöst. Diese Lösung wurde dann langsam über eine Kolonne destilliert, um das entstehende Azeotrop aus Methoxybutadien und Methanol sofort abzutrennen. In fast allen Fällen wurde eine lebhafte Spaltung des Trimethoxybutans beobachtet. Es konnte aber nur der Methylalkohol durch Destillation gewonnen werden, während das Methoxybutadien polymerisiert wurde und als dickes dunkelbraunes Öl im Rückstand blieb.

c) Die Eigenschaften des Methoxybutadiens

Das Methoxybutadien ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit mit einem olefinähnlichen Geruch. Es hat bei 20°C ein spezifisches Gewicht von 0,830 und siedet bei Atmosphärendruck bei 91 - 92°C, ist in Wasser sehr wenig löslich und bildet mit Methanol ein bei 62 - 63°C siedendes Azeotrop, das aus etwa 45 - 46 % Methoxybutadien und 54 - 55 % Methanol besteht. Das spezifische Gewicht des Azeotrops liegt bei 0,811 - 0,813/20°C.

Bei der Titration mit Bromid-bromat werden etwa 70 - 75 % der auf 2 Doppelbindungen berechneten Menge Brom angelagert. Durch die Hydrierzahl wurden 1,88 Doppelbindungen im Molekül angezeigt. Die Wasserstoffaufnahme verlief auffallend langsam.

Unreines Methoxybutadien und auch solches, das im Azeotrop mit Methanol enthalten ist, erleidet beim Stehen langsame Selbstpolymerisation, wobei die Dichte ansteigt. Nach dem Abdestillieren des noch nicht polymerisierten hinterbleibt ein braunes, viskoses Öl. Reindestilliertes Methoxybutadien ist erheblich haltbarer.

Das bisher erhaltene Methoxybutadien hat auch nach mehrmaliger Rektifikation immer noch einen Aldehydgehalt von 1 - 2 %, der durch Titration mit Hydroxylamin festgestellt wurde. Ob es sich hier um Crotonaldehyd oder durch Hydrolyse des Methoxybutadiens entstandenes Vinylacetaldehyd (oder Vinylmethylketon bei 2-Stellung der Methoxygruppe) handelt, ist nicht entschieden.

Die Abweichung der Verbrennungswerte läßt sich durch den Aldehydgehalt erklären.

Gef.	C	70,05 %		Ber.	C	71,4 %
	H	9,49 %			H	9,55 %

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung in Dioxan ergab den theoretischen Wert von 84,0.

d) Die Konstitution des Methoxybutadiens

Nach seiner Darstellung ist es wahrscheinlich, daß die Methoxygruppe des Methoxybutadiens in 1-Stellung sitzt. Bei der Hydrierung müßte also n-Butyl-methyläther vom Siedepunkt 70°C und einem spezifischen Gewicht von 0,744/20° entstehen, während aus 2-Methoxybutadien sek. Butyl-methyläther mit dem Siedepunkt 59°C und dem spez. Gewicht 0,741/20° erhalten werden müßte.

Ein im Autoklav ausgeführter Hydrierversuch ergab nur hochsiedende Produkte. Bei einer Hydrierung in Gasphase sollte diese Schwierigkeit nicht auftreten.

Die Möglichkeit, das Methoxybutadien in Buna einzupolymerisieren, wird in Schkopau noch geprüft.

Praktischer Teil

I. Versuche zur Acetalisierung von Crotonaldehyd

a) Die Acetalisierung

Zunächst wurde der Methylalkohol mit der entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in der gewünschten Stärke angesäuert und darauf der wasserfrei destillierte Crotonaldehyd hinzugegeben. Der Ansatz (siehe Tab. 1) wurde dann so lange stehen gelassen oder bis zu 50° erwärmt, bis die Enddichte erreicht war. Hierauf wurde dann mit Sodalösung oder festem Calciumhydroxyd neutralisiert.

b) Die Aufarbeitung der Ansätze

1. Durch Neutralisation mit Sodalösung

(Versuch 12 in Tab. 1)

Der Ansatz, bestehend aus 2 l 0,5 %igem salzsaurem Methanol und 500 cm³ Crotonaldehyd, hatte sofort nach dem Mischen ein spez. Gewicht von 0,825/20°C, welches nach 5 Tagen auf 0,864 bei 20° gestiegen war. Die fertige Acetalisierungslösung wurde darauf mit 15 g Soda in 500 cm³ Wasser gelöst, neutralisiert und der überschüssige Methylalkohol abdestilliert. Es wurden 1380 cm³ wäßriger Alkohol vom spez. Gewicht 0,830/20° aufgefangen.

Der Rückstand bestand aus 706,5 g einer Acetalschicht vom spez. Gewicht 0,935/20°C und 625 g einer Soda-Kochsalzlösung, aus der durch Zugabe weiterer Mengen Kochsalz noch 121,5 g Acetal abgeschieden werden konnte.

Es wurden also insgesamt 828 g Rohacetal erhalten, dessen Vacuumdestillation in einer 1 m hohen Raschigkolonne folgenden Verlauf nahm:

Vorlauf (in Tiefkühlvorlage aufgefangen): bestehend aus wäßrigem Alkohol	142,0 g;	D_{20} : 0,897
Zwischenfraktion: bestehend aus einer Acetalschicht	61,8 g;	D_{20} : 0,928
und einer wäßrigen Schicht	79,0 g;	D_{20} : 0,995
Hauptfraktion: $Kp_{16\ mm}$: 56 - 58°	498,6 g;	D_{20} : 0,921
Rückstand:	41,5 g	
Verlust:	5,1 g	
	828,0 g	

Aus der Acetalschicht der Zwischenfraktion konnten noch 42 g Reinacetal erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug mithin rund 540 g gleich 59,4 % der Th.

2. Neutralisation mit festem Calciumhydroxyd

(Versuch 20 in Tabelle 1)

Nachdem der Ansatz (Gewicht 2010 g) seine Enddichte von 0,862 erreicht hatte, wurden 15 g eines frisch durch Löschen von feinpulvrigem Calciumoxyd mit der berechneten Menge Wasser hergestellten Calciumhydroxyds hinzugegeben. Der Titer von 10 cm³ der Acetalisierungslösung gegen $\frac{n}{10}$ NaOH, der vorher zu 10,3 cm³ bestimmt worden war, sank nach kurzem Schütteln auf 3,8 cm³. Nach 28 Stunden war der Titer allmählich auf 1,1 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH/10 cm³ Lösung abgefallen+).

+) Wenn die Neutralisation in der Wärme und unter stetem Rühren ausgeführt wird, geht sie erheblich schneller.

Die nun erfolgende Vakuumdestill

Vorlauf: wäßriger Methylalkohol

Tiefkühlvorlage

Vorlage

Zwischenfraktion: wasserhaltiges

Hauptfraktion: $Kp_{20\ mm}$: 60 - 62

Rückstand:

Verlust:

Aus der Zwischenfraktion konnten

Gesamtausbeute rund 670 g gleich

c) Der Vergleich der Reaktionsges

In dem in Abb. 1 abgebildeten ein

digkeiten gemessen. Das als Wärme

durch einen Höplerthermostaten au

wurden gemischt und nach kräftige

sich bereits ein Aräometer für de

Weise war es möglich, die Änderun

Reaktion zu verfolgen. Die gemess

Kurvenblatt 1 eingetragen.

Versuche zur Herstellung von Meth

a) Versuche in der Laborapparatur

Zur schnellen Prüfung von verschi

von Methanol aus Trimethoxybutan

paratur benutzt.

Aus dem Rundkolben destillierte da

ten Kontakt in die Raschigkolonne,

nol und Methoxybutadien von dem ni

Das aus der Kolonne ablaufende Tri

fangen und wieder in den Kolben ge

Maßgabe des anfallenden Azeotrops

tenen Resultate von drei charakter

stellt.

Der im Kolben verbleibende Rücksta

stilliert, um die über dem Trimeth

b) Versuche im kontinuierlichen Of

1.) Bei Atmosphärendruck

In ein schwerschmelzbares Glasroh

6 mm Durchmesser zur Aufnahme zwei

50 cm³ Kontakt gefüllt. Das äußere

und die Temperatur durch die im i

chen Thermoelemente gemessen. Durc

methoxybutan eingespritzt, die auf

schicht verdampften. Außerdem wurd

gegeben. Die den Ofen verlassenden

Tiefkühlfalle niedergeschlagen. Na

wurden die Anfälle täglich zur Bes

einer mit Aluminium-Rasch gringen

Kurvenblätter 2 und 3 enthalten di

gebnisse.

Die nun erfolgende Vakuumdestillation nahm folgenden Verlauf:

Vorlauf: wäßriger Methylalkohol		
Tiefkühlvorlage	1146,0 g; D_{20}	: 0,814
Vorlage	106,0 "; "	: 0,928
Zwischenfraktion: wasserhaltiges Acetal	51,5 "; "	: 0,948
Hauptfraktion: $Kp_{20\ mm}$: 60 - 62°	651,0 "; "	: 0,922
Rückstand:	49,5 "	
Verlust:	6,0	
	2010,0	

Aus der Zwischenfraktion konnten noch 20 g Reinacetal erhalten werden, sodaß die Gesamtausbeute rund 670 g gleich 73,6 % der Theorie betrug.

c) Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten

In dem in Abb. 1 abgebildeten einfachen Apparat wurden die Acetalisierungsgeschwindigkeiten gemessen. Das als Wärmebad dienende Wasser wurde mittels einer Schlange durch einen Höplerthermostaten auf genau 50°C gehalten. Die Acetalisierungslösungen wurden gemischt und nach kräftigem Umschütteln in die Röhrchen gegossen, in denen sich bereits ein Aräometer für den Meßbereich von 0,800 - 0,900 befand. Auf diese Weise war es möglich, die Änderung des spez. Gewichts schnell und ohne Störung der Reaktion zu verfolgen. Die gemessenen Werte sind in die Tabellen 3 und 4 und in das Kurvenblatt 1 eingetragen.

Versuche zur Herstellung von Methoxybutadien

a) Versuche in der Laborapparatur (Abb. 2)

Zur schnellen Prüfung von verschiedenen Kontakten auf ihre Eignung zur Abspaltung von Methanol aus Trimethoxybutan wurde die in Abb. 2 veranschaulichte, einfache Apparatur benutzt.

Aus dem Rundkolben destillierte das Trimethoxybutan über den auf 220 - 250° geheizten Kontakt in die Raschigkolonne, in der das bei 62° siedende Azeotrop von Methanol und Methoxybutadien von dem nichtumgesetzten Trimethoxybutan getrennt wurde. Das aus der Kolonne ablaufende Trimethoxybutan wurde in dem Rücklauftrichter aufgefangen und wieder in den Kolben geleitet. Aus der seitlichen Bürette wurde nach Maßgabe des anfallenden Azeotrops frisches Ausgangsprodukt hinzugegeben. Die erhaltenen Resultate von drei charakteristischen Versuchen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Der im Kolben verbleibende Rückstand wurde in einer 40 cm hohen Raschigkolonne destilliert, um die über dem Trimethoxybutan siedenden Anteile festzustellen.

b) Versuche im kontinuierlichen Ofen

1.) Bei Atmosphärendruck

In ein schwerschmelzbares Glasrohr vom Durchmesser 25 mm, in das ein Glasrohr mit 6 mm Durchmesser zur Aufnahme zweier Thermoelemente gesteckt war, wurden jeweils 50 cm³ Kontakt gefüllt. Das äußere Glasrohr wurde in seiner ganzen Füllänge beheizt und die Temperatur durch die im inneren Glasrohr in Höhe der Kontaktzone befindlichen Thermoelemente gemessen. Durch eine kleine Pumpe wurden stündlich 10 cm³ Trimethoxybutan eingespritzt, die auf der über dem Kontakt befindlichen Quarzsplitterschicht verdampften. Außerdem wurden 50 l Wasserstoff in der Stunde durch den Ofen gegeben. Die den Ofen verlassenden Dämpfe wurden durch Wasserkühlung und in einer Tiefkühlfalle niedergeschlagen. Nach Bestimmung des spezifischen Gewichts bei 20°C wurden die Anfälle täglich zur Bestimmung der Menge des entstandenen Azeotrops in einer mit Aluminium-Raschigringen gefüllten, 1 m hohen Kolonne destilliert. Die Kurvenblätter 2 und 3 enthalten die mit den Kontakten 163 und 3862 erhaltenen Ergebnisse.

2.) Versuch bei 5 Atmosphären Druck

In einer der üblichen eisernen Hydrieröfen für 220 Atmosphären mit elektrischer Beheizung wurden 80 cm³ des Kontaktes 3862 eingefüllt. Durch Eintropfen wurden stündlich 20 cm³ Trimethoxybutan in den Ofen gebracht und in einem Wasserstoffstrom von 100 l/h verdampft und über den Kontakt geleitet. Die Aufarbeitung der Anfälle geschah wie bei den drucklosen Versuchen. Das Kurvenblatt 4 veranschaulicht die Resultate.

c) Die Abtrennung des Methoxybutadiens aus dem Azeotrop

Zur Gewinnung des Methoxybutadiens wurden 4 Vol. des Azeotrops mit 1 Vol. Wasser versetzt. Hierbei bilden sich zwei Schichten. Die untere bestand aus wäßrigem Methanol der nur sehr wenig Methoxybutadien enthielt. Die obere wurde in einer 1 m hohen Raschigkolonne destilliert. Nach einem kurzen Verlauf, der aus dem bei 62° siedenden Azeotrop bestand, gingen von 75 - 85° Wasser und Methoxybutadien gemeinsam über. Nach der Entwässerung destillierte dann das Methoxybutadien zum überwiegenden Teil von 91 - 92°C. Die Menge des Destillationsrückstandes betrug bei frisch verarbeiteten Produkten nur 1 - 2 %, bei älteren bis zu 15 %.

Zur Feststellung der Zusammensetzung wurden 100 cm³ des frisch destillierten Azeotrops zweimal mit konzentrierter Calciumchloridlösung ausgeschüttelt. Es blieben in mehreren Versuchen 45 - 46 cm³ methanolfreies Methoxybutadien ungelöst. Eine genauere Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung dürfte in der Bestimmung der Hydrierzahl des azeotropen Gemisches gegeben sein.

c. Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht beschreibt

1.) Versuche zur Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Methanol.

Hierbei wird nicht nur die Aldehydgruppe acetalisiert, sondern außerdem ein Mol Methanol an die Doppelbindung angelagert. Es entsteht ein 1,1,3-Trimethoxybutan.

2.) Versuche zur Abspaltung von Methanol aus 1,1,3-Trimethoxybutan, die nicht, wie beabsichtigt, zum Crotonaldehydacetal, sondern zu Methoxybutadien führen.

Hinsichtlich eines Herstellungsverfahrens für Methoxybutadien ist dieser Bericht als eine Zwischenmitteilung anzusehen.

Meier

ø Herrn Dir.Dr.Giesen
" Dr.Korn
" Dr.Meier
Berichtesammlg.Hauptbibliothek 3 x
" Versuchslabor. 4 x

Tabelle 1

Versuch	4	3	6	6a	12	13	9	18	16	20	21
Methanol cm³	1000	1500	1500	1500	2000	3000	1500	3000	1500	2000	3000
g Säure/l	27 g H_2SO_4/l	18 g H_2SO_4/l	10 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l
Crotonaldehyd	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Behandlung	Eiskühlung	Wasserkühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	2 Stdn. gekocht	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung
Enddichte bei 20°	0,917	0,891	0,889	0,882	0,864	0,845	0,878	0,842	0,881	0,862	0,843
Art der Neutralisation	mit Sodalösung neutralisiert						nicht neutralisiert		mit festem Ca (OH)2 neutralisiert		
Ausbeute an Acetal	440 g	490 g	535 g	510 g	540 g	535 g	430 g	468 g	640 g	670 g	660 g
Spezifisches Gew. des Acetals b. 20°C	0,920	0,921	0,921	0,921	0,921	0,921	0,922	0,927	0,921	0,922	0,922
Ausbeute in % (Theorie 910 g)	48,3	53,8	58,8	56,0	59,4	58,8	47,4	51,5	70,4	73,6	72,5

00002158

Tabelle 1

Versuch	4	3	6	6a	12	13	9	18	16	20	21
Methanol cm	1000	1500	1500	1500	2000	3000	1500	3000	1500	2000	3000
g Säure/l	27 g H_2SO_4/l	18 g H_2SO_4/l	10 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l	5 g HCl/l
Crotonaldehyd	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Behandlung	Eis-kühlung	Wasser-kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	2 Stdn. gekocht	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung	ohne Kühlung
Enddichte bei 20°	0,917	0,891	0,889	0,882	0,864	0,845	0,878	0,842	0,881	0,862	0,843
Art der Neutralisation	mit Sodalösung neutralisiert							nicht neutralisiert	mit festem Ca $(OH)_2$ neutralisiert		
Ausbeute an Acetal	440 g	490 g	535 g	510 g	540 g	535 g	430 g	468 g	640 g	670 g	660 g
Spezifisches Gew. des Acetals b. 20°C	0,920	0,921	0,921	0,921	0,921	0,921	0,922	0,927	0,921	0,922	0,922
Ausbeute in % (Theorie 910 g)	48,3	53,8	58,8	56,0	59,4	58,8	47,4	51,5	70,4	73,6	72,5

...trischer
...wurden
...rstoff-
...tung der
...anschau-

...Wasser
...rigem
...n einer
...dem bei
...tadien
...ien zum
...betrug

...ten Aze-
...s blie-
...löst.
...estim-

...dem ein
...Trimeth-

...nicht,
...n füh-

...esser Be-

00002159

Tabelle 2

g HCl/l Methanol	n/10 Titer NaOH	Gleichgewicht wurde erreicht nach	g H_2SO_4/l Methanol	n/10 Titer NaOH	Gleichgewicht wurde erreicht nach
2,5	6,8 cm³	29 Stdn.	-	-	-
5	13,6 "	14 "	6	12,3 cm³	45 Stdn.
10	27,2 "	6 "	12	24,5 "	21 "
-	-	-	36	73,7 "	7 "

Tabelle 3

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
		25 cm³ Crotonaldehyd 75 cm³ Methanol mit 6 g H_2SO_4/l	25 cm³ Crotonaldehyd 75 cm³ Methanol mit 12 g H_2SO_4/l	25 cm³ Crotonaldehyd 75 cm³ Methanol mit 36 g H_2SO_4/l
	Zeit	spez.Gew./50°	spez.Gew./50°	spez.Gew./50°
	30	0,805	0,811	0,837
	1 h 30'	0,814	0,821	0,853
	2 h 10'	0,819	0,827	0,860
	3 h 15'	0,825	0,833	0,865
	4 h 15'	0,831	0,838	0,868
	5 h 15'	0,833	0,841	0,870
	6 h 15'	0,837	0,844	0,871
	7 h 15'	0,839	0,847	0,872
	15 h 0'	0,849	0,855	0,872
	21 h	0,853	0,858	0,872
	26 h	0,854	0,858	
	38 h	0,856	0,858	
	45 h	0,857		
Enddichte bei 20°C		0,884	0,887	0,899

Tabelle 5

Tabelle 5

Kontakt Nr.	Kontakt cm³	Kontakt Zusammensetzung	Temp. im Ofen	Temp. im Kolben °C	Dauer des Versuchs	Ausgangsmenge	Azeotrop cm³	Rückstand cm³	davon über 160° siedend cm³	davon über 160° siedend % von Ausgangsmenge
163	90	Al_2O_3 + Kaolin	12 - 13 später 16 - 17	140-157°	9 Stdn.	750 cm³ (D_{20}:0,919)	525+) (D_{20}:0,811-0,851)	222 (D_{20}:0,935)	150	20 %
3862	90	BaO . 5 SiO_2	15,0	83-110°	8 "	750 cm³ (D_{20}:0,921)	652 (D_{20}:0,809 - 0,813)	146 (D_{20}:0,904)	63	8,5 %
3862	90	BaO . 5 SiO_2	11,5-12,2	81-92°	6 "	500 cm³ dazu 100 cm³ Methanol (D_{20} : 0,907)	500 (D_{20}:0,808 - 0,813)	150 (D_{20} 0,885)	30	6 %

+) Bei 12 - 13 MV fielen 87 cm³ Azeotrop (D_{20} : 0,812 Übergang 62 - 64°) und danach 136 cm³ Produkt mit D_{20} : 0,850 (Übergang 70 - 112°) an. Erst nach Erhöhung auf 16 - 17 MV wurden weitere 302 cm³ Azeotrop erhalten.

0000216

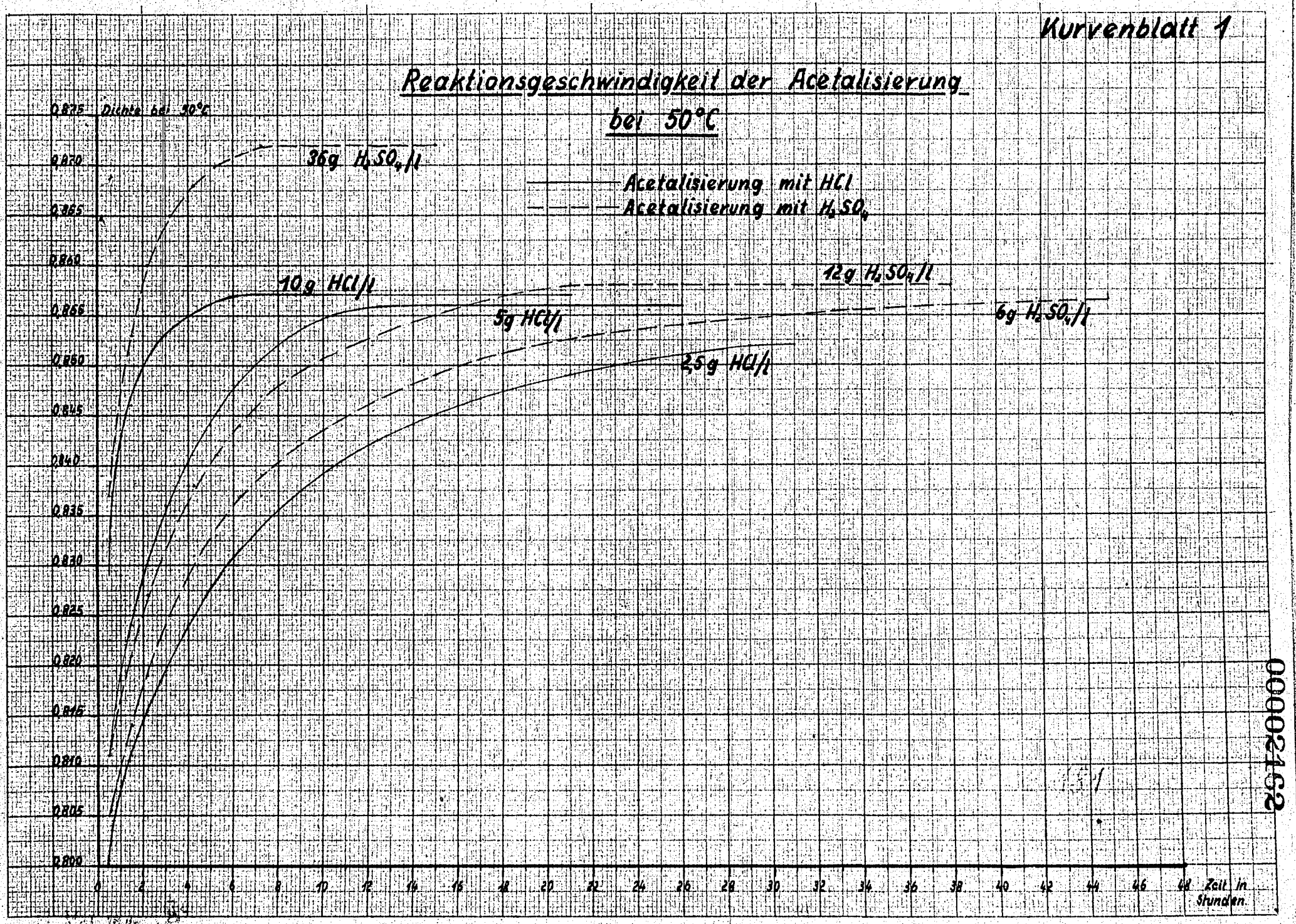
Tabelle 4

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Zeit	spez.Gew./50°	spez.Gew./50°	spez.Gew./50°
30'	0,800	0,811	0,829
1 h	0,808	0,819	0,842
1 h 30'	0,811	0,824	0,846
2 h	0,815	0,828	0,850
3 h	0,819	0,836	0,853
4 h	0,824	0,840	0,855
5 h	0,828	0,844	0,856
6 h	0,831	0,848	0,857
7 h	-	-	0,857
14 h	0,844	0,856	0,857
21 h	0,849	0,856	0,857
26 h	0,851	0,856	
29 h	0,852		
31 h	0,852		
Enddichte bei 20°C	0,880	0,883	0,886

00002161

KODAK SAFETY FILM

Kurvenblatt 1



00002162

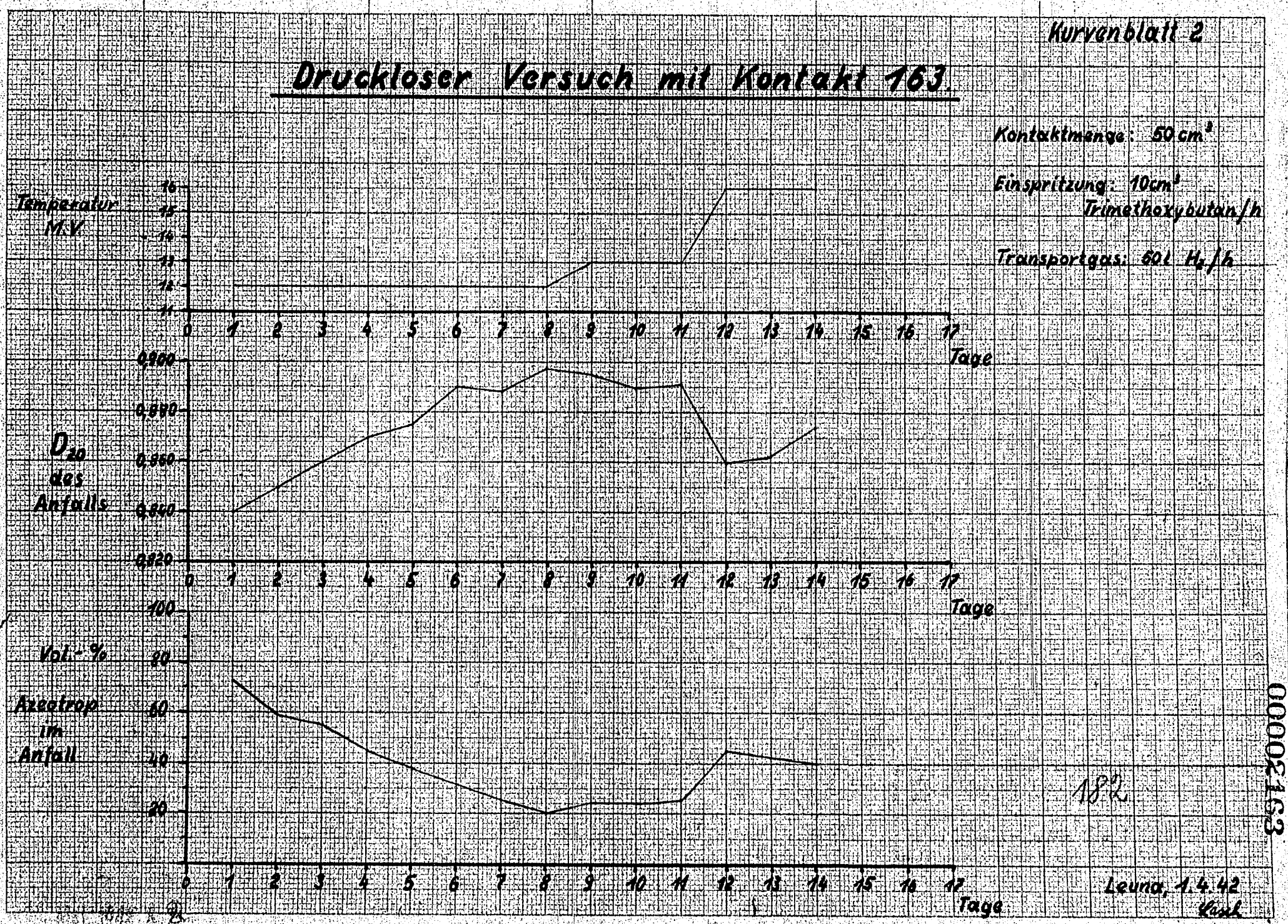
Kurvenblatt 2

Druckloser Versuch mit Kontakt 163.

Kontaktmenge: 50 cm³

Einspritzung: 10cm³ Trimethoxybutan/h

Transportgas: 60 l H_2/h



182

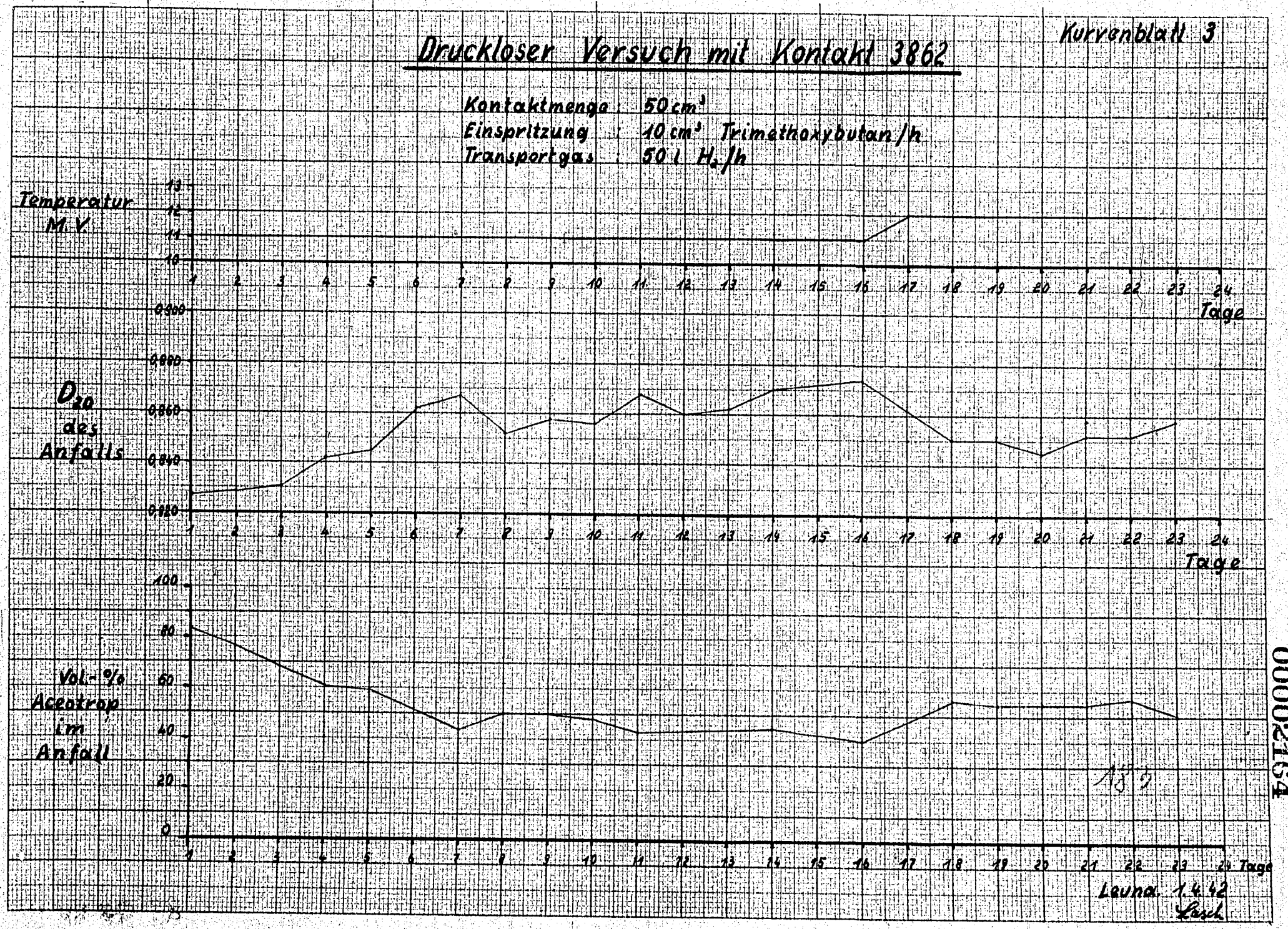
GT 20000 163

Leuna, 1.4.42
Kurl

Kurvenblatt 3

Druckloser Versuch mit Kontakt 3862

Kontaktmenge : 50 cm³
Einspritzung : 10 cm³ Trimethoxybutan/h
Transportgas : 50 l H_2/h



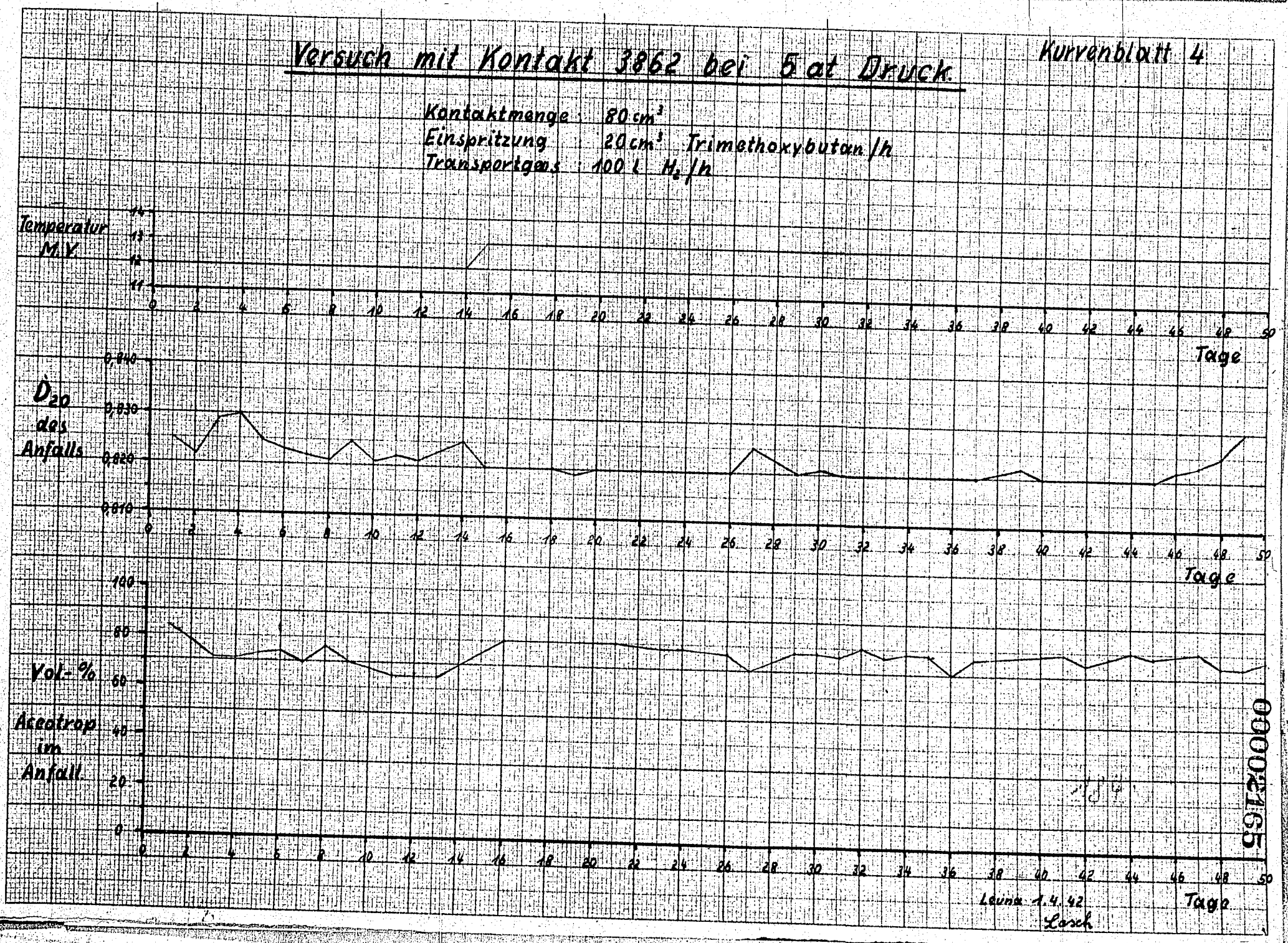
Leuna 1.4.42
Lzsch

00002164

Versuch mit Kontakt 3862 bei 5 at Druck.

Kurvenblatt 4

Kontaktmenge 80 cm³
Einspritzung 20 cm³ Trimethoxybutan /h
Transportgas 100 l H_2 /h



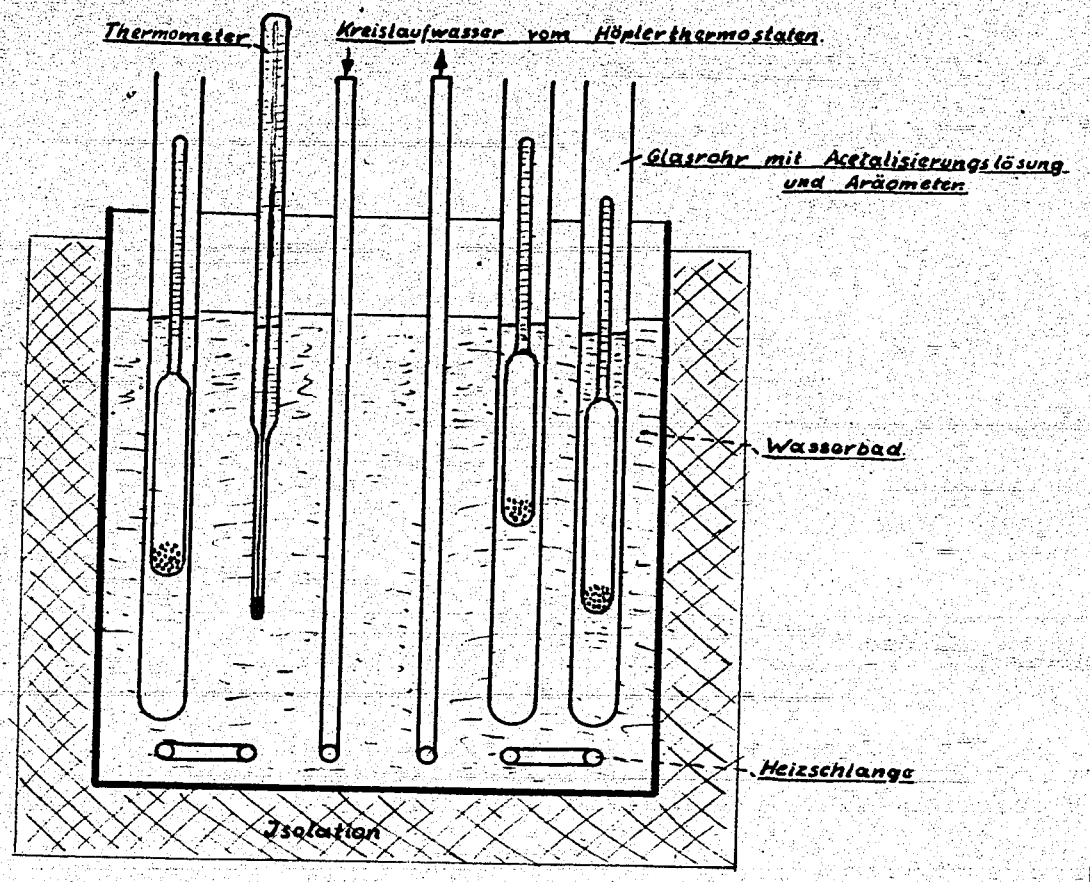
Leuna 1.4.42
Losch

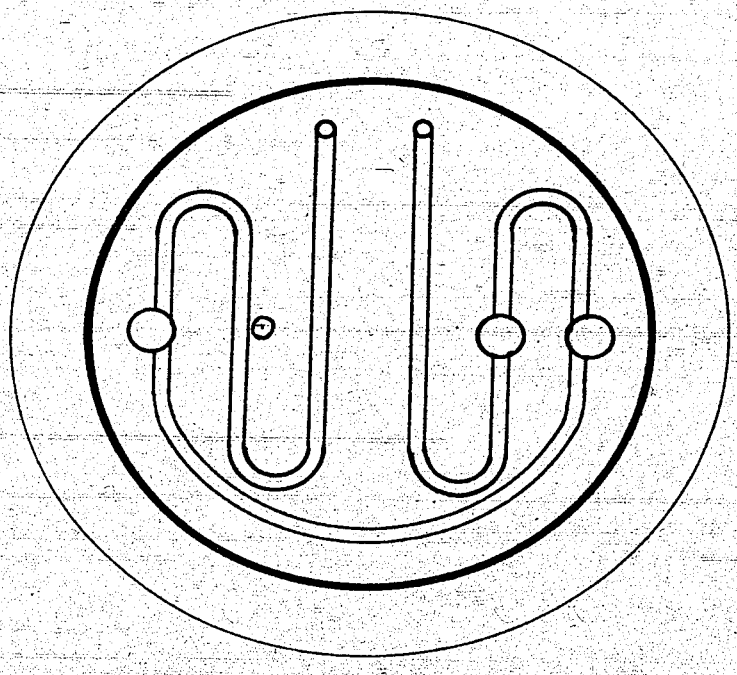
9912165

00002166

Abb. 1

Apparat zur Bestimmung der Reaktions-geschwindkeit von Acetalisierungslösungen.



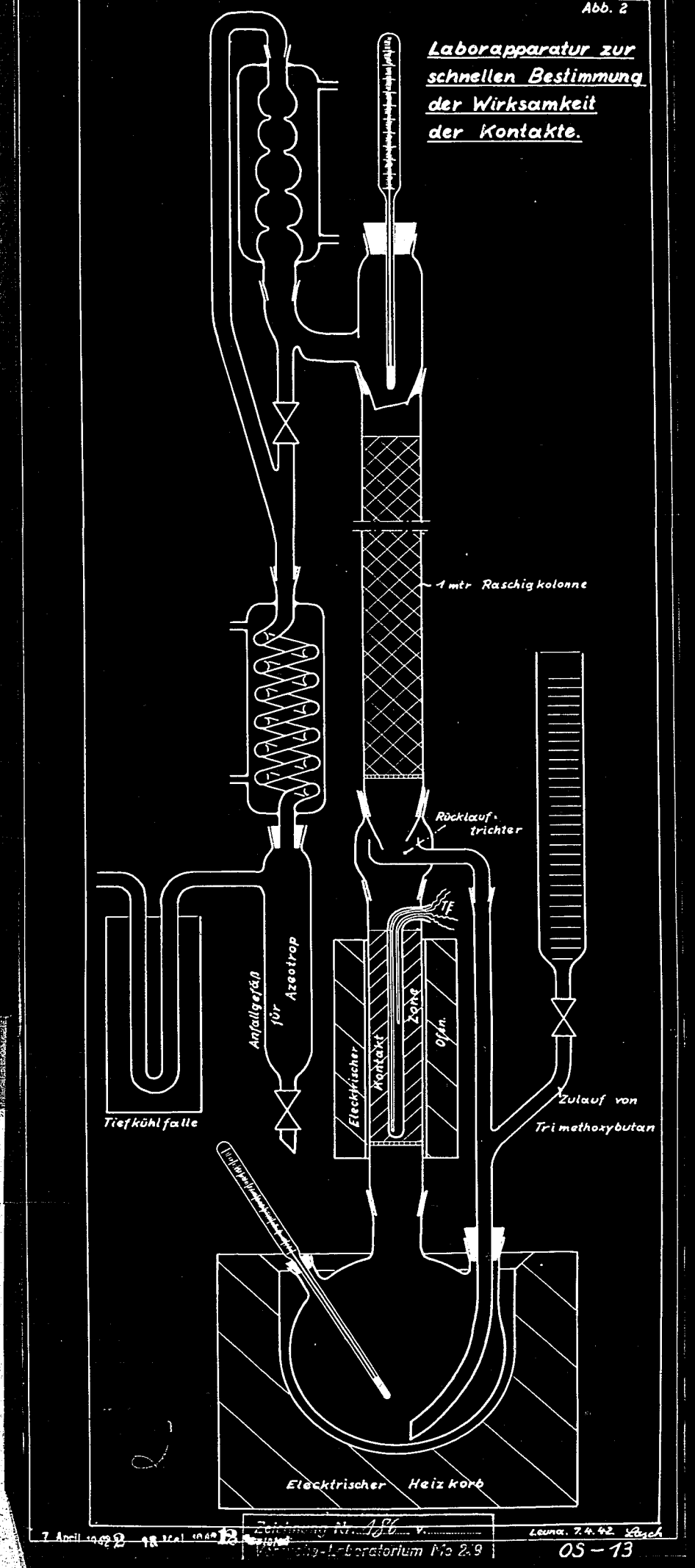


Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	Leuna 20. März 1942 Lasch	

KODAK SAFETY FILM

Abb. 2

Laborapparatur zur schnellen Bestimmung der Wirksamkeit der Kontakte.



7 April 1942 — 18 Mai 1942 — Zeichnung Nr. Abb. V — Leuna, 7.4.42 Lasch

Versuchs-Laboratorium Mo 2/3 — OS – 13

00002168

2168 435

Ackermann

Methode und Apparat zur Wasserdampfbestimmung in Gasen mittels Kalziumnitrid.
(Wasserdampfschreiber I)

00002169

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betriebskontrolle

7.Februar 1942.Fr.

Methode und Apparat zur Wasserdampfbestimmung in Gasen mittels Calziumnitrid.

(Wasserdampfschreiber I)

Inhaltsverzeichnis:

I. Zusammenfassung:

Es wird ein Apparat zur Registrierung des Wasserdampfes in Luft und anderen Gasen beschrieben, der vielseitig anwendbar und besonders zur Bestimmung von Wasserdampf geeignet ist. Er arbeitet mit der Umsetzung des Wasserdampfes mit Calziumnitrid zu Ammoniak und Bestimmung des Ammoniaks nach einer besonderen Methode, bei der das Ammoniak mit Borsäurelösung ausgewaschen wird und die Messung der Leitfähigkeitsänderung der Borsäure das Maß für die Ammoniak- und damit die Wasserdampfkonzentration abgibt.

Der beschriebene Apparat wird als Wasserdampfschreiber I von der Betriebskontrolle Oppau hergestellt.

II. Allgemeines über die Methode und den Aufbau des Apparates.

1) Einleitung. S. 2
2) Quantitative Nachprüfung der Umsetzung von Calziumnitrid mit Wasserdampf. " 2
3) Messung (Registrierung) des bei der Umsetzung des Wasserdampfes gebildeten Ammoniaks. " 4
4) Aufbau des Apparates zur Wasserdampfbestimmung. " 5

III. Beschreibung und Wirkungsweise der einzelnen Teile des Apparates.

1) Der Druckregler zur Konstanthaltung des Gasdurchganges. " 5
2) Das Reaktionsgefäß mit Calziumnitrid. " 6
3) Die Vorrichtung für die Ammoniakauswaschung. " 6
4) Die Zellen zur Messung der Leitfähigkeit. " 7
5) Das Leitfähigkeitsmeßgerät. " 8

IV. Die Eichung des Apparates. " 8

V. Untersuchungen über Einfluß des Gasdurchganges, über die chemischen Umsetzungen, über Temperatur-Einflüsse u.a.

1) Gasdurchgang und Anzeigeverzögerung. " 8
2) Untersuchung der Umsetzung von Calziumnitrid mit Wasserdampf mit Hilfe des Registrierapparates. " 9
   a) Die für die Wasserdampfumsetzung notwendige Verweilzeit. " 10
   b) Über die Anzeige-Verzögerung. " 10
   c) Einige weitere Beobachtungen. " 11
3) Nachprüfung des Umsatzes von H_2O in NH_3 durch Titration des Ammoniaks. " 12
4) Zum Verhalten der Reaktionsmasse bei Änderung ihrer Temperatur. " 13
5) Einfluß der Raumtemperatur auf die Anzeige des Apparates. " 15

VI. Anwendungsbereich des Apparates. " 15

II. Allgemeines über die Methode und den Aufbau des Apparates.

1) Einleitung.

Die Aufgabe, Wasserdampfspuren von etwa 0,01-0,001 % in Butadien durch einen geeigneten Apparat fortlaufend anzuzeigen, bildete den Anlaß zur Entwicklung der im folgenden beschriebenen Methode zur Bestimmung von Wasserdampf in Gasen.

Zum Nachweis derartig kleiner Wasserdampfmengen in Gasen wurde von der Betriebskontrolle Oppau schon früher einmal folgender Weg eingeschlagen: Das auf H_2O-Dampf zu untersuchende Gas wurde über Calziumhydrid geleitet und der dabei durch Umsetzung des Wasserdampfes mit dem Calziumhydrid entstandene Wasserstoff mit dem Wärmetönungsapparat bestimmt. Diese Methode kam bei Butadiengas nicht in Betracht, da der Nachweis von Wasserstoff in Butadien mit dem Wärmetönungsapparat wegen der großen Neigung des Butadiens zur Polymerisation praktisch undurchführbar erschien.

Dagegen hatte die Überführung des Wasserdampfes in eine entsprechende Menge Ammoniak mittels Calziumnitrid bessere Aussichten auf Erfolg, da zur Bestimmung von Ammoniak in Butadien eine einfache Methode gefunden wurde. Zum Nachweis der quantitativen Zuverlässigkeit dieser neuen Methode, auch für die geringsten Spuren von Wasserdampf, waren umfangreiche Untersuchungen notwendig, über die im folgenden so ausführlich berichtet wird, daß dem Benutzer der darauf aufgebauten Apparate jederzeit eine Nachprüfung ermöglicht ist. Der Umfang des Berichtes ist dadurch über das übliche Maß hinaus gewachsen.

2) Quantitative Nachprüfung der Umsetzung von Calziumnitrid mit Wasserdampf.

Calziumnitrid setzt sich mit Wasserdampf um nach der Reaktionsgleichung: $Ca_3N_2 + 6\,H_2O = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,NH_3$. Gegenüber den meisten technischen vorkommenden Gasen, z.B. Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Eine Polymerisation des Butadiens bei Gegenwart von Ca_3N_2 wurde bei gewöhnlicher Temperatur nicht beobachtet. Nach stundenlanger Einwirkung von trockenem Butadien auf Calziumnitrid wurden nur ganz geringe Gewichtsänderungen des Calziumnitrids festgestellt,

-/-

durch
aß zur
g von

on der Be-
lagen:
geleitet
ydrid ent-
Methode
rstoff in
Butadiens

ende Men-
da zur Be-
wurde.
de, auch
ersuchun-
d, daß
rüfung
iche Maß

erdampf.

ichung:
schen
lenoxyd,
bei ge-
ens bei
achtet.
itrid
gestellt,

-/-

die sich durch Wasserdampfspuren und Absorptionserscheinungen vollständig erklären lassen. Die Gewichtsänderungen liegen innerhalb der Fehlergrenze des Versuchs.

Die Umsetzung des Wasserdampfes mit dem Calziumnitrid erfolgt sehr rasch. Leitet man einen Gasstrom von 200 cm^3 durch ein Glasrohr von 1 cm^2 Querschnitt, das mit 2 cm^3 Calziumnitrid mit etwa 0,3-1,0 mm Kerngröße gefüllt ist, so wird der Wasserdampf praktisch vollständig umgesetzt. Man erkennt dies schon rein äußerlich an dem Auftreten einer deutlichen Grenzlinie zwischen dem grauen unverbrauchten Calziumnitrid und der verbrauchten weißlichen Masse. Die Umsetzung findet im wesentlichen offenbar in der Zone bis zur Grenzlinie statt und ist an dieser praktisch beendet.

Zur Nachprüfung der Frage, ob die Umsetzung des Wasserdampfes tatsächlich entsprechend der obigen Reaktionsgleichung erfolgt, wurden Butadiengemische mit einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt (etwa 0,1-0,2 %) hergestellt und durch ein U-Röhrchen mit Calziumnitrid geleitet. Die Gewichtszunahme des U-Rohres wurde ermittelt und das gebildete NH_3 durch Titration festgestellt. Die aus der Gewichtszunahme des Calziumnitrids und dem Titrationsergebnis mit Hilfe der Reaktionsgleichung $Ca_3N_2 + 6\,H_2O = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,NH_3$ ~~$6\,H_2O$~~ berechneten Werte für den Wasserdampfgehalt sind zusammen mit den wirklichen Werten in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Butadien-Durchgang (cm^3)	H_2O-Gehalt mg	Gew.-Zunahme des Ca_3N_2 in mg	H_2O-Gehalt berechnet aus Gew.-Zunahme des Ca_3N_2		H_2O-Gehalt nach Titrationsergebnis	
			mg	in % des wirkl. Wertes	mg	d. wirkl. %-Wertes
10 000	11,01	8,70	12,7	115 %	8,75	80,0
30 000	29,90	21,80	31,85	107 %	27,0	90,3
26 000	25,46	19,50	28,45	111,6 %	23,22	91,2

Die Versuche zeigen, daß sich aus der Gewichtszunahme des Kalziumnitrids ein zu hoher Wassergehalt und aus der Menge des gebildeten Ammoniaks ein zu niederer Wassergehalt ergibt. Der Mittelwert aus beiden Werten ent-

spricht etwa dem wirklichen Wert. Die Abweichungen rühren daher, daß der Wasserdampf von den Zuleitungen und dem aus dem Calziumnitrid entstandenen Calziumhydroxyd etwas absorbiert und ein Gleichgewichtszustand erst nach einer längeren Anlaufzeit erreicht wird. Deshalb sind bei den beiden Versuchen mit den größeren Gasmengen die Unterschiede auch wesentlich geringer als bei dem kürzeren Versuch mit der kleineren Gasmenge.

Die hier erörterte Frage nach dem quantitativen Verlauf der Umsetzung von Wasserdampf mit Calziumnitrid wurde später bei einem registrierenden Wasserbestimmungsapparat noch genauer untersucht. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den obigen Versuchen festgestellt, daß das bei der Umsetzung des Wasserdampfes gebildete Ammoniak den nach obiger Reaktionsgleichung zu erwartenden Wert infolge von Absorptionserscheinungen zwar nicht vollständig erreicht, jedoch bei Einhaltung bestimmter Vorschriften so gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, daß eine quantitative Wasserdampfbestimmung möglich ist.

3) Messung (Registrierung) des bei der Umsetzung des Wasserdampfes gebildeten Ammoniaks.

Zur Bestimmung des aus dem Wasserdampf entstandenen Ammoniaks erwies sich für die hier in Betracht kommenden kleinen Ammoniakmengen ein Verfahren besonders geeignet, das auf der Absorption des Ammoniaks durch verdünnte Borsäure und Messung der Leitfähigkeitsänderung der Borsäure braucht. Ein konstanter Strom des auf Ammoniakspuren zu untersuchenden Gases wird mit einem kleinen, aus einer Vorratsflasche tropfenden, konstanten Strom verdünnter Borsäure ausgewaschen. Dabei bindet die nur ganz schwach leitende Borsäure das Ammoniak als Ammoniumborat etwa nach der Reaktionsgleichung $H_3 BO_3 + NH_4 \ominus H = NH_4 BO_3 H_2 + H_2O$ und ihre Leitfähigkeit nimmt sehr stark zu, weil das gebildete Ammoniumborat als stark dissoziiertes Salz eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die Zunahme der Leitfähigkeit wird mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät gemessen bzw. registriert und dient als Maß für den Ammoniak-Gehalt des Gases. Durch die Verwendung von Borsäurelösung als Absorptionsmittel wird die Empfindlichkeit des Apparates auf das Mehrfache gesteigert, z.B. bei Messung von Gas mit 1 g H_2O/m^3 auf das Vierfache.

-/-

4) Aufbau des Apparates zur Wasserdampfbestimmung.

Ein Wasserbestimmungsapparat, der nach dem beschriebenen Verfahren arbeitet, ist in der G.A.Nr.271 genau beschrieben. Aus dem Schema der Anlage 1 ist der Aufbau leicht ersichtlich.

Das Gas strömt über den besonders ausgebildeten Druckregler D, das Ventil V und das Manometer M zum Calziumnitridgefäß G, in welchem der Wasserdampf zu Ammoniak umgesetzt wird. Das Gefäß G ist zum Schutz gegen Temperatur-Schwankungen in ein Dewargefäß eingebaut. Von dem Gefäß G gelangt das Gas weiter zur Auswaschvorrichtung A. In A trifft das Gas mit der Borsäurelösung, welche aus der Vorratsflasche F (Mariott'sche Flasche) über den Abscheider S, die Zelle L_1 und die Kapillare K tropfenweise zufließt, zusammen. Die Borsäure wäscht das Ammoniak aus dem Gas aus und fließt danach in die Leitfähigkeitsmeßzelle L_2. Die Zelle L_1 mit frischer Borsäure und die Zelle L_2 mit der Ammoniumborat enthaltenden Borsäure sind an das Leitfähigkeitsmeßgerät LM angeschlossen. Gemessen wir die Differenz der in L_1 und L_2 fließenden Ströme unter Verwendung eines registrierenden Millivoltmeters (J) als Anzeige-Instrument.

III. Beschreibung und Wirkungsweise der einzelnen Teile des Apparates.

1) Der Druckregler zur Konstanthaltung des Gasdurchgangs.

Eine quantitative Messung des Wasserdampfgehaltes eines Gases ist mit dem Apparat nur gewährleistet, wenn Gas- und Flüssigkeitsstrom konstant bleiben. Die Konstanthaltung des Flüssigkeitsstromes macht keine Schwierigkeiten. Es muß lediglich darauf geachtet werden, daß die Kapillare stets sauber bleibt. Schwieriger ist bei Verwendung eines gewöhnlichen Druckreglers die Einhaltung eines konstanten Gasstromes, da die körnige Reaktionsmasse allmählich verbraucht wird und dabei in eine pulverige Form mit stark erhöhtem Strömungswiderstand übergeht. Deshalb wurde an Stelle eines gewöhnlichen Druckreglers zur Konstanthaltung des Gasstromes ein Druckregler der aus Anlage 1 ersichtlichen Ausführung verwendet. Er besteht aus einem weiten äußeren Gefäß 1, in das ein unten offenes Rohr 2 mit einem im Vergleich zum äußeren Gefäß kleinen Querschnitt gasdicht eingesetzt ist. Das Rohr 2

-/-

dient als Tauchgefäß für das Druckreglertauchrohr 3. Der Gasraum des Gefäßes 1 ist über eine Rohrleitung mit einer Stelle (4) der Gasleitung nach dem Strömungsmanometer verbunden. Sobald der Strömungswiderstand der Reaktionsmasse steigt, nimmt der Gasdruck an der Stelle (4) der Abzweigung der Gasleitung zum äußeren Druckreglergefäß zu und entsprechend steigt der Flüssigkeitsstand im Rohr 2 des Druckreglers. Der Druck an der Düse des Manometers und damit der Gasstrom bleibt also dauernd nahezu konstant, auch wenn der Strömungswiderstand der Reaktionsmasse stark zunimmt.

2) Das Reaktionsgefäß mit Calziumnitrid.

Das Gefäß mit der Reaktionsmasse wird zum Schutz gegen Temperatur-Schwankungen in ein mit Wasser gefülltes Dewargefäß eingebaut. Es hat die aus der Anlage 1 ersichtliche Form. Das innere Rohr besitzt einen Siebboden, durch welchen das Gas in die Reaktionsmasse eintritt. Es wird bis zu einer Strichmarke mit Calziumnitrid (etwa 2 cm^3) der Korngröße 0,2-1,0 mm gefüllt. Die verbrauchte Masse fällt beim Klopfen des Rohres durch den Siebboden und kann so entfernt werden. Sobald etwa 1/3 des Kalziumnitrids verbraucht ist, soll neue Masse nachgefüllt werden. Die Erhöhung des Strömungswiderstandes der Reaktionsmasse macht sich durch ein starkes Steigen der Flüssigkeit im Rohr 2 des Druckreglers D bemerkbar. Es ist das ein Zeichen dafür, daß die Reaktionsmasse teilweise verbraucht ist und ausgeklopft werden muß.

3) Die Vorrichtung für die Ammoniakauswaschung.

Diese hat in der einfachsten Ausführung die aus der Anlage 1 ersichtliche Form. Die Auswaschung des Ammoniaks findet in einem einfachen Glasrohr von etwa 250 mm Länge und 2-3 mm lichter Weite statt, in welches die Borsäure aus der Vorratsflasche über die Kapillare K tropfenweise zufließt.

Wenn das zu untersuchende Gas durch ölige Bestandteile oder dergleichen verunreinigt ist, so können unregelmäßige starke Schwankungen der Wasserdampfanzeige auftreten, weil die Borsäurelösung die Auswaschvorrichtung nicht mehr richtig benetzt. In solchen Fällen verwendet man besser die in der Anlage 2 dargestellte Form der Auswaschvorrichtung, die gegen Verunreinigungen aus derartigen Gasen ziemlich unempfindlich ist. Der Zwi-

-/-

schenraum zwischen dem Gaseinleitungsröhrchen und der Wendung des äußeren Glasrohres soll beim Arbeiten des Apparates mit Borsäurelösung ausgefüllt sein.

Den Borsäurezufluß hält man zweckmäßig bei etwa 30 cm^3/min. Eine Vorratsflasche mit 5 Liter Inhalt reicht dann für eine Woche. Zum Ansetzen der Borsäurelösung muß einwandfrei sauberes destilliertes Wasser und ein möglichst reines Borsäurepräparat[x)] verwendet werden. Die Borsäure läßt sich durch Umkristallisieren leicht reinigen. Die Konzentration der Borsäurelösung wurde 0,01 m gewählt. Ein Liter Lösung enthält 0,62 g Borsäure. Das zum Ansetzen der Borsäure verwendete Wasser soll heiß sein, da sonst durch Ausscheidung von Luftbläschen leicht Störungen im Zufluß der Borsäurelösung eintreten können.

4) <u>Die Zellen zur Messung der Leitfähigkeit.</u>

Die Form der Leitfähigkeitsmeßzellen ist aus den Anlagen 1 und 2 ersichtlich. Zweckmäßig erteilt man ihnen eine lichte Weite von etwa 3 mm und einen Elektrodenabstand von 10-15 mm. Mit reiner Borsäurelösung gefüllt, beträgt ihr Widerstand dann etwa 1-2 x 10^{-6} Ohm und die üblichen Wasserdampfbestimmungen in Gasen ergeben Widerstände der Meßzellen von etwa 20 000 - 100 000 Ohm.

5) <u>Das Leitfähigkeitsmeßgerät.</u>

Zur Messung der Leitfähigkeit wird ein nach dem Schema der Anlage 3 oder einem ähnlichen geschaltetes Leitfähigkeitsmeßgerät verwendet. An die beiden Leitfähigkeitsmeßzellen kommt eine Spannung von etwa 6 oder 15 Volt zu liegen. Die durch die Zellen fließenden Ströme werden mit Kupferoxydgleichrichtern gleichgerichtet und einander entgegengeschaltet. Der Differenzstrom wird mit einem registrierenden Millivoltmeter gemessen und dient als Maß für den Wassergehalt. Das Leitfähigkeitsmeßgerät enthält eine Glimmlampe zum Ausgleich von Schwankungen der Netzspannung.

---

x) z.B.Borsäure reinst kristallisiert von Merck.

-/-

IV. Die Eichung des Apparates.

Der Apparat wird empirisch geeicht mit Hilfe von Luft mit bekanntem Wasserdampfgehalt. Luft mit bestimmtem Wasserdampfgehalt stellt man sich am besten durch Mischen eines trockenen Luftstromes mit einem bei einer bestimmten Temperatur mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom dar. Man hat dabei darauf zu achten, daß sich aus der mit Wasserdampf gesättigten Luft nicht wieder Wasserdampf durch Kondensation ausscheiden kann. Bewährt hat sich die in Anlage 4 dargestellte Vorrichtung zur Herstellung von Luft mit bestimmter Feuchtigkeit. Ein Teilstrom der Luft wird durch das mit Wasser teilweise gefüllte Gefäß 1, das sich in dem Wasserbad 2 (Dewargefäß) mit gleichmäßiger bekannter Temperatur befindet, geleitet und mit Wasserdampf gesättigt. Nach innerhalb des durch das Wasserbad auf konstanter Temperatur gehaltenen Raumes wird die befeuchtete Luft mit einem trockenen Luftstrom gemischt, so daß aus der Mischvorrichtung ungesättigte Luft austritt und bei Schwankungen der Außentemperatur nirgends eine Wasserdampfkondensation eintreten kann. Wenn der zu befeuchtende Luftstrom nur klein ist, z.B. nur einige Kubikzentimeter beträgt, wie das bei der Eichung eines Apparates meistens der Fall ist, so genügt zur Befeuchtigung einfaches Durchperlen durch eine Wasserschicht von einigen Zentimetern Höhe. Aus dem Mischungsverhältnis der trockenen und feuchten Luft und der Temperatur, bei der die feuchte Luft mit H_2O-Dampf beladen wurde, wird der Wasserdampfgehalt der Mischluft berechnet. Ganz trockene Luft wird durch Trocknung mit Phosphorpentoxyd erhalten. Es ist dabei darauf zu achten, daß durch die trockene Luft kein Phosphorpentoxydstaub mitgerissen wird.

V. Untersuchungen über Einfluß des Gasdurchgangs, über die chemischen Umsetzungen, über Temperatur-Einflüsse u.a.

1) Gasdurchgang und Anzeigeverzögerung.

Bei der Messung kleiner Wasserdampfgehalte in Gasen muß immer mit einer gewissen Anzeigeverzögerung gerechnet werden, da die aus Glas bestehenden Gasleitungen und sonstigen mit dem Gas in Berührung kommenden Apparateteile immer etwas Wasserdampf aufnehmen oder abgeben und ihre Wasserdampfbeladung sich mit dem Wasserdampf des Gases ins Gleichgewicht setzen muß.

-/-

Damit dieser Vorgang rasch vor sich geht, muß der Gasdurchgang möglichst groß gehalten werden. Dem Gasdurchgang sind aber bei feuchten Gasen nach oben enge Grenzen gesetzt, da bei hohem Gasdurchgang das Calziumnitrid zu rasch verbraucht wird. Zweckmäßig wählt man den Gasdurchgang so, daß auch im ungünstigsten Fall frühestens nach 1-2 Tagen ein Ausklopfen und Nachfüllen des Calziumnitrid-Gefäßes notwendig wird. Aus den genannten Gründen wird man den Gasdurchgang um so kleiner wählen, je größer der Wasserdampfgehalt des zu untersuchenden Gases, also je größer der Meßbereich des Apparates ist. Da mit steigendem Wasserdampfgehalt die durch Absorptionserscheinungen hervorgerufene Anzeigeverzögerung viel weniger stark ins Gewicht fällt, so hat ein kleiner Gasdurchgang bei höheren Wasserdampfgehalten auf die Anzeigeträgheit nur verhältnismäßig wenig Einfluß. Bei den gewählten Größen für die Calziumnitrid-Füllung (2 cm^3) und den Borsäurezufluß (etwa 30 cm^3/h) ist bei einem Meßbereich von 0-0,5 g H_2O/m^3 ein Gasdurchgang von 200 cm^3/min, bei 0-1 g H_2O/m^3 ein Durchgang von 100 cm^3/min, bei 0-5 g H_2O/m^3 ein Durchgang von 50 cm^3/min und oberhalb 5 g H_2O/m^3 ein Durchgang von 20 cm^3/min passend. Schon bei dem kleinsten Meßbereich von 0,5 g H_2O/m^3, d.h.etwa 0,05 Volumen-Prozent H_2O-Dampf, erhält man bei Verwendung eines üblichen Millivoltmeters mit 0-12 mV Meßbereich und etwa 250 Ohm Widerstand so starke Ausschläge, daß man die Empfindlichkeit des Instrumentes mit einem Parallel-Widerstand stark herabsetzen muß. Durch passende Wahl des Parallel-Widerstandes wird bei der Eichung der Meßbereich des Apparates eingestellt.

Die Anlagen 5-8 zeigen einige Eichdiagramme eines Wasserdampfschreibers für einige Meßbereiche bei verschiedenem Gasdurchgang. Die Diagramme der Anlagen 5 und 6 mit 0,5 und mit 1,0 g H_2O/m^3 sind mit 200 cm^3/min Luft, das Diagramm der Anlage 7 mit einem Meßbereich von 1,0 g H_2O/m^3 mit 100 cm^3/min Luft und das Diagramm der Anlage 8 mit 5 g H_2O/m^3 Meßbereich und 50 cm^3/min Luft aufgenommen.

2) <u>Untersuchung der Umsetzung von Calziumnitrid mit Wasserdampf mit Hilfe des Registrierapparates.</u>

Die Anzeige des bei der Umsetzung des Wasserdampfes gebildeten Ammoniaks erfolgt mit nur geringer Verzögerung, die durch die Zeit, welche die Borsäurelösung zum Durchlaufen der Auswaschvorrichtung und der Meßzelle

-/-

braucht, gegeben ist. Daß diese Zeit nur klein ist, erkennt man an dem raschen Anstieg des Ausschlags im Zeitpunkt 11^{30} (aus den Diagrammen der Anlagen 5-9 zu entnehmen), in welchem der Apparat von ammoniakfreier Luft mit einem 1 g H_2O/m^3 entsprechenden Ammoniakgehalt umgeschaltet wurde. Aus dem Registrierstreifen des Apparates können deshalb die in jedem Zeitpunkt vorhandenen NH_3-Konzentrationen entnommen und der ganze Verlauf der Umsetzung des Wasserdampfes mit Calziumnitrid zu Ammoniak abgelesen werden. Demgegenüber liefert die Ammoniakbestimmung durch Titration mit Säure immer nur einen Durchschnittswert über einen bestimmten Zeitabschnitt. An einer großen Zahl von Versuchen wurde die Umsetzung des Wasserdampfes zu Ammoniak, insbesondere die für eine quantitative Wasserbestimmung praktisch am wichtigste Frage, ob zwischen dem Wasserdampfgehalt des Gases vor der Umsetzung und dem Ammoniakgehalt nach der Umsetzung immer ein bestimmtes reproduzierbares Verhältnis besteht, näher untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

a) <u>Die für die Wasserdampfumsetzung notwendige Verweilzeit.</u>

Um eine vollständige Umsetzung des Wasserdampfes zu erreichen, muß das Gas mit der Reaktionsmasse eine bestimmte Zeit in Berührung stehen. Verwendet man 1 cm^3 Reaktionsmasse mit einer Korngröße von 0,3-1,0 mm, so findet man bei Steigerung des Gasdurchgangs über 100-120 cm^3/min einen deutlichen Rückgang des gebildeten Ammoniaks. Man muß also mit einer Verweilzeit des Gases von mindestens ¼ Sekunde rechnen, wobei der Berechnung der Verweilzeit das Volumen der Reaktionsmasse außer acht gelassen wurde. Auf je 100 cm^3/min Gasdurchgang hat man also mindestens 1 cm^3 Reaktionsmasse vorzulegen. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob der Wasserdampfgehalt des Gases einen sehr kleinen, (z.B. 0,5 g H_2O/m^3) oder einen hohen Wert (z.B. 20 g H_2O/m^3) besitzt.

b) <u>Über die Anzeige-Verzögerung.</u>

Auf eine Änderung des Wassergehaltes des zu untersuchenden Gases spricht der Apparat schon nach 1-2 Minuten an, bis zur Einstellung des Endwertes vergeht jedoch längere Zeit. Aus den Diagrammen der Anlagen 5-9, insbesondere aus der Anlage 9, kann man sich ein Bild von der Anzeigeverzögerung machen. Sie macht sich bei der Bestimmung sehr kleiner Wasserdampfmengen, also bei sehr empfindlicher Einstellung des Ap-

-/-

parates, besonders stark bemerkbar, bei hohen Wassergehalten fällt sie nicht mehr stark ins Gewicht. Die genauere Verfolgung der Anzeigeverzögerung an Hand von Registrierdiagrammen ergab, daß die Anzeigeverzögerung, wie zu erwarten war, zunimmt mit der Menge der eingefüllten Reaktionsmasse und um so größer ist, je weiter die Reaktionsmasse verbraucht ist. Ferner steigt sie, wenn die Temperatur des Gefäßes mit der Reaktionsmasse über Raumtemperatur erhöht wird. Sie ist bei 50°C schon wesentlich höher als bei 20°C.

Der Sitz der Anzeigeverzögerung liegt in der Hauptsache in der verbrauchten Masse. Durch getrennte Untersuchung der Einwirkung von Luft mit kleinem Ammoniakgehalt auf frische und verbrauchte Masse, sowie von wasserdampfhaltiger Luft auf die verbrauchte Masse wurde festgestellt, daß die Anzeigeverzögerung hauptsächlich durch eine Absorption von Wasserdampf durch die verbrauchte Masse hervorgerufen wird. Daneben hält sowohl die frische als auch die verbrauchte Masse etwas Ammoniak fest. Endlich hat noch die Wasserdampfabsorption durch das Glas der Gasleitungen und des Reaktionsgefäßes einen Einfluß auf die Anzeigegeschwindigkeit.

Wenn man also eine möglichst hohe Anzeigegeschwindigkeit des Apparates erreichen will, so muß man darauf achten, daß die Menge der verbrauchten Reaktionsmasse durch öfteres Ausklopfen möglichst klein gehalten wird. Ferner ist ein Überschuß an Reaktionsmasse zu vermeiden und ihre Temperatur ist auf Raumtemperatur zu halten.

c) <u>Einige weitere Beobachtungen.</u>

Auch die absolute Höhe des mit einer bestimmten Wassermenge erhaltenen Ausschlags hängt etwas von der Temperatur des Calziumnitrids ab. Man erhält bei höherer Temperatur der Reaktionsmasse etwas kleinere Ausschläge als bei Raumtemperatur, z.B. bei Luft mit 1 g H_2O/m^3 bei 50°C etwa 4 % weniger Ausschlag als bei 20°C. Bei Temperaturen der Reaktionsmasse unterhalb Raumtemperatur wurden etwas höhere Anzeigen erhalten, z.B. bei + 2°C etwa 3 %, bei - 18°C etwa 5 % größere Ausschläge als bei 20°C.

An dem Auftreten einer deutlich sichtbaren Grenzschicht, die sich zwischen dem verbrauchten Teil der Reaktionsmasse bildet, kann man erken-

-/-

nen, daß die Umsetzung des Wasserdampfes in der Hauptsache in der ersten schmalen Schicht der frischen Masse vor sich geht, mit der der Wasserdampf in Berührung kommt. Man kann an der Grenzschicht ungefähr erkennen, wie weit die Masse verbraucht ist, und sollte annehmen, daß ein merklicher Rückgang der Anzeige zu erwarten ist, sobald ein größerer Teil, z.B. die Hälfte der Masse, verbraucht ist. Auffallenderweise ist das aber nicht der Fall, sondern man beobachtet bis zu weitgehendem Verbrauch der Masse eine ganz schwach steigende Tendenz des Ausschlags. Entfernt man aber in solchen Fällen die überwiegend verbrauchte Masse durch Ausklopfen, so fällt der Ausschlag merklich zurück.

Nach dem Einfüllen von frischer Reaktionsmasse beobachtet man oft eine verhältnismäßig große Anzeigeverzögerung, obwohl hier eigentlich eine verhältnismäßig rasche Einstellung zu erwarten wäre, weil noch keine verbrauchte Masse zugegen ist. Der Ausschlag steigt bei Anzeige kleiner Wassermengen nach längerer Zeit langsam an. Besonders bei gerbkörniger Masse wurde die Erscheinung beobachtet. Ist die Masse dann einige Stunden eingelaufen, so verhält sie sich wieder normal. Bei Messungen kleiner Wasserdampfgehalte, bei denen besonderer Wert auf große Genauigkeit gelegt wird, sollte man deshalb nach dem Einfüllen von frischer Reaktionsmasse den Apparat erst mindestens etwa 2 Stunden mit Gas von 1 g H_2O/m^3 Wassergehalt einlaufen lassen.

3) <u>Nachprüfung des Umsatzes von H_2O in NH_3 durch Titration des Ammoniaks.</u>

Die bei der quantitativen Bestimmung des Umsatzes von Wasserdampf zu Ammoniak durch Titration des Ammoniaks bestehende <u>Unsicherheit infolge der genannten Verzögerungserscheinungen kann man weitgehend ausschalten, wenn man den Umsatz mit dem Apparat überwacht und die Titration erst dann vornimmt, wenn der Apparat eine konstante Anzeige liefert, also ein stationärer Zustand erreicht ist.</u> Die Ergebnisse einer Reihe von solchen Versuchen mit Titration des Ammoniaks, bei denen die Menge und Temperatur des Calziumnitrids und die Höhe des Gasdurchgangs geändert wurde, sind in der Anlage 10 zusammengestellt.

Bei der Bestimmung des aus dem Wasserdampf gebildeten Ammoniaks ist bei den geringen NH_3-Mengen mit einer Fehlergrenze von mindestens 2 % zu rech-

-/-

nen, da der Farbumschlag des Indikators nicht scharf genug erfaßt werden kann.

Man erkennt aus der Anlage 10, daß die bei der Umsetzung des Wasserdampfes erhaltene Ammoniakmenge in allen Fällen kleiner ist, als nach der Reaktionsgleichung $Ca_3 N_2 + 6 H_2O = 3 Ca (6 H)_2 + 2 NH_3$ zu erwarten ist. Im Mittel erhält man bei Raumtemperatur und mindestens 1 cm^3 Reaktionsmasse je 100 cm^3/min Gasdurchgang etwa 87 % der zu erwartenden Menge Ammoniak und zwar ziemlich unabhängig von der Konzentration des Wasserdampfes.

Im einzelnen ersieht man, daß erhöhte Temperatur des Calziumnitrids die NH_3-Ausbeute herabsetzt (Versuche 2 vom 16.10.41 und Versuche 10, 11 und 12 vom 22., 26. und 31.1.42) und daß man bei einer Füllmasse von weniger als 1 cm^3 je 100 cm^3/min Gasdurchgang schon merklich kleinere Ammoniakausbeuten erhält (Versuch 7 vom 20.11.41, Versuch 8 vom 24.11.41, Versuch 9 vom 26.11.41). Dabei wird offenbar schon etwas Wasserdampf von dem Calziumnitrid durchgelassen.

Am Versuch 3 vom 3.11.41 und 4.11.41 ist an Hand von zwei Messungen mit frisch eingefüllter Masse und mit derselben Masse nach 24-stündigem Gebrauch die schon erwähnte Beobachtung abzulesen, daß längere Zeit im Betrieb befindliche Masse höhere NH_3-Werte ergibt.

4) Zum Verhalten der Reaktionsmasse bei Änderung ihrer Temperatur.

Bei Erwärmung der Reaktionsmasse beobachtet man immer eine starke, vorübergehende Zunahme der Wasserdampfanzeige. Sie rührt hauptsächlich von der Abgabe von absorbiertem Wasser durch die verbrauchte Masse her. Außerdem gibt sowohl die verbrauchte als auch die unverbrauchte Masse in geringerem Umfang beim Erwärmen Ammoniak ab. Bei Abkühlung der Reaktionsmasse findet umgekehrt zunächst ein starkes Absinken des Ausschlags und allmählicher Wiederanstieg auf etwa den alten Wert statt, da nach der Abkühlung etwas mehr Wasser und Ammoniak von der Reaktionsmasse gebunden wird. Aus dem Diagramm der Anlage 9 kann man den Rückgang des Ausschlags bei Änderung der Temperatur der Reaktionsmasse von 51 auf 19° ersehen. Offensichtlich hält die Reaktionsmasse bei tieferer Temperatur mehr Wasser und Ammoniak fest als bei höherer Temperatur und es wäre deshalb bei erhöhter Temperatur der Reaktionsmasse auch eine höhere Anzeige des Appa-

-/-

rates und ein höherer Ammoniakwert bei der Titration zu erwarten. Die Versuche ergeben aber im Gegenteil bei höherer Temperatur der Reaktionsmasse, wie schon erwähnt, eine merklich kleinere Anzeige des Apparates und kleinere Ammoniakmengen bei der Titration (Anlage 10). Man muß demnach annehmen, daß bei erhöhter Temperatur ein (zusätzlicher) Anteil des Wasserdampfes oder Ammoniaks fest gebunden wird und bei der Messung ganz ausscheidet.

Eine Bindung von Ammoniak scheint an der verbrauchten Masse (Calziumhydroxyd) bei erhöhter Temperatur zu erfolgen. Es wurde nämlich beobachtet, daß die Anzeige des Apparates beim Durchleiten des bei der Umsetzung des Wasserdampfes gebildeten Ammoniaks durch ein Gefäß mit verbrauchter Reaktionsmasse etwas zurückgeht, wenn die Temperatur der verbrauchten Masse erhöht wird.

In diesem Zusammenhang ist nochmals auf die erwähnte vergrößerte Anzeigeverzögerung bei erhöhter Temperatur hinzuweisen. Es ist auffallend, daß trotz der geringeren absorbierten Wassermenge die Anzeigeverzögerung bei erhöhter Temperatur größer ist, also z.B. beim Übergang von feuchter zu ganz trockener Luft von der Reaktionsmasse mehr Wasser abgegeben wird, als bei Raumtemperatur. Offenbar wird das absorbierte Wasser in seiner Gesamtmenge nicht gleichmäßig stark festgehalten. Ein kleinerer Teil wird schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig rasch abgegeben (kleine Anzeigeverzögerung) ein anderer größerer Teil wird zäher festgehalten und geht erst bei höherer Temperatur verhältnismäßig langsam weg (größere Anzeigeverzögerung bei erhöhter Temperatur).

Die Verhältnisse bei der Umsetzung von Wasserdampf mit Calziumnitrid liegen also ziemlich kompliziert und bedürften zur weiteren Klarstellung einer ins einzelne gehenden Untersuchung, die hier zu weit führen würde.

Für das praktische Arbeiten mit dem Apparat genügt es zu wissen, daß bei Einhaltung bestimmter Betriebsvorschriften reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, so daß eine quantitative Wasserbestimmung möglich ist. Die bei unseren, zeitlich zum Teil weit auseinander liegenden Versuchen erzielten Meßergebnisse, streuen auch in ungünstigen Fällen, z.B. bei kleinen Wassergehalten (0,5 g H_2O/m^3), bei denen die Anzeigeverzögerung stark in Erscheinung tritt, um nicht mehr als 5 %, so daß man mit einer Fehler-

-/-

grenze von etwa ± 3 % rechnen kann. Eine derartige Genauigkeit ist natürlich nur bei genauer Einhaltung der Betriebsvorschriften erreichbar.

5) Einfluß der Raumtemperatur auf die Anzeige des Apparates.

Die Anzeige des Apparates ist praktisch temperaturunabhängig. Bei Erhöhung der Raumtemperatur von 20-28° wurden bei wiederholten Versuchen entweder überhaupt keine Änderung der Anzeige oder nur ganz kleine innerhalb der Fehlergrenze liegende Änderungen beobachtet. Der starke Einfluß der Temperatur auf die Tropfgeschwindigkeit der Borsäure steht der nahezu gleich große Einfluß auf die Leitfähigkeit entgegen. Dazu tritt noch eine kleine Temperatur-Abhängigkeit des Leitfähigkeitsmeßgerätes, dessen Transformatorenwiderstände und Gleichrichter temperaturabhängig sind. Insgesamt hebt sich der Einfluß der Temperatur wieder heraus.

VI. Anwendungsbereich des Apparates.

Mit dem Apparat kann der Wasserdampfgehalt von sämtlichen Gasen, die sich gegen Calziumnitrid indifferent verhalten und die Leitfähigkeit der Borsäure nicht an sich schon stark beeinflussen, gemessen werden. Bei Versuchen mit Wasserstoff, Stickstoff und Luft mit gleichem Wasserdampfgehalt wurde genau die gleiche Anzeige erhalten. Insbesondere ist der Apparat geeignet zur Wasserdampfbestimmung in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, z.B. Olefinen. Bei Gasen, die an sich schon die Leitfähigkeit der Borsäure stark ändern, wie z.B. Säuredämpfe oder Ammoniak, ist eine Wasserdampfbestimmung mit dem Apparat natürlich nicht möglich. Kleinere Leitfähigkeitsänderungen der Borsäure, wie sie durch Kohlensäure oder Ammoniakspuren hervorgerufen werden, wird man dadurch ausgleichen können, daß man die Kompensationszelle L_1 ebenfalls wie die Zelle L_2 mit einer Auswaschvorrichtung verbindet und damit die Leitfähigkeit mißt, die durch einen Gasstrom, der nicht über Calziumnitrid geht, hervorgerufen wird. Mit dieser Einrichtung dürfte dann nur der durch die Anwesenheit von Wasserdampf hervorgerufene Anteil der Leitfähigkeitsänderung angezeigt werden. Versuche mit einer solchen Anordnung liegen bis jetzt nicht vor.

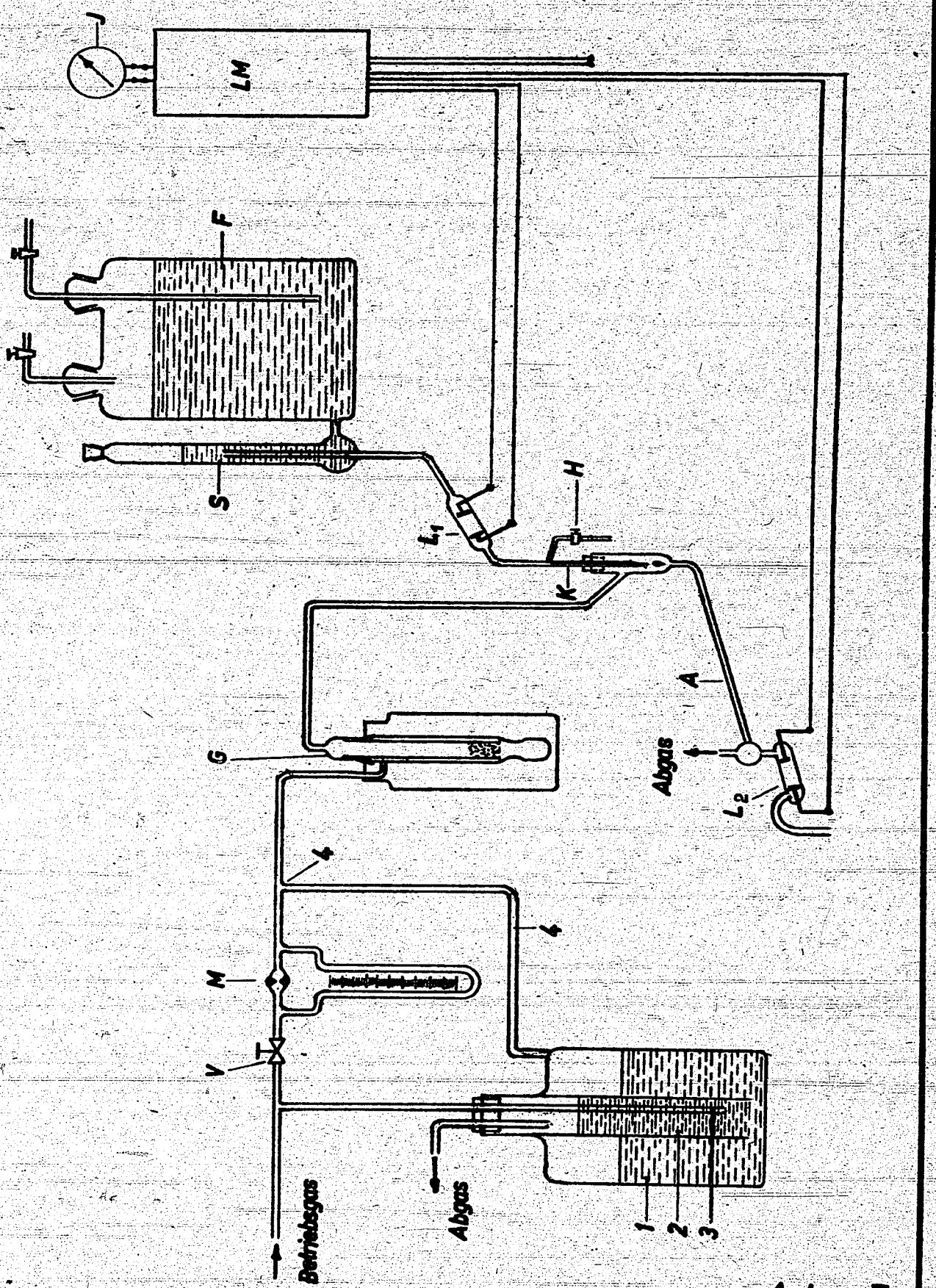
Der Apparat wurde schon an verschiedenen Stellen des Werkes für die Bestimmung von Wasserdampf in Gasen verwendet. Er eignet sich ganz besonders zur Überwachung des Wasserdampfgehaltes von Gasen, die eine Trocknungsanlage mit

Kieselgel durchlaufen haben. Man kann damit die Spuren von Wasserdampf etwa 50 mg/m^3, die nach der Trocknung mit Kieselgel noch verhanden sind, noch genau bestimmen und an dem Verlauf des Anzeige-Diagramms für den Wasserdampf die Erschöpfung des Trockenmittels frühzeitig erkennen. Wegen der langsamen Änderung des Wasserdampfgehaltes des Gases spielt in solchen Fällen die bei sehr kleinen Wasserdampfgehalten beträchtliche Anzeigeverzögerung keine Rolle und wegen des geringen Wasserdampfgehaltes braucht an der Calziumnitridfüllung wochenlang nichts geändert zu werden.

10 Anlagen
u.GA.Nr.271

K O D A K S A

00002185

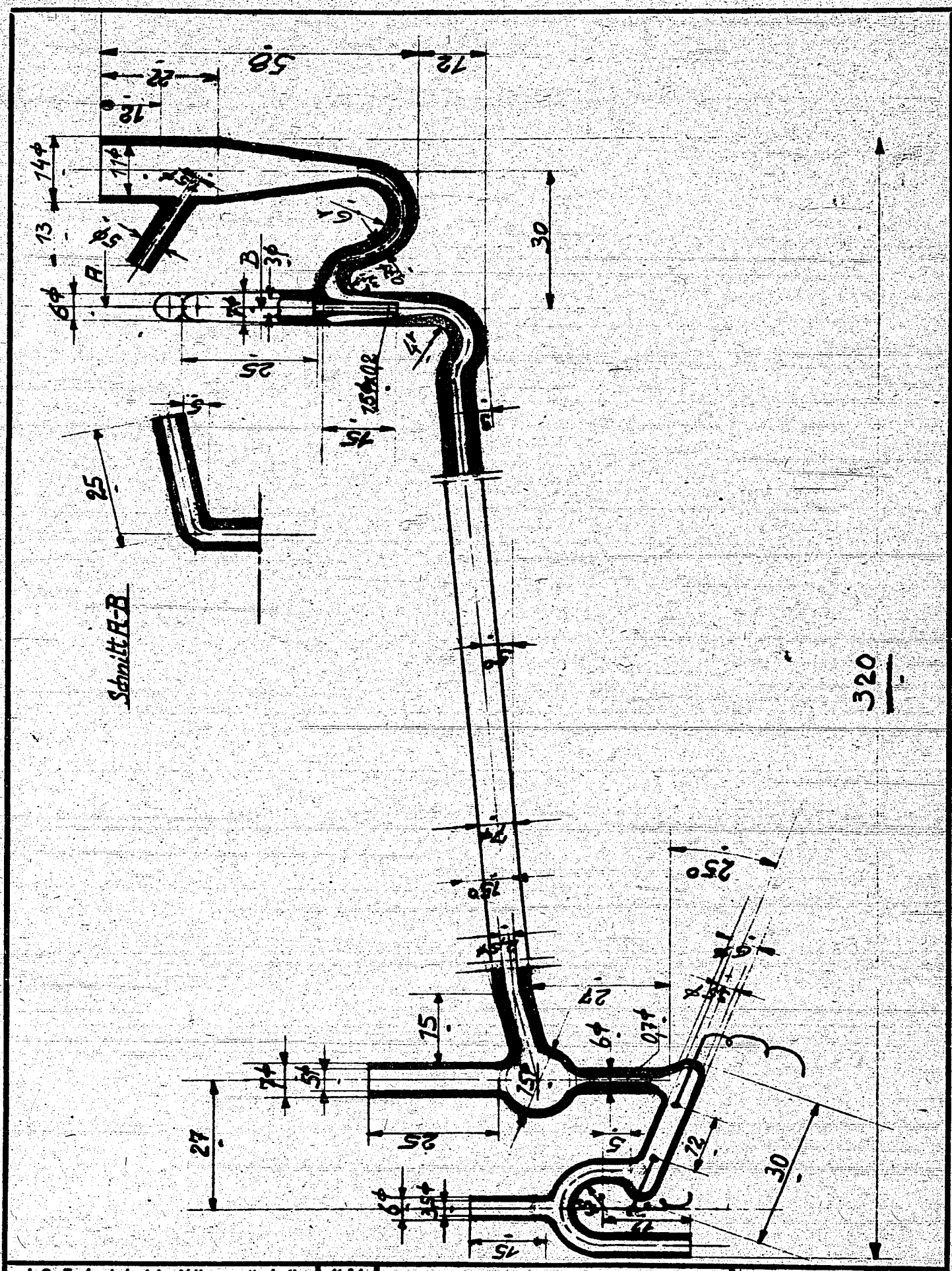


Anlage I

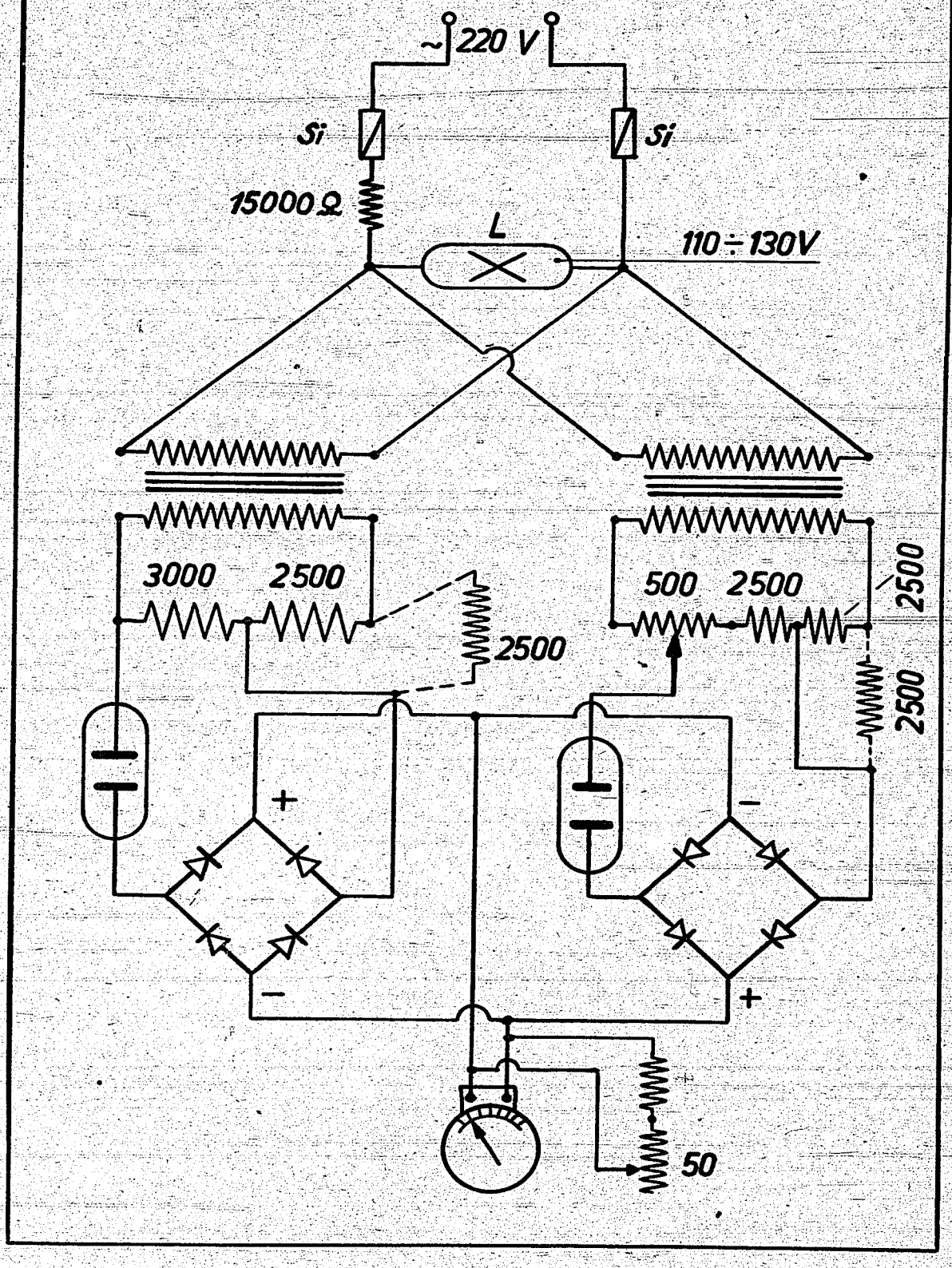
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein. Tag 16. 1. 42 Name Strauß Re	Maßst. /	Wasserdampfschreiber I für Gase	BKOBs 3028-16

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

00002186


Schnitt A-B
320
BKOBs 3030-16
Anlage 2
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 22.1.42 Name Illing
Maßst. 1:1
Auswaschvorrichtung mit Meßzelle für Wasserdampfschreiber
Oberflächenschutz nach DIN 54

00002187

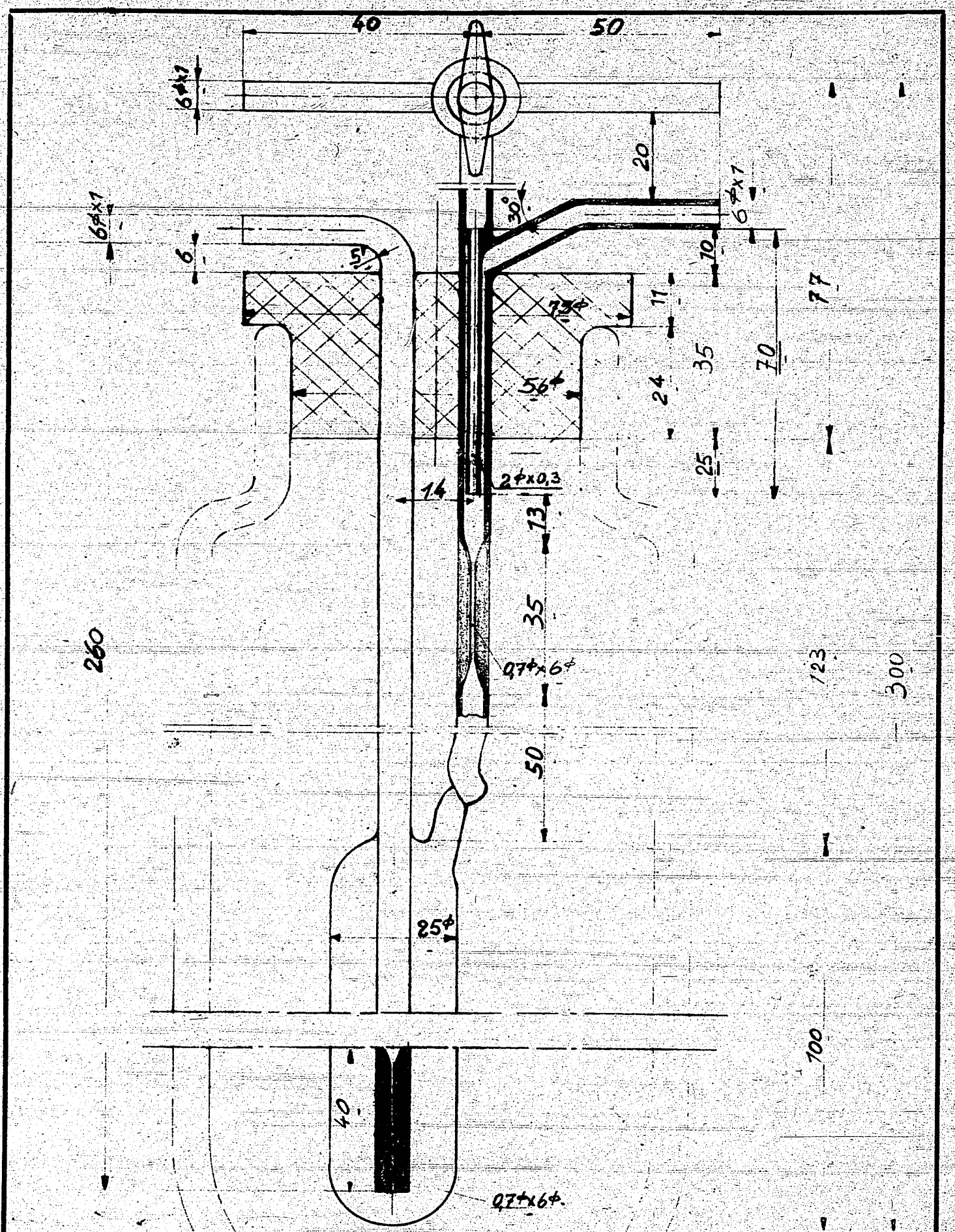


GA 272
GA 254
GA 264
GA 271

Anlage 3

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein Tag 24.4.41 Name Krauß	Maßst. /	Schaltschema für Leitfähigkeits-Meßgerät nach BKÖZ 8989-4.	BKOSK.1901$_a$-16

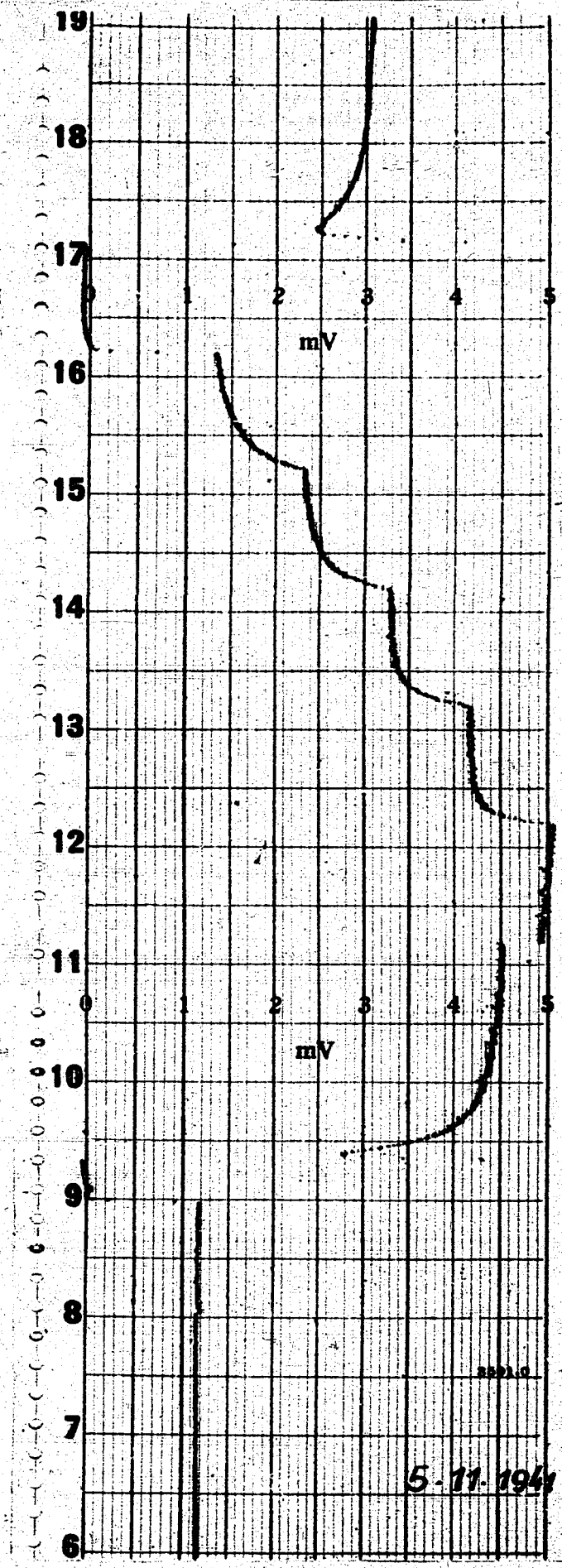
00002188



Anlage 4

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein. Tag 25.1.42 Name [illegible]	Maßst. 1:1	Belichtungsvorrichtg. f. Gase zur Eichung von Wasserdampfschreibern. Urheberrechtsschutz nach DIN 34	BKOBs 3031-76

00002189



——— auf 100 m³/min Luft mit 0,5 g H_2O/m³ umgestellt.

——— Nullpunkt (Gas an Reaktionsmasse vorbeigeleitet.

——— auf 0,1 g H_2O/m³ umgestellt.

——— auf 0,2 g H_2O/m³ umgestellt.

——— auf 0,3 g H_2O/m³ umgestellt.

——— auf 0,4 g H_2O/m³ umgestellt.

——— auf Endausschlag eingestellt.

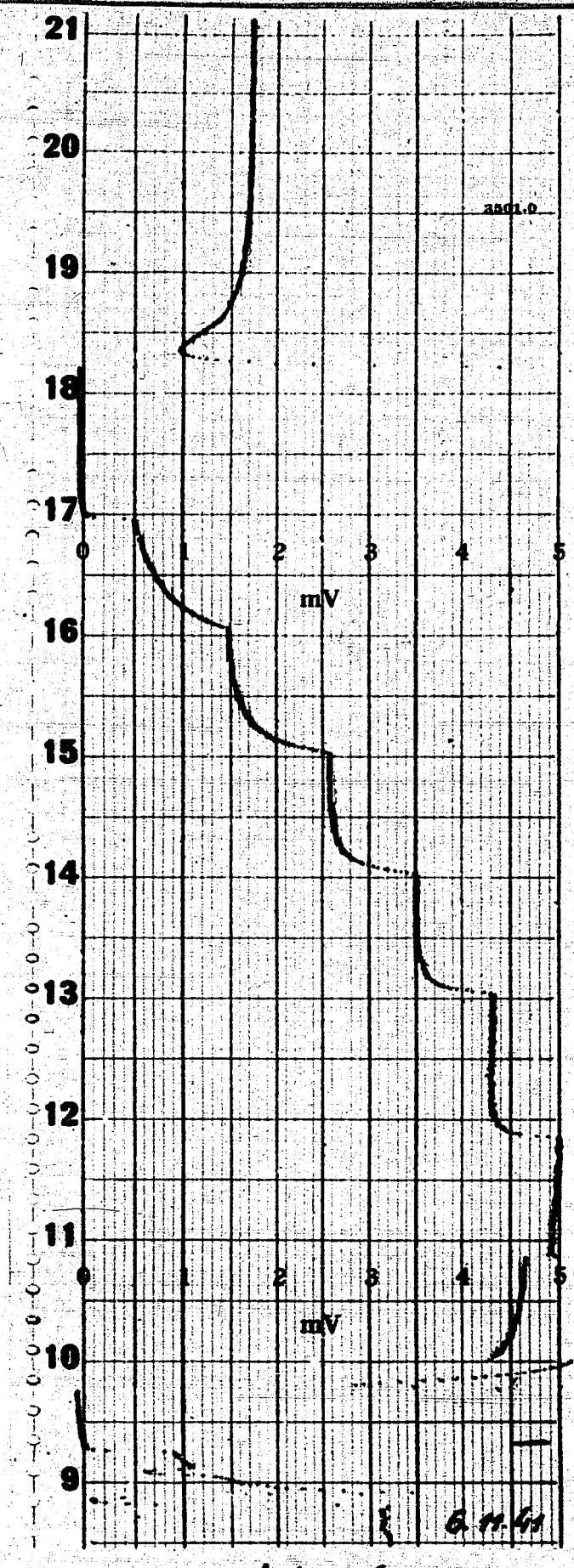
——— 0,5 g H_2O/m³ Luft zugemischt.

——— Nullpunkt mit 200 m³/min Luft.

Anlage 5

Eichdiagramm für Meßbereich 0-0,5 g H_2O/m³ mit 200 m³/min Luft.

00002190



— auf 100 m³/min. Luft mit 0,5 g H_2O/m³ umgestellt

— Luft an Reaktionsmasse vorbeigeleitet.

— auf trockene Luft umgestellt.

— auf 0,2 g H_2O/m³ umgestellt.

— auf 0,4 g H_2O/m³ umgestellt.

— auf 0,6 g H_2O/m³ umgestellt.

— auf 0,8 g H_2O/m³ umgestellt.

— auf Endausschlag eingestellt.

— 1 g H_2O/m³ Luft zugemischt.

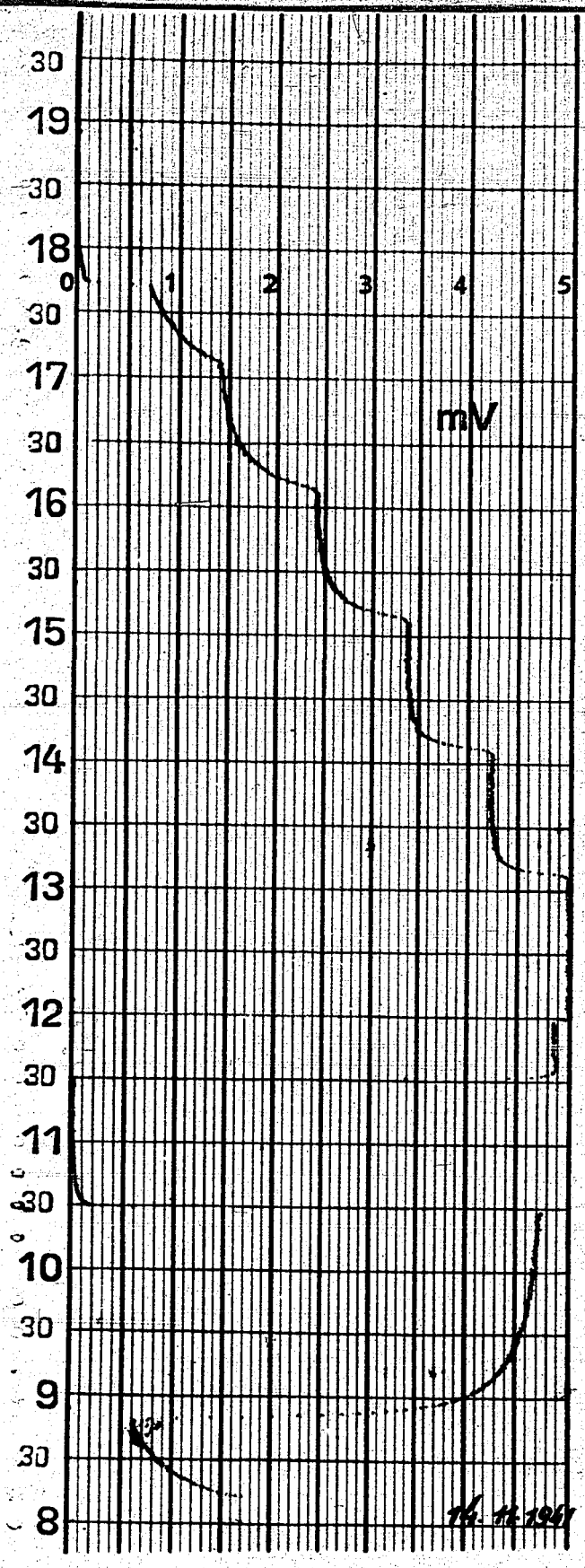
— Nullpunkt mit 200 m³/min. Luft.

Anlage 6

Eichdiagramm für Meßbereich 0-1 g H_2O/m³ mit 200 m³/min. Luft.

KODAK SAFETY F

00002191



——— Luft an Reaktionsmasse vorbeigeleitet (Nullpunkt)

——— auf trockene Luft umgestellt.

——— auf 0,2 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 0,4 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 0,6 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 0,8 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf Endausschlag eingestellt.

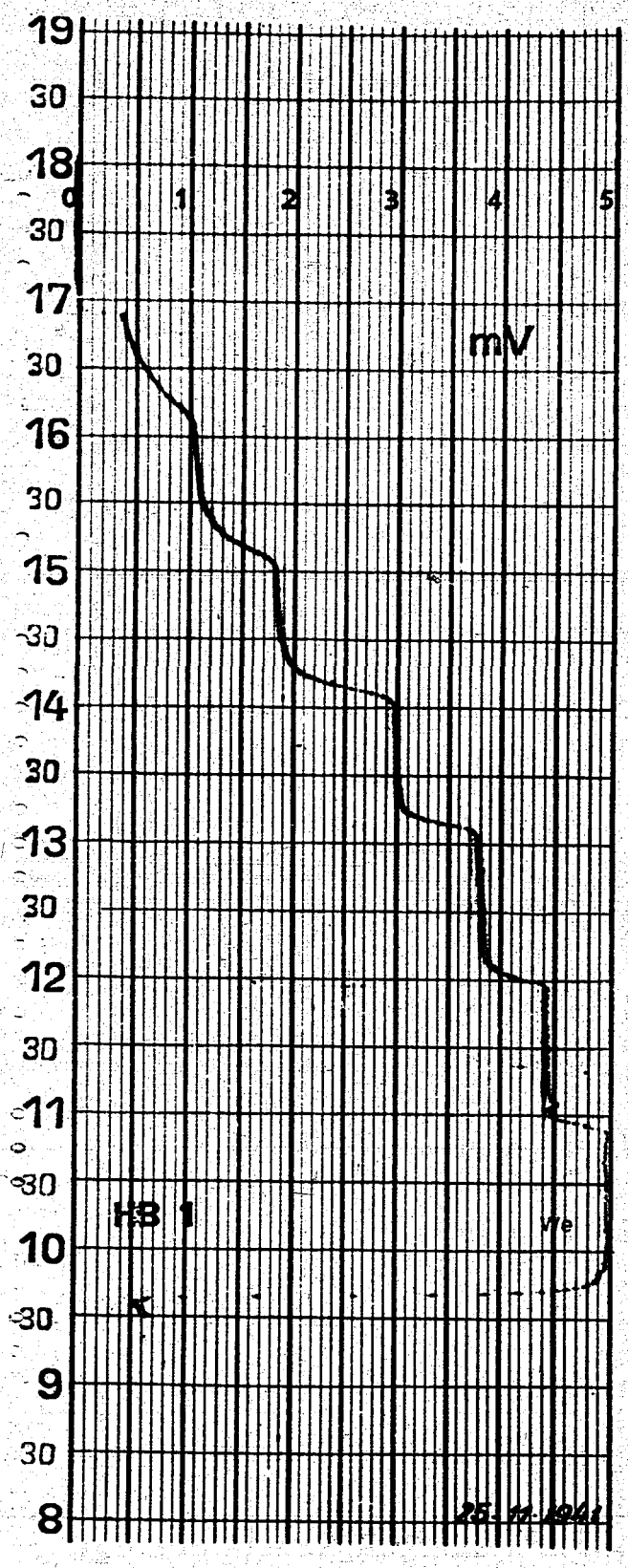
——— auf Luft mit 1g H_2O/m^3 über Reaktionsmasse umgestellt

——— Nullpunkt mit 100 m^3/min. Luft
Luft geht an Reaktionsmasse vorbei

Anlage 7

Eichdiagramm für Meßbereich 0-1g H_2O/m^3
mit 100 m^3/min. Luft.

00002192



——— auf Nullpunkt umgestellt (Gas an Reaktionsmasse vorbeigeleitet)

——— auf trockene Luft umgestellt

——— auf 0,5 g H_2O/m^3 umgestellt

——— auf 1 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 2 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 3 g H_2O/m^3 umgestellt.

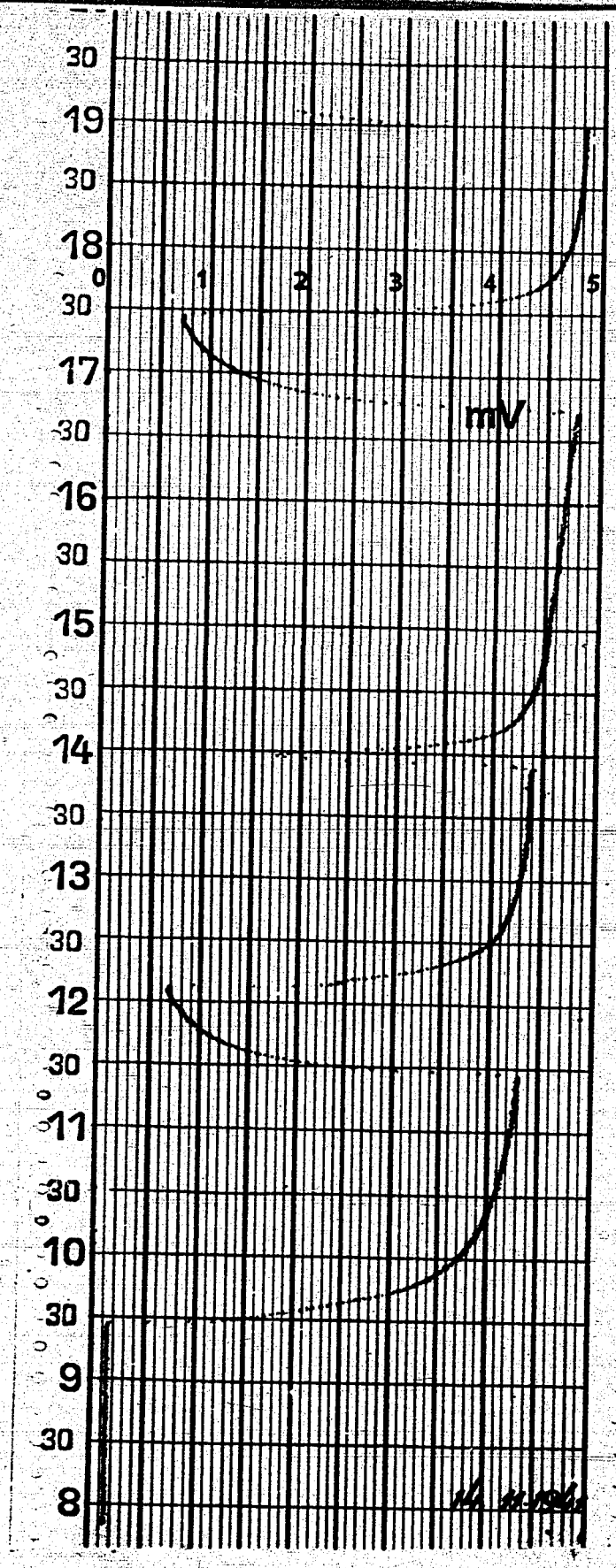
——— auf 4 g H_2O/m^3 umgestellt.

——— auf 50 m^3/min. Luft mit 5 g H_2O/m^3 [illegible]

Anlage 8

Eichdiagramm für Meßbereich 0-5 g H_2O/m^3 mit 50 m^3/min. Luft.

00002193



——— Versuch abgestellt.

——— auf 100 m³/Luft mit 1g H_2O/m³ eingestellt.

——— auf 100 m³/min. trockene Luft eingestellt.

——— Temp. der Reaktionsmasse von 51° auf 19° geändert.

——— auf 100 m³/mn. Luft mit 1g H_2O/m³ umgestellt.

——— auf 100 m³/min. trockene Luft umgestellt.

——— auf Luft mit 1g H_2O/m³ umgestellt.

——— 100 m³/min. trockene Luft
Temp. der Calz.-Nitride 51°

Anlage 9

Versuche mit trockener Luft u. Luft mit 1g H_2O/m³
bei verschiedenen Temp. der Reaktionsmasse.

Bezeichnung des Versuchs	Luftdurch-gang cm3/min	Wasserdampf-gehalt in g H_2O/m^3	Calzium-nitrid-Füllung	Temp.des Calzium-nitrids	Ammoniak-Menge in % des theoret. Wertes (Ausbeute)
1) 5.10.41	100	0,5		45°	85,0 %
"	100	1,0		45°	85,6 %
2) 16.10.41	100	1,0		42°	84,4 %
"	100	1,0		60°	78,2 %
3) 3.11.41	100	1,0	fr.Füllg. 3,0	21°	86,5 %
4.11.41	100	1,0	3,0	21°	91,3 %
4) 7.11.41	100	2,0	~2,0	21°	87,1 %
5) 8.11.41	50	2,0	~2,0	22°	90,5 %
6) 14.11.41	100	1,0	~2,0	21°	87,2 %
7) 20.11.41	100	1,0	~0,8	21°	85,0 %
"	200	0,5	~0,8	21°	76,6 %
"	50	2,0	0,8	21°	86,8 %
8) 24.11.41	100	5,0	1	21°	88,2 %
"	200	2,5	1	21°	84,7 %
"	50	10	1	21°	88,2 %
"	50	10	1	21°	88,8 %
9) 26.11.41	100	5	1	22°	86,9 %
"	200	2,5	1	22°	80,9 %
"	50	10	1	22°	90,0 %
10) 22.1.42	100	1,0	2	46°	84,3 %
11) 26.1.42	100	1,0	2	21°	88,2 %
"	100	1,0	2	66°	81,5 %
12) 31.1.42	50	10,0	2	18°	85,7 %
"	50	10,0	2	63°	82,7 %

Anlage 10

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betriebskontrolle

den 5. Februar 1942.Ack/Hf.

W a s s e r d a m p f s c h r e i b e r I.

(Nach der Calzium-Nitrid-Methode)

Apparat zur Registrierung des Wasserdampfgehaltes in Luft und anderen Gasen durch Umsetzung des Wasserdampfes mit Calziumnitrid zu Ammoniak und Bestimmung des Ammoniaks durch Leitfähigkeitsmessung mittels Borsäure.

- - - - - - - -

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
1.	Meßprinzip	2
2.	Meßanordnung	2
3.	Aufbau des Apparates	2
4.	Inbetriebnahme des Apparates	3
5.	Calziumnitrid und Borsäure	4
6.	Temperatureinfluß	6
7.	Anwendungsbereich des Apparates	6

f2 fällt!

00002196

standes in dem Gefäßteil, das das Tauchrohr enthält, verbunden, dadurch wird der Gasstrom trotz Erhöhung des Strömungswiderstandes nahezu konstant gehalten.

Die Vorratsflasche F mit der Borsäure ist als Mariottesche Flasche ausgebildet. Sie besitzt zwei Hälse. Der vordere dient zum Einfüllen der Säure und ist durch einen Schliff mit Hahn oder einem Gummistopfen geschlossen, der hintere Hals ist durch das Tauchrohr nach außen abgeschlossen.
Die Borsäurelösung fließt aus der Flasche F über den Abscheider S, die Leitfähigkeitsmeßzelle L_1 und die Kapillare K nach der Auswaschvorrichtung A, wo sie mit dem über den Druckregler D, das Ventil V, das Manometer M und das Calziumnitridgefäß G strömenden Gas zusammentritt und diesem das Ammoniak vollständig entzieht. Die Konstanz des Borsäurezuflusses ergibt sich durch die Ausbildung der Vorratsflasche F als Mariottesche Flasche in Verbindung mit der Kapillare K. Die Eintrittsstelle der Borsäure in die Auswaschvorrichtung A ist so ausgebildet, daß die Borsäure in einzelnen Tropfen in den an die Vorrichtung A angeblasenen Einlauftrichter E fällt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit einer Kontrolle des Borsäurezuflusses. Von der Auswaschvorrichtung A fließt die Borsäure in die Leitfähigkeitsmeßzelle L_2. Die Leitungen, das Gefäß G und die Zellen L sind aus Glas gefertigt. Die Zellen L_1 und L_2 sind an das Leitfähigkeitsmeßgerät LM angeschlossen. Das Leitfähigkeitsmeßgerät ist nach dem Schaltschema der Anlage 2 (BKOSk 1901a-16) oder einem gleichwertigen geschaltet. An jeder der beiden Zellen liegt eine Wechselspannung von 15 Volt oder eine Teilspannung davon. Die durch die Zellen fließenden Ströme werden mit Kupferoxyd-Gleichrichtern gleichgerichtet und ihre Differenz gemessen. Mit einem Potentiometer mit Drehknopf wird zur Nullpunktseinstellung die an der Zelle L_1 liegende Spannung so eingestellt, daß die in L_1 und L_2 fließenden Ströme gleich werden, das Anzeigeinstrument also auf Null steht. Bei Einstellung des Nullpunktes muß das Gas an dem Gefäß mit Calziumnitrid vorbeigeleitet werden.

Die Eichung des Apparates erfolgt durch Durchleiten von Luft mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt. Der Ausschlag des Instrumentes wird in $g\ H_2O/m^3$ ausgewertet. Die Empfindlichkeit des Apparates wird durch einen Parallelwiderstand zum Anzeigeinstrument eingestellt.

4. Inbetriebnahme des Apparates:

An die entsprechend bezeichnete Schaltdose auf der rechten Seite des Apparates wird 220 Volt Wechselstrom angeschlossen, an die zweite daneben befindliche das Anzeigeinstrument. Das zu untersuchende Gas wird durch den Gaseingangsstutzen auf der linken Seite des Apparates eingeleitet und der Gasdurchgang mit dem Ventil auf die vorgeschriebene Menge eingestellt. Der Gasverbrauch hält sich zwischen 20 und 200 cm^3/min und richtet sich nach der Empfindlichkeit, auf die

KODAK SAFETY FILM

00002197

1. Meßprinzip:

Das Gas, dessen Wasserdampfgehalt bestimmt werden soll, wird durch ein kleines Gefäß mit Calziumnitrid geleitet, wobei der Wasserdampf entsprechend der Reaktionsgleichung $Ca_3 N_2 + 6 H_2O = 3 Ca(OH)_2 + 2 NH_3$ in Ammoniak übergeführt wird. Das gebildete Ammoniakgas wird mit wässeriger Borsäure absorbiert. Die dabei eintretende Leitfähigkeitsänderung der Borsäure wird gemessen und dient als Maß für den Wassergehalt des Gases.

2. Meßanordnung:

Ein konstanter Strom des auf seinen Wassergehalt zu untersuchenden Gases, in der Regel 50 - 200 cm^3/min, wird durch ein kleines Gefäß mit etwa 2 cm^3 Calziumnitrid geleitet und das dabei gebildete Ammoniak mit einem gleichmäßig fließenden Strom einer verdünnten wässerigen Borsäurelösung ausgewaschen. Als sehr schwach dissoziierte Säure besitzt die Borsäure nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Durch Bildung von Ammoniumborat, also eines gut leitenden Salzes, bei der Auswaschung des Ammoniaks tritt eine sehr starke Leitfähigkeitserhöhung der Lösung ein. Die Leitfähigkeit der Lösung wird vor und nach der Auswaschung des Ammoniaks mittels eines an 220 Volt angeschlossenen Leitfähigkeitsmeßgerätes gemessen und ein der Leitfähigkeitsänderung der Lösung entsprechender kleiner Strom mit einem registrierenden Millivoltmeter aufgezeichnet. Aus dem Registrierstreifen kann an Hand einer Eichkurve der Wasserdampfgehalt entnommen werden. Auf der Skala des Instrumentes ist der Wasserdampfgehalt direkt in g H_2O/m^3 ablesbar.

3. Aufbau des Apparates:

Die ganze Meßvorrichtung ist in einem Schrank mit den Abmessungen 600 x 300 x 800 mm eingebaut. Das Anzeigeinstrument (im allgemeinen ein registrierendes Millivoltmeter) wird außerhalb des Schrankes an beliebiger Stelle aufgestellt. Der Aufbau ist aus der Anlage 1 (BKOBs 3028-16) und dem Lichtbild der Anlage 3 (LB 1268) ersichtlich.

Zur quantitativen Messung des Wasserdampfgehaltes ist ein gleichbleibender Gasstrom und ein gleichbleibender Borsäurezufluß erforderlich. Die Einhaltung eines konstanten Flüssigkeitsstromes erfolgt durch den Druckregler D in Verbindung mit dem Feinventil V und dem Strömungsmanometer M. Während des Betriebes des Apparates nimmt der Strömungswiderstand des Gefäßes G mit der Reaktionsmasse allmählich zu, in dem Maße, wie das körnige Calziumnitrid in feinpulveriges Calziumhydroxyd übergeht. Der Druckregler D hat deshalb die besondere, aus der Anlage 1 ersichtliche Ausführung erhalten. Mit der Zunahme des Strömungswiderstandes ist eine entsprechende Erhöhung des Flüssigkeits-

00002198

der Apparat eingestellt ist und wird auf der Eichkurve angegeben. Bei einem Meßbereich von 0,5 g H_2O/m^3 und darunter wird der Gasdurchgang auf 100 oder 200 cm^3/min gehalten, bei 1 g H_2O/m^3 auf 100 cm^3/min, bei 5 g H_2O/m^3 und darüber auf 50 cm^3/min. Gelangen meistens Wasserdampfmengen von mehr als 5 g H_2O/m^3 zur Messung, so ist es mit Rücksicht auf die Lebensdauer der Reaktionsmasse zweckmäßig, den Durchgang noch weiter, z.B. auf 20 cm^3/min, zurückzustellen, womit allerdings auch die Anzeigegeschwindigkeit herabgesetzt wird. Zur Ingangsetzung des Borsäureabflusses muß lediglich das Abscheiderohr A der Vorratsflasche bis über das obere Ende des inneren Ablaufrohres mit Lösung gefüllt werden. Dies geschieht einfach durch Lüften des Stopfens auf dem Abscheiderrohr, gegebenenfalls unter Einblasen von Luft in die Vorratsflasche F. Ist der Abscheider mit Lösung gefüllt, so wird der Hahn auf dem vorderen Hals der Flasche geschlossen. Etwa in der Zelle L_1 oder in der Leitung vom Abscheider zur Kapillare befindliche Luftblasen werden durch den Hahn H unterhalb der Zelle L_1 abgelassen. Auf jeden Fall wird aus dem Hahn H solange Wasser entnommen, bis die Luft am unteren Ende des Tauchrohrs der Vorratsflasche F steht. Die Stopfen oder Schliffe auf den beiden Hälsen der Flasche F müssen natürlich luftdicht schließen.

Wenn das Betriebsgas Öldämpfe oder dergleichen mit sich führt, so können Unregelmäßigkeiten dadurch entstehen, daß die Waschflüssigkeit die Auswaschvorrichtung A (Anlage 1) nicht mehr richtig benetzt. In solchen Fällen verwendet man die in der Anlage 4 dargestellte Form der Auswaschvorrichtung. Bei Inbetriebnahme dieser Auswaschvorrichtung ist darauf zu achten, daß der Zwischenraum zwischen dem Gaseintrittsröhrchen und der Außenwand mit Flüssigkeit ausgefüllt ist. Man erreicht dies durch Schließen der Gaszuleitung vor dem Eintritt in die Auswaschvorrichtung und Zurücksaugen der Lösung [redacted] an dem seitlichen Stutzen des Einlauftrichters für die Borsäure (Anlage 4 bKOBs 3030-16).

5. Calziumnitrid und Borsäure:

Als Reaktionsmasse wird feinkörniges Calziumnitrid verwendet. Das Reaktionsgefäß G hat die aus der Anlage 1 ersichtliche Form. Eine bestimmte Mindestfüllhöhe ist einzuhalten. Ein größerer Überschuß ist zu vermeiden, da dadurch die Anzeigegeschwindigkeit herabgesetzt wird. Als normale Einfüllmenge sind 2 cm^3 vorgesehen. Das verbrauchte Kalziumnitrid bildet eine feinpulverige weiße Masse, die sich deutlich von dem unverbrauchten Teil abhebt. Es erschwert den Gasdurchgang, setzt die Anzeigegeschwindigkeit des Apparates herab und muß deshalb von Zeit zu Zeit entfernt werden. Die Entfernung der verbrauchten Masse erfolgt durch Herausnehmen des Innenteils des Gefäßes G, was durch Lösen der Schliffverbindung (Anlage 1) leicht geschehen kann und Klopfen dieses Teiles, wobei die verbrauchte Masse durch den Siebboden herausfällt.

Sobald die Reaktionsmasse zu 2/3 bis zur Hälfte verbraucht ist, wird das Rohr mit frischer Masse bis zum alten Stand, der durch eine Strichmarke gekennzeichnet ist, nachgefüllt. Die Körnung des Calziumnitrids soll so beschaffen sein, daß es durch ein Sieb mit 60 Maschen/cm^2 hindurchfällt, auf einem Sieb mit 120 Maschen/cm^2 aber zurückbleibt.

Zur Herstellung der Borsäurelösung darf nur ein Borsäurepräparat der größten im Handel erhältlichen Reinheit (z.B. von E.Merck, Darmstadt) und einwandfrei sauberes destilliertes Wasser verwendet werden. Den Reinheitsgrad der Lösung erkennt man an dem Widerstand der Zelle L_1. Dieser soll bei der normalen Ausführung des Apparates etwa 10^{-6} Ohm besitzen. Abweichungen von einigen 100000 Ohm sind noch unbedenklich, da es sich um eine Differenzmessung handelt. Größere Abweichungen können bei den empfindlichen Meßbereichen die Eichkurve etwas ändern. Die Borsäurekonzentration beträgt 0,62 g $B(OH)_3$ in 1 Liter Wasser. Bei der Messung des Wassergehaltes von sehr feuchten Gasen ist darauf zu achten, daß in den Gaszuleitungen keine Wasserdampfkondensation eintritt. Die Zuleitungen müssen unbedingt sauber und trocken gehalten werden.

Wartung:

Die Wartung besteht im wesentlichen in einer Kontrolle des Gasdurchgangs und des Borsäurezuflusses. Der richtige Gasdurchgang ergibt sich aus der Manometerstellung. Die Düse des Strömungsmanometers muß stets sauber gehalten werden.

Der Borsäurezufluß wird durch Feststellung der Tropfgeschwindigkeit der Borsäure überwacht. Die Zeit, in welcher eine bestimmte Anzahl Tropfen fallen, z.B. fünf oder zehn, wird bestimmt. Diese Zeit muß - von Temperatureinflüssen abgesehen - immer gleich bleiben. Der Temperaturkoeffizient der Tropfgeschwindigkeit beträgt bei 20°C etwa 2 % und ist zu berücksichtigen. Bei zu kleiner Tropfgeschwindigkeit liegt in der Regel eine Verstopfung der Kapillare vor. Es kann auch vorkommen, daß sich irgendwo in der Leitung vom Abscheider S zur Kapillare eine Luftblase festsetzt. Bei zu großer Tropfgeschwindigkeit besteht in der Regel eine Undichtigkeit an den Hälsen der Flasche F.

Neben dem Gas- und Borsäurezufluß muß der Verbrauch der Reaktionsmasse überwacht werden. Die Notwendigkeit einer Nachprüfung erkennt man an dem erhöhten Strömungswiderstand des Reaktionsgefäßes G. Der erhöhte Strömungswiderstand ergibt sich durch stärkeres Ansteigen des Öles über den normalen Stand im inneren Rohr des Druckreglers D zu erkennen. Sobald ein Anstieg von mehreren Zentimetern zu bemerken ist, muß das Reaktionsrohr durch Klopfen von der verbrauchten Masse befreit und gegebenenfalls nachgefüllt werden. Die Füllhöhe soll möglichst nicht unter 2/3 des normalen durch eine Strichmarke gekennzeichneten Wertes liegen. Beim Absinken der Füllhöhe auf die Hälfte besteht bereits

00002199

die Gefahr, daß der Apparat den Wasserdampfgehalt nicht mehr voll anzeigt.

Bei Verwendung der in der Anlage 4 dargestellten Form der Auswaschvorrichtung A ist darauf zu achten, daß der Zwischenraum zwischen dem Glasröhrchen durch das der Gaseintritt erfolgt, und der Wand des Außenrohres immer mit Borsäurelösung ausgefüllt ist. Darin befindliche größere Luftblasen sind zu entfernen. Es ist bei Verwendung dieser Auswaschvorrichtung wichtig, daß die Borsäure mit heißem Wasser angesetzt wird. Es kann sonst besonders bei hoher Raumtemperatur leicht vorkommen, daß sich in der Kapillare des Einlauftrichters Luftbläschen festsetzen, die den regelmäßigen Zulauf der Lösung stören. Bilden sich solche Luftbläschen wiederholt, so verwende man frische Borsäurelösung, die mit heißem oder besser ausgekochtem Wasser angesetzt wird.

6. Temperatureinfluß:

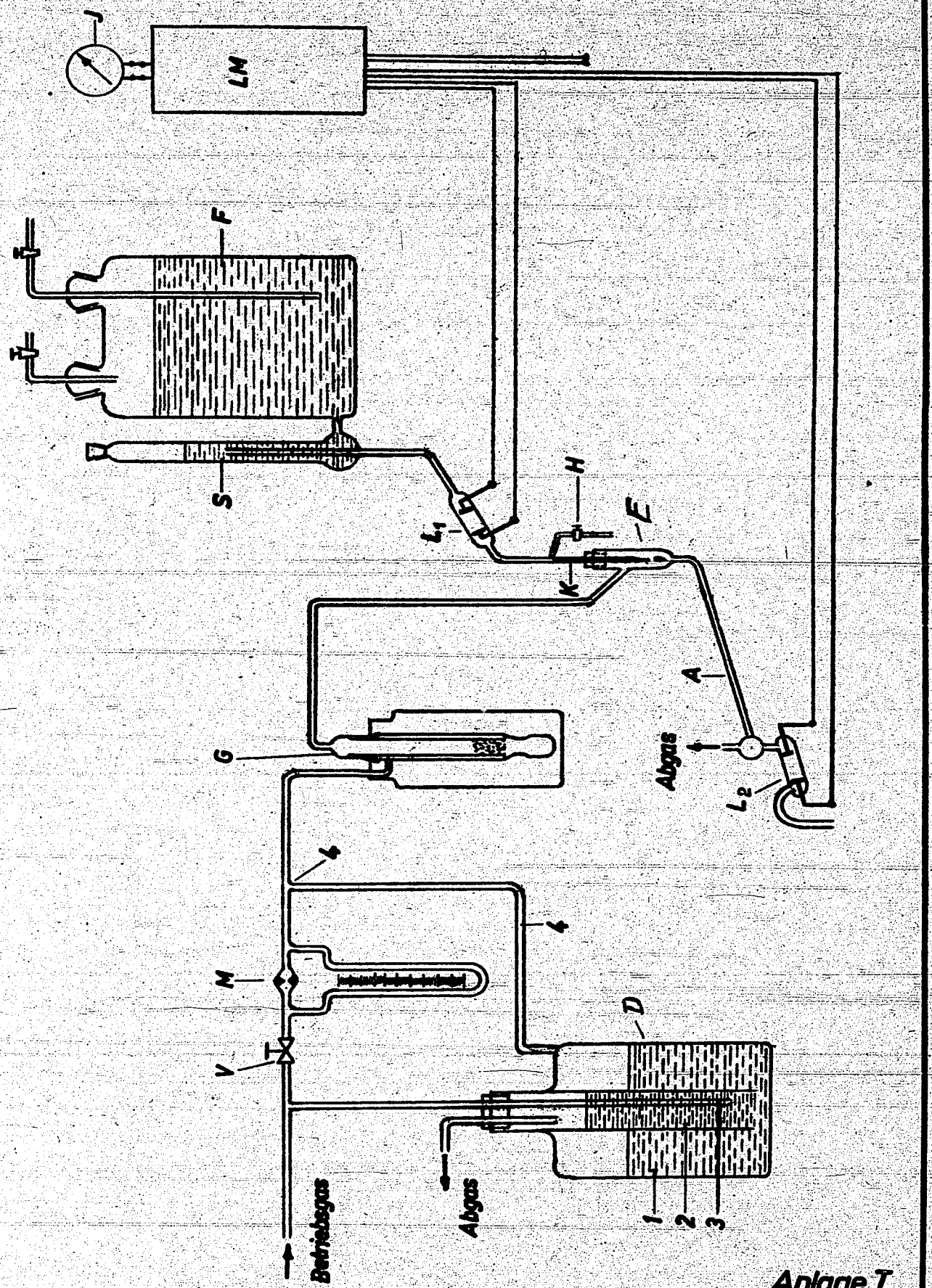
Die Anzeige des Apparates ist praktisch temperaturunabhängig. Der starke Einfluß der Temperatur auf die Tropfgeschwindigkeit der Borsäurelösung wird durch den Temperaturgang ihrer Leitfähigkeit fast vollkommen ausgeglichen. Bei der Aufstellung des Apparates ist darauf zu achten, daß rasche Temperaturschwankungen oder einseitige Erwärmung des Apparates vermieden werden.

7. Anwendungsbereich des Apparates:

Mit dem Apparat kann der Wasserdampfgehalt von sämtlichen Gasen, die sich gegen Calziumnitrid indifferent verhalten und die Leitfähigkeit der Borsäure nicht an sich schon stark beeinflussen, gemessen werden. Insbesondere ist der Apparat anwendbar auf die Wasserbestimmung in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, z.B. in Olefinen. Störend wirkt die Anwesenheit von Ammoniak. Der Einfluß sehr kleiner Ammoniakkonzentrationen, besonders wenn es sich um gleichbleibende oder sich nur langsam ändernder Konzentrationen handelt, kann ausgeglichen werden. Die Empfindlichkeit des Apparates kann in weiten Grenzen beliebig eingestellt werden. Ein Meßbereich von 0,1 g H_2O/m^3, entsprechend etwa 0,01 % H_2O-Dampf, ist noch leicht zu erreichen. Im Bereich so kleiner H_2O-Konzentrationen nimmt die Anzeigegeschwindigkeit des Apparates allerdings rasch ab.

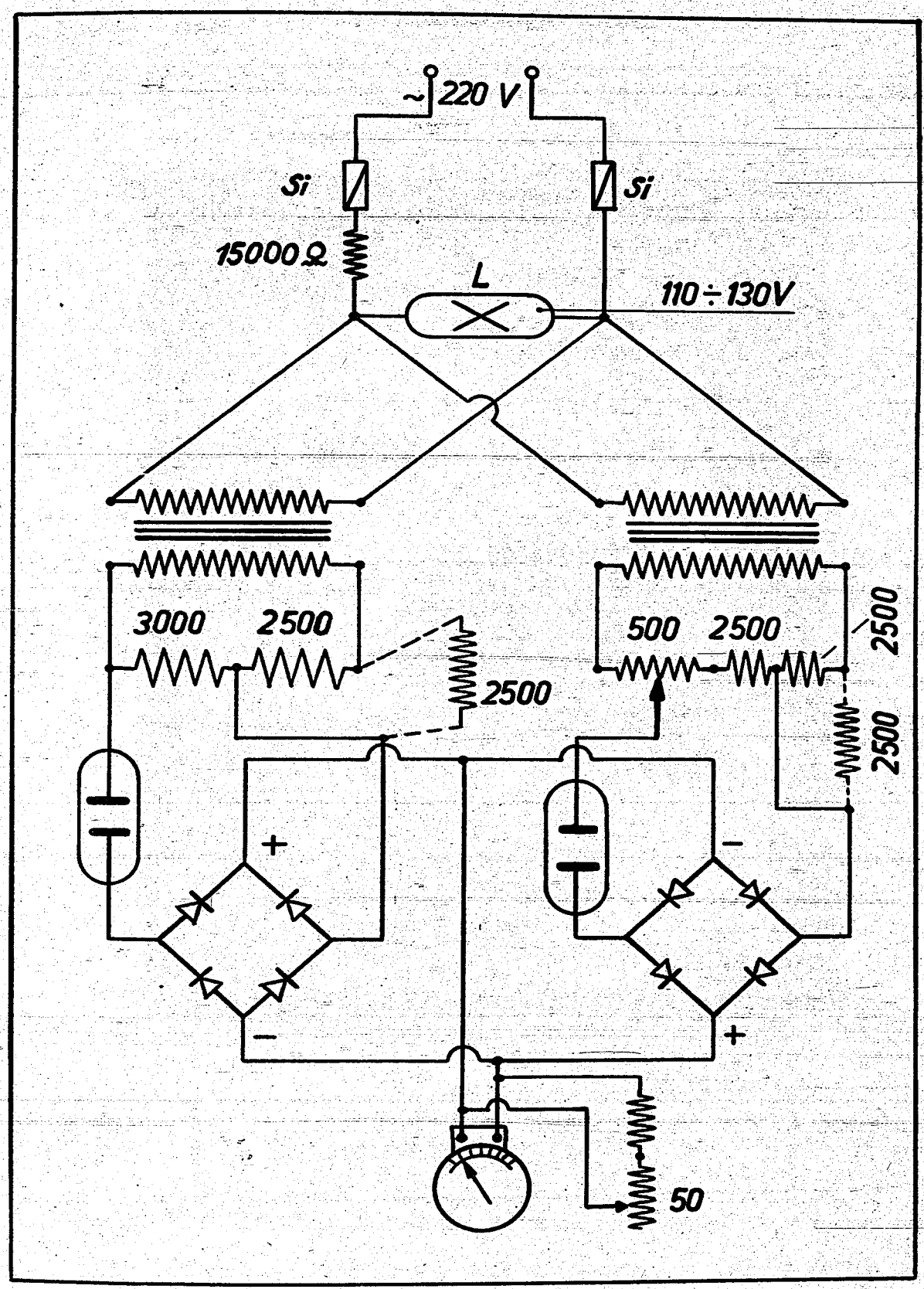
Anlage 1 = BKOBs 3028-16
" 2 = BKOSk 1901a-16
" 3 = LB 1268.
" 4 = BKOBs 3030-16.

00002200



Anlage I

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein. Tag 16. 1. 42 Name: Strauß Re	Maßst. /	Wasserdampfschreiber I für Gase. Urheberrechtsschutz nach DIN 34	BKOBs 3028-16



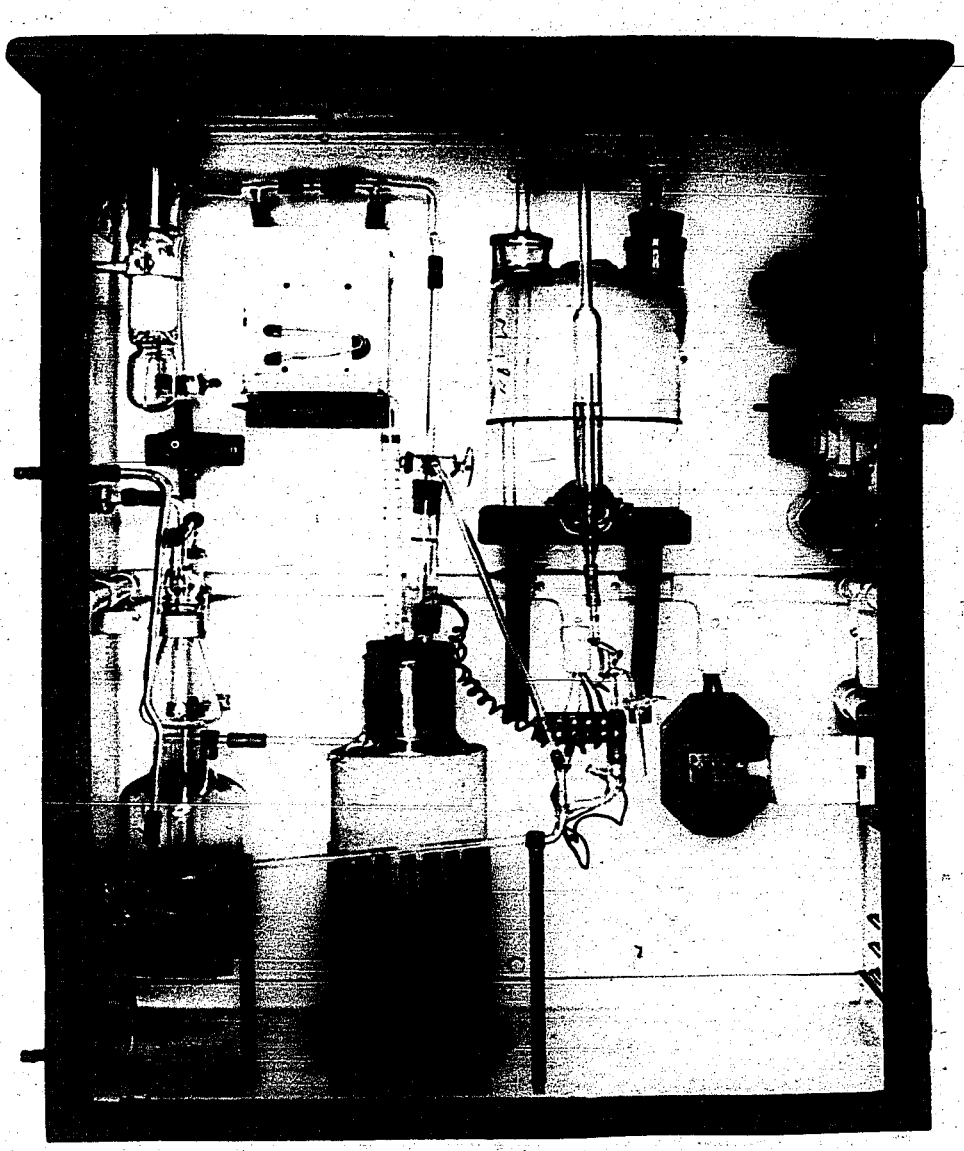
Anlage 2

GA 254
GA 264
GA 271

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein Tag 24.4.41 Name Schaupp	Maßst. ⁄	Schaltschema für Leitfähigkeits-Meßgerät nach BKOZ 8989-4.	BKOSK.1901$_a$-16

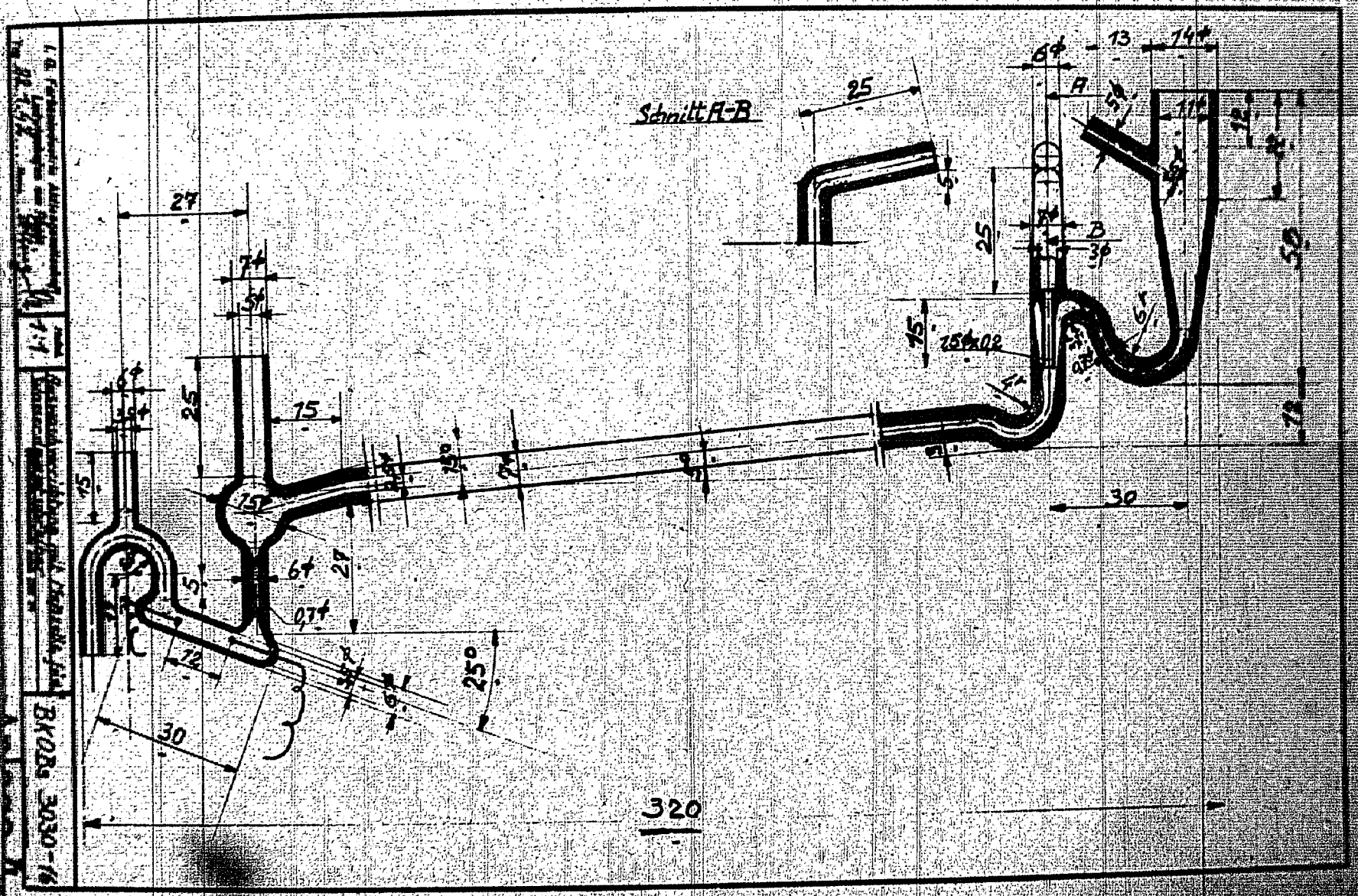
KODAK SAFETY FILM

00002202



IG Ludwigshafen a. Rh. 1942	**Wasserdampfschreiber I**	Betriebskontrolle Nr. 1268

Anlage 3


Schnitt A-B
25
6ϕ
13
14ϕ
A
B
27
7ϕ
5ϕ
25
15
15x02
75
6ϕ
27
Q7ϕ
72
25°
30
320

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Analyt. Laboratorium Me 24a

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. 368 00002204

ANALYTICAL METHODS
20/4.02
BOX 44

Laboratoriumsbericht

Nr. 847 / 206 **Datum** 6.11.42 **Verfasser** Rast

Titel Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Extinktionsspektrographie und ihre Anwendungen im langwelligen Ultraviolett und im Sichtbaren.

Vertraulich, stets unter Verschluß halten.

Ja 4 Kopien Z. K.
4 Gruppenführer
4 Zellenleiter

Bag Target
3043 - O/4.02

Z.K.
14.2.43

Expl. Nr.: 1

L 1191 2436 – 300 – 441 Din A4

00002205

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna, am 6. November 1942.

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Extinktionsspektrographie und ihre Anwendungen im langwelligen Ultraviolett und im Sichtbaren.

vorgetragen am 5.10.42
von
Dr. Rast.

Zusammenfassung:

Es werden die konstruktiven Möglichkeiten der Extinktionsmessung erörtert und anschliessend die wichtigsten tatsächlich verwendeten Apparaturen genauer besprochen. Ferner wird auf die Anwendungen eingegangen unter besonderer Berücksichtigung des Industrielaboratoriums.

Verteiler:

Nr. 1	Dir.Dr.Herold
2	Dr.Asinger
3	Dr.Mayrhofer
4	Dr.Leinert
5	Dr.Eckhardt
6	Verfasser
7-9	H.B.S.
10	A.B.S.
11-12	Reserve.

n 6. November 1942.

Extinktions-
gwelligen Ul-
.

der Extinktionsmes-
n tatsächlich ver-
r wird auf die An-
ichtigung des In-

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Extinktionsspektrographie und ihre Anwendungen im langwelligen Ultraviolett und im Sichtbaren.

Nachdem Herr Dr. Eckhardt vor einiger Zeit über die Anwendung der Extinktionsspektrographie im kurzwelligen Ultraviolett referiert hat, ist mir nun die Aufgabe zugefallen, über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Extinktionsspektrographie und über die Anwendungen im langwelligen UV und im Sichtbaren zu sprechen.

Ich möchte zunächst etwas vorausschicken über die geometrische Anwendung bei optischen Untersuchungen. Wenn wir einen Lichtstrahl haben, der einen Trog mit Flüssigkeit durchsetzt, können wir zwei Richtungen unterscheiden, die Lichtrichtung und die dazu senkrechte.

In der Lichtrichtung wirken Extinktion und optische Drehung, in der dazu senkrechten strahlen ab Tyndalleffekt, Fluoreszenz und Ramaneffekt. Senkrecht zur Lichtrichtung messen also Nephelometrie, Fluoreszenzspektrographie und Ramanspektrographie. Gegen die Lichtrichtung messen Polarimetrie und Extinktionsmessung.

Die Extinktionsmessung, also die Messung der Durchlässigkeit für eine bestimmte Wellenlänge, ist eng verschwistert mit zwei anderen Messungsarten, der eigentlichen Spektralphotometrie und der Kolorimetrie. Die eigentliche Spektralphotometrie setzt sich die Aufgabe, die Energieverteilung im Spektrum des glühenden schwarzen Körpers zu ermitteln. Die Extinktionsmessung setzt sich die Aufgabe, die Auslöschung eines Stoffes für Licht bestimmter Wellenlänge resp. für das ganze Spektrum numerisch anzugeben. Die Kolorimetrie endlich hat es am einfachsten, sie erstrebt nur die Konzentrationsbestimmung als Selbstzweck.

Die beiden letzten Messungsarten, die Extinktionsspektrographie und die Kolorimetrie, haben nun drei Empfänger gemeinsam, nämlich das Auge, die Platte und die Zelle; mit allen diesen dreien können sie arbeiten. Diese drei Empfänger sind nun, wie allgemein bekannt, in verschiedenen Spektralgebieten verschieden empfindlich. Das Auge versagt rechts und links vom Sichtbaren, die Platte spricht auf Ultraviolett viel stärker an als auf Rot und die Zelle macht es ähnlich.

Die eigentliche Spektralphotometrie, die sich also die Aufgabe setzt, die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers zu

ermitteln, kann nun mit den genannten drei Apparaten überhaupt nicht arbeiten; es ist klar, dass sie nicht messen kann mit Empfängern, die in verschiedenen Gebieten verschieden empfindlich sind und hiezu auf Empfänger angewiesen ist, die wie das Bolometer und das Mikroradiometer in allen Gebieten die gleiche Empfindlichkeit zeigen.

Die zweite obiger Zielsetzungen, die Extinktionsmessung, hat es wesentlich leichter.

Der Inhalt einer Extinktionsmessung lässt sich stets durch den Satz ausdrücken:

„Die Schwächung, die ein Lichtstrahl in einer absorbierenden Lösung erfährt, ist ersetzbar durch die Wirkung eines mechanisch wirkenden Schwächers, etwa eines rotierenden Sektors, der die Lichtintensität messbar zu schwächen, d.h. auf einen zahlenmässig angebbaren Bruchteil der Anfangsintensität herabzudrücken gestattet."

Das Herzstück jeder Extinktionsapparatur ist demnach der Schwächer, und die verschiedenen Schwächertypen sind es vor allem, welche die einzelnen Konstruktionen nun weiter charakterisieren. Der Empfänger des Lichts braucht aber keineswegs wie bei I) in verschiedenen Spektralgebieten gleiche Empfindlichkeit zu besitzen; die Methode der Extinktionsmessung ist unabhängig sowohl von der spektralen Empfindlichkeit des Empfängers als auch von spektralen Emissionsreichtum der Lichtquelle.

Ich möchte den oben formulierten wichtigen Satz wiederholen:

Der Inhalt einer Extinktionsmessung lässt sich stets durch den Satz ausdrücken: „Die Schwächung, die ein Lichtstrahl durch eine absorbierende Lösung erfährt, ist ersetzbar durch die Wirkung eines mechanischen Schwächers, etwa eines rotierenden Sektors, der die Lichtintensität messbar zu schwächen, d.h. auf einen zahlenmässig an-gebbaren Bruchteil der Anfangsintensität herabzudrücken gestattet."

Die primitivste Anordnung zur Extinktionsmessung, die sich angeben liesse, wäre demnach etwa folgende: Wir hätten die gleichmässig leuchtende Fläche einer Natriumflamme, dann im Strahlengang einen Trog mit einer Lösung, welche gelbes Licht absorbiert und unmittelbar unter dem Trog, an denselben stossend, ein graues Glas, von dem festgestellt ist, dass es überall $^1/_{10}$ der Lichtintensität, die darauffällt, durchlässt. Die Beobachtung und Feststellung der Gleichheit geschieht mit dem Auge, das durch eine kreisförmige Blende blickt; es sieht eine obere und eine untere Hälfte des Gesichtskreises, getrennt durch eine waagrechte Linie, bei welcher das Grauglas

an den Trog etösst. Stellt das Auge nun noch fest, dass die beiden Gesichtshälften gleich hell sind, so ist damit also festgestellt, dass die Lösung im Trog das ankommende Licht auf $^1/_{10}$ schwächt, oder, was dasselbe ist, $^9/_{10}$ des Lichtes verschluckt; die Messung bezieht sich auf die Wellenlänge des Natriumlichtes, 589 mμ.

Mit den verschiedenen Schwächertypen müssen wir uns zunächst näher befassen. Dabei wollen wir unterscheiden zwischen solchen, welche nicht eichungsbedürftig sind, also den Schwächungsbruch vorherzusagen gestatten, wie etwa der rotierende Sektor, und solchen, welche eichungsbedürftig sind. Die letzteren, zu denen z.B. der Graukeil gehört, stellen natürlich keine eigentliche Lösung des Problems dar, da sie ja doch wieder auf solche der ersten Art zurückgeführt werden müssen; immerhin können sie den Vorteil der raschen und bequemen Bedienbarkeit bieten, vor allem auch Veränderlichkeit während der Messung, sodass sie sich also für Serienmessungen eignen und deshalb vielfach in den Apparaturen zu finden sind. Eine Übersicht sehen Sie in Tabelle 1.

Da wäre zunächst vor allen der wohl älteste zu nennen,
1.) <u>der Vierordt'sche Doppelspalt.</u> Er besteht einfach aus zwei übereinanderstehenden Spalten, die aneinander stossen und beide in ihrer Weite verstellbar sind. Ist etwa der untere Spalt 10 mal enger, so lässt er auch 10 mal weniger Licht durch und wirkt deshalb als Schwächer. Der Vierordt'sche Doppelspalt hat den Nachteil, dass sich der weite Spalt ungünstig auf die Spektralreinheit auswirkt.
2.) Ein zweites Schwächungsmittel, das schon früh verwendet wurde, ist das <u>Nicol'sche Prisma.</u> Es ist der Urtyp des bequem während der Messung veränderbaren Schwächers. Das Nicol'sche Prisma kann polarisiertes Licht durchlassen. Es kann es auch nach Drehung um 90° verschlucken. Dazwischen finden sich alle Zwischengrade der Schwächung, die also bloss vom Drehungswinkel abhängig sind. Dieser bequeme Schwächer ist ebenfalls einer der ältesten; er ist im König-Martens-Apparat angewendet.
3.) Ein dritter Schwächer ist der <u>rotierende Sektor.</u> Er ist der Urtyp des nicht eichungsbedürftigen Schwächers. Er besteht aus einer schwarzen Scheibe, welche auf ihrer Achse rotieren kann und welche einen sektorförmigen Ausschnitt besitzt, dessen Winkel verändert

KODAK SAFETY

werden kann. Wenn die Scheibe rotiert, trifft der Lichtstrahl während des grösseren Teils der Periode auf die schwarze Fläche und wird vernichtet, während des kleineren Teils trifft er durch die Sektorlücke hindurch; er wird also im ganzen geschwächt, bei einem Ausschnitt von 36° beispielsweise um 90 %. Der Lichtstrahl wird also nicht eigentlich geschwächt, sondern zeitlich zerhackt und ein bestimmter Bruchteil desselben herausgenommen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist gleichgültig, doch darf sie nicht etwa so niedrig werden, dass das Auge die Periode wahrnimmt. Ausserdem musste in eingehenden Arbeiten erst bewiesen werden, dass der zerhackte Lichtstrahl ebenso wirkt wie der unzerhackte, dass also ein Intermittenzeffekt fehlt. (Talbot'sches Gesetz). Der rotierende Sektor wäre nahezu ideal wirkend, wenn er nicht einen Fehler hätte, er ist in seiner ursprünglichen Form nicht während der Messung zu verstellen. Es sind grosse Anstrengungen gemacht worden, um ihm diese Eigenschaft zu verleihen. Am sonderbarsten ist wohl die Broshun'sche Konstruktion, bei welcher der Lichtstrahl in der Achsenrichtung der Scheibe ein- und austritt und durch vier Prismen um den Sektor herumgeknickt wird. Dieses Prismensystem rotiert, sodass also in Wirklichkeit der Lichtstrahl rotiert und der Sektor selbst feststeht. Man kann dann also den Öffnungswinkel des Sektors während der Messung ändern, und damit ist das Ziel erreicht. Eine zweite sehr komplizierte Konstruktion ist die der Askania-Werke in Berlin (Preis ca. 1800.-- RM). Später folgte noch eine einfachere und billigere Würzburger Konstruktion und eine Züricher Konstruktion.

Wie schon erwähnt, wird der Lichtstrahl nicht eigentlich geschwächt, sondern zeitlich zerhackt und ein Teil herausgenommen, was also auf eine Verringerung der Expositionszeit hinausläuft. Diese Verringerung der Expositionszeit ist auch als solche (bei zusammenhängender Expositionszeit) als Schwächungsprinzip verwendet worden (Henri).

4.) Graukeil. Ein weiterer Schwächer, dessen Hauptvorzug die bequeme Veränderlichkeit während der Messung ist, ist der Graukeil. Er besteht aus zwei Glasstreifen von ca. 20 cm Länge, die aufeinandergelegt sind und an einem Ende durch ein dünnes dazwischen-gelegtes Plättchen zum Auseinanderklaffen gebracht werden. Der Zwischenraum ist ausgegossen mit Tuschegelatine, die durch Zusatz von etwas Diaminblau möglichst neutral grau gemacht ist. Der keilförmige Zwi-

schenraum, der mit Tusche gefüllt ist, hat demnach überall eine andere Dicke und verläuft von der Anfangsdicke bis 0. Wird dieser Graukeil nun auf einem Schlitten montiert, so kann er als bequem regulierbarer Schwächer dienen. Die tatsächlich herstellbaren Graukeile sind weder grau noch keilförmig, d.h. sie bedürfen einer zweidimensionalen Eichung; eine solche Eichung wäre allein schon ein ziemliches Stück Arbeit, wenn nicht der Verlauf beider Richtungen doch annähernd linear wäre. Es werden auch Graukeile für das Ultraviolett hergestellt, welche durch kathodisches Aufstäuben von Platin auf Quarzplatten hergestellt werden. Endlich gibt es noch ringförmige Graukeile nach Goldberg. Sie werden nicht auf einem Schlitten montiert, sondern durch Drehung bedient. Man stellt sie derart her, dass man aus Fensterglas einen Ring schneidet, denselben dann an einer Stelle durch einen Quer-Schnitt aufschneidet und das eine Ende gegen das andere Ende ein wenig verbiegt. Der hiebei aufspringende ringförmige Keilzwischenraum wird wieder mit grauer Gelatine ausgegossen.

5.) Ein weiteres Schwächungsprinzip ist die Lichtwegverlängerung. Da die Lichtintensität mit zunehmendem Weg quadratisch abnimmt, hat man hierin ein einfaches Mittel der Schwächung. Man kann das Prinzip in verschiedener Weise anwenden. Die Anwendungsweise von Schäfer besteht beispielsweise darin, dass er zwei Lichtquellen verwendet, welche aus zwei möglichst gleichen Funkenstrecken bestehen, die von demselben Strom hintereinander durchflossen werden. Zwischen beiden befindet sich die eigentliche Messapparatur, jedoch nicht in der Mitte, sondern so gelegt, dass die Abstände zu den einzelnen Funkenstrecken sich wie 1 : $\sqrt{10}$ verhalten. Die Lichtstärken verhalten sich dann wie 1:10. In einer neueren Konstruktion von Havemann wird dasselbe Prinzip in der Weise verwandt, dass die als Lichtquelle dienende Mattscheibe in grössere oder kleinere Entfernung vom Empfangsapparat geschoben wird.

6.) Die Weigert'sche Lösung. Ein weiteres Schwächungsprinzip besteht darin, dass man in den Vergleichsstrahl ebenfalls einen Trog stellt, der mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, jedoch mit einer Normalflüssigkeit, deren Extinktion ausgemessen und genauestens bekannt ist. Die erste derartige Normal-Lösung hat Weigert angegeben. Sie absorbiert im ganzen Sichtbaren, wenn auch recht ungleichmässig und im Grün etwas schwach. Sie besteht aus einer Mischung von gelbem Kali-

umchromat und Kupferoxydammonsulfat, also aus einer blauen und einer gelben Komponente, die sich in der Mitte überschneiden. Bei beiden ist das Beer'sche Gesetz erfüllt, d.h. mit steigender Konzentration steigt ihre Extinktionskraft proportional. Man kann sie also in verschiedenen Stärkegraden und in verschiedenen Schichtdicken anwenden. Zur Regulierung der Schichtdicke während der Messung dient das Balyrohr, das aus zwei ineinandergeschliffenen Glasrohren besteht, die durch angekittete ebene Quarzplatten abgeschlossen sind. Weitere Normal-Lösungen für das Ultraviolett wurden genauestens ausgemessen von v. Halban und zwar Lösungen von Kaliumchromat und Kaliumnitrat.

7.) Thiel'sche Graulösung. Die Weigert'sche Lösung hat zwar den Vorteil, gut reproduzierbar zu sein, weil sie aus gut definierten chemischen Substanzen zusammengesetzt ist, sie hat jedoch den Schönheitsfehler, dass ihre Extinktionskurve sehr ungleichmässig ist. Meßtechnisch bequemer wäre zweifellos eine solche, welche annähernd grau wäre, d.h. in allen Farben ungefähr gleich absorbierte. Das Ziel, eine derartige Lösung herzustellen, hat sich Thiel gesetzt, und er hat es auch erreicht durch Mischung organischer Farbstoffe. Jedoch ist die Definiertheit und Zeitkonstanz eines solchen Gemisches wieder viel geringer als die der Weigert'schen Lösung, und ich glaube deshalb nicht, dass sie sich viele Freunde erwerben wird.

8.) wäre hier noch zu nennen das eingangs schon erwähnte Grauglas, einfach eine Grauglasplatte. Sie ist einfach und unveränderlich, aber selbstverständlich eichungsbedürftig und nur annähernd grau.

9.) Das Schwarze Drahtnetz. Ein höchst einfacher Schwächer ganz anderer Art wurde von Winther angegeben. Er besteht bloss in einem Stück feinmaschigen Kupferdrahtnetzes, das durch eine Flamme gezogen und so schwarz gefärbt wird. Das schwarze Drahtnetz wirkt als Schwächer, da es Licht nur durch die feinen Maschenöffnungen durchdringen lässt. Ist der Durchlässigkeitsfaktor einmal bei einer günstigen Wellenlänge genau ausgemessen, so gilt derselbe Durchlässigkeitsfaktor natürlich für das ganze Spektrum. Man sagt, das Drahtnetz sei ideal grau. Das ist ein wichtiger Vorzug vor dem oben bezeichneten Grauglas und vor der Thiel'schen Graulösung.

10.) Die Lösung der zu untersuchenden Substanz selbst. Endlich kann man in den Vergleichsstrahl statt der Weigert'schen Lösung oder der Grau-

lösung eine bekannte Lösung der zu untersuchenden Substanz selbst einfüllen, wenn diese definiert ist. Man kann sie in einen Trog oder in ein Balyrohr einfüllen, also die Schichtdicke unveränderlich oder veränderlich gestalten. Einzig und allein dieses Schächungsprinzip bringt Vorteile für die Messgenauigkeit und für die Vereinfachung der Messung, welche die anderen nicht besitzen. Es wird deshalb herausgenommen unter den Namen „Kolorimetrie". Kortüm hat sich vor 2 Jahren gegen eine Verwässerung des Kolorimetriebegriffes unter dem Namen „Absolut-Kolorimetrie" gewandt, die Thiel verursachte, indem er die Messung gegen seine Graulösung „Absolut-Kolorimetrie" nannte. Kortüm erklärt eine "Absolutkolorimetrie" für eine contradictio in adjecto.

Damit scheinen sämtliche Möglichkeiten, die man für die Lichtschwächung in Betracht ziehen könnte, tatsächlich vorgeschlagen und tatsächlich auch angewandt worden zu sein.

Bei der Betrachtung dieser Schwächertypen haben sich bestimmte Vorzüge ergeben, welche den einzelnen Schwächern eigen. Wir wollen sie einmal nach diesen Vorzügen zusammenstellen:

1.) Nicht eichungsbedürftig sind:
Der Vierordt'sche Doppelspalt,
das Nicol'sche Prisma,
der rotierende Sektor,
die Lichtwegverlängerung.

2.) Ideal grau sind:
Der Vierordt'sche Doppelspalt,
das Nicol'sche Prisma,
der rotierende Sektor,
die Lichtwegverlängerung,
das Winther'sche Drahtnetz.

3.) Während der Messung veränderbar sind:
Der Vierordt'sche Doppelspalt,
das Nicol'sche Prisma,
der rotierende Sektor,
der Graukeil,
die Lichtwegverlängerung,
die Weigert'sche Lösung,
die Thiel'sche Graulösung } im Balyrohr
Die Lösung der zu untersuchenden Substanz selbst. }

Damit haben wir die Schwächertypen betrachtet. Der Schwächer ist also, wie schon betont, das Herzstück der Extinktionsapparatur und die Schwächer sind es vor allem, die die einzelnen Apparatetypen charakterisieren. Nach den Schwächern haben wir also 10 Typen.

Nun kommt aber etwas anderes hinzu, das diese Möglichkeiten noch verdoppelt. Das Ganze läuft auf einen Vergleich zweier Strahlen hinaus, ein Objekt- und ein Vergleichsstrahl müssen miteinander verglichen werden. Der Objektstrahl verdankt seine Schwächung dem Trog mit der Objektsubstanz. Der Vergleichsstrahl verdankt seine Schwächung dem Schwächer. Beide Strahlen müssen schliesslich gleich stark sein und zur Vergleichung gebracht werden. Die Messung dieser beiden Strahlen können wir aber nun auf zweifache Art vornehmen, nämlich entweder räumlich nebeneinander oder zeitlich hintereinander. "Räumlich nebeneinander" heisst, wir lassen sie gleichzeitig in zwei parallel nebeneinanderliegenden Bahnen laufen wie eingangs beschrieben. "Zeitlich nacheinander" heisst, wir lassen sie zeitlich nacheinander in derselben Bahn laufen; in dieser Bahn nehmen wir aber bei der zweiten Messung die Lösung heraus und bringen an ihre Stelle den Schwächer.

Wir haben also die beiden wichtigen Konstruktionsprinzipien "räumlich nebeneinander" und "zeitlich nacheinander". Der terminus technicus für die entsprechenden Apparaturen lautet in Jena, der Hochburg des Spektrographenbaus, "mit geteiltem Strahlengang" und "mit ungeteiltem Strahlengang", und ich muss Sie bitten, sich diese beiden Ausdrücke zu merken, da Ihnen das folgende sonst nicht verständlich sein wird. Es tritt also hier eine Verdopplung aller Möglichkeiten ein. Verdopplung ist allerdings zu viel gesagt, denn für das Auge gilt sie nicht, nur für die Platte und Zelle. Die Platte und die Zelle können sich gewissermassen die erste Lichtstärke merken. Nicht so das Auge. Das Auge kann sich die erste Lichtstärke nicht merken. Für das Auge fällt deshalb die Verdopplung fort.

Damit jedoch noch nicht genug, kommt noch eine weitere Vervielfachung, und zwar Verdreifachung der Möglichkeiten hinzu, das Vergleichsprinzip. Was damit gemeint ist, wird aus folgendem hervorgehen.

Das Auge, die Platte und die Zelle können bei Lichtstrahlen nur Gleichheit feststellen, nicht aber bei Ungleichheit das Stärkeverhältnis angeben. Sie sind also darauf angewiesen, dass die bei-

den Lichtstrahlen mit gleicher Stärke annommen. (Für die Zelle ist dieser Satz eigentlich nicht richtig; die Zelle kann auch ungleiche Lichtstärken vergleichen. Trotzdem wird sie meistens in den apparativen Konstruktionen so behandelt, als ob sie, wie das Auge und die Platte, nur Gleichheit feststellen könnte).

Es erhebt sich also nun die Frage, wie können wir Gleichheit herstellen? Sie erscheint ja zum allergrössten Teil schon beantwortet durch die Tatsache, dass wir bei der Betrachtung der Schwächer so grossen Wert auf die Eigenschaft gelegt haben, während der Messung veränderbar zu sein. Wir haben ja sogar alle Schwächer, die diese Eigenschaft besitzen, besonders hervorgehoben. Die Möglichkeit der Angleichung besteht bei diesen also ohne weiteres. Wir brauchen ja nur während der Messung den Schwächer so lange zu verändern, bis eben Gleichheit herrscht. Trotzdem existieren und werden überall gebraucht auch andere Schwächer, welche sozusagen einen unveränderlichen Block darstellen, wie etwa das Winther'sche Drahtnetz. Es bestehen nämlich zwei weitere sehr einfache Möglichkeiten der Angleichung. Wir können die Angleichung zunächst auch in die Objektlösung legen; wir brauchen diese ja nur in ein Rohr zu schütten und schon haben wir die Möglichkeit, diese Schichtdicke während der Messung zu verändern. Und noch eine dritte Möglichkeit haben wir; wir können die Angleichung schliesslich auch in die Wellenlänge legen, d.h. wir können sowohl die Objektlösung in einen unveränderlichen Trog schütten als auch einen unveränderlichen Schwächer verwenden und trotzdem Angleichung erzielen, wenn wir nämlich die Wellenlänge des Lichtes verändern, bis sie gerade passt, d.h. bis gerade für diese Wellenlänge Gleichheit herrscht. Bei dem Auge und der Zelle geschieht dies dadurch, dass man einen Monochromator vorschaltet, der durch Drehung nacheinander sämtliche Lichtwellenlängen liefert. Bei der Platte wird es etwas anders gemacht. Man entwirft ganz einfach das gesamte Spektrum in zwei Zeilen (Objekt- und Vergleichszeile), die aneinander grenzen und sucht danach auf der entwickelten Platte unter einem Mikroskop die Gleichheitsstellen heraus.

Das ist das, was v. Halban das eigentliche "Spektrographenprinzip" nennt. Zu einem vorgegebenen Schwächungsverhältnis wird also die dazu passende Lichtwellenlänge gesucht oder, wie er es ausdrückt, zu einer vorgegebenen Ordinate wird die Abszisse gesucht.

Um es also nochmals zu sagen: Wir können die Angleichung in dreifacher Weise herbeiführen. Wir können sie in den Schwächer

KODAK SAFETY FILM

legen, wir können sie in die Objektlösung legen und wir können sie auch in die Wellenlänge legen.

Damit haben wir also jetzt auch noch eine dreifache Vielfalt der Angleichung. Wir wollen einmal tabellenmässig zusammenstellen, wie sich diese Möglichkeiten multiplizieren. Zunächst haben wir drei Empfänger, Auge, Platte und Zelle. Diese multiplizieren sich mit den drei Angleichungsarten und wir haben also jetzt 9 Möglichkeiten. Diese 9 Möglichkeiten treten nun auch noch zweimal auf, je nachdem wir geteilten oder ungeteilten Strahlengang verwenden. Das gibt 18 Möglichkeiten. Von diesen fallen aber wieder 3 weg, da die Verdoppelung für das Auge nicht gilt; wir haben also 15 Grundmöglichkeiten (Fig.2). Diese 15 Grundmöglichkeiten fächern sich aber noch 10fach auf, wenn wir die 10 Schwächertypen einzeln rechnen, dann nochmals 7fach je nach der verwendeten Lichtquelle und dann noch einmal 4fach nach der Lichtzerlegung, also je nachdem wir dazu ein Prisma, ein Gitter, ein Filter oder garnichts nehmen, letzteres nämlich, wenn wir schon monochromatisches Licht haben. Das gibt theoretisch eine sehr vielfache Auffächerung der 15 Grundmöglichkeiten und Sie sehen also, es gibt eine sehr grosse Anzahl von Konstruktionsmöglichkeiten, die sich aus den besprochenen Elementen wie aus ebensovielen Bausteinen zusammensetzen lassen. Diese Konstruktionen sind natürlich nicht alle ausgeführt und ich werde im folgenden blöss einige der wichtigsten besprechen. Sie werden aber sehen, dass man sie alle leicht charakterisieren und auseinanderhalten kann, wenn man blöss vier Grundelemente angibt: Empfänger, Schwächer, Strahlengang und Angleichung.

Um das zu beigen, wollen wir gleich einmal die ganz im Anfang erwähnte primitivste Anordnung nach diesen vier Punkten klassifizieren. Empfänger ist das Auge, Schwächer ist das Grauglas, Strahlengang geteilt und Angleichung -ja, Angleichung ist überhaupt keine da, wir haben uns die Sache etwas unerlaubt leicht gemacht, indem wir annahmen, die absorbierende Kraft des Reagens sei zufällig gleich der des Grasglases. Doch können wir uns in diesem Punkte ganz leicht korrigieren, indem wir nachträglich annehmen, die Lösung befinde sich in einem Kalrohr, so dass man also ihre Schichtdicke während der Messung ändern kann, bis sie passt. Das vierte Stück, die Angleichung, hiesse dann also "Veränderung der Objektlösung während der Messung."

Diese primitive Konstruktion gestattete uns also, den Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge des Natriumlichts zu ermitteln. Der Extinktionskoeffizient wird aus der Schichtdicke, der

Konzentration und dem Schwächungsverhältnis (hier 1/10) ermittelt mit Hilfe einer Formel, die zunächst ausser Betracht bleiben kann +); nur soviel sei gesagt, dass, wenn die Schichtdicke 1 (cem) ist, die Konzentration 1 (Mol pro Liter) und das Schwächungsverhältnis 1/10, der molare Extinktionskoeffizient dann = 1 ist.
Wir wollen annehmen, wir hätten so den Extinktionskoeffizienten der gelösten Substanz für Natriumlicht zu 1 gefunden. Wir wechseln nun das Natriumlicht gegen Thalliumlicht (grün, 535 mμ) aus und erhalten (angenommen) den Wert für 535 mμ zu 1,5. Dann wählen wir noch Indiumlicht und erhalten für 451 mμ den Wert 3. Endlich noch Lithiumlicht (671 mμ), für das wir den Wert 0,5 erhalten sollen.

Nun legen wir uns ein Diagramm an mit der Wellenlänge als Abszisse (Fig.3) und tragen die vier gewonnenen Werte ein. Die vier Punkte verbinden wir von Hand zu einer Kurve und erhalten so die erste, etwas primitive Extinktionskurve, genau bezeichnet "Kurve des molaren Extinktionskoeffizienten."

Die geschilderte Art, nämlich Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten aus Schichtdicke, Konzentration und Schwächungsverhältnis und Eintragen der Werte in ein Diagramm nach der Wellenlänge, gilt für die Auswertung bei allen folgenden Apparaturen; auf diese Art werden die Extinktionskurven angelegt.

+) sie lautet: ist das Schwächungsverhältnis S, die Schichtdicke d und die Konzentration c, so ist der molare Extinktionskoeffizient

$$k = \frac{-\log S}{c \cdot d}$$

Wählt man das Schwächungsverhältnis 1/10 und die Konzentration 1 (= molar) so wird

$$k = \frac{1}{d}$$

Der Extinktionskoeffizient ist gleich dem reziproken Wert der Schichtdicke einer molaren Lösung, die auf 1/10 schwächt.

Beispiel: Eine Substanz hat den Extinktionskoeffizienten 1 für Gelb, wenn sie in molarer Lösung bei der Schichtdicke 1 cm gelbes Licht auf 1/10 schwächt, den Extinktionskoeffizienten 5 für Blau, wenn sie bei der Schichtdicke 1/5 cm blaues Licht auf 1/10 schwächt, den Extinktionskoeffizienten 10 für 366 mμ, wenn sie bei der Schichtdicke 1 mm Licht der Analysenquarzlampe auf 1/10 schwächt.

Und nun möchte ich fortfahren mit der Beschreibung der wichtigsten üblichen Konstruktionen. Ich beginne mit der ältesten, der Kreis-Kerbens. Er ist sehr ähnlich der eben noch besprochenen prismatischen Anordnung. Nur das Grangles ist durch einen besseren Schwächer ersetzt, durch ein Nicol'schen Prisma, das während der Messung veränderbar ist. Dafür brauchen wir jetzt die Objektlösung nicht mehr in ein Kalgrohr zu schatten, wir können einen unveränderlichen Trog nehmen, denn zwei Angleichungen brauchen wir nicht zu haben. Und die monochromatischen Flammen werden ersetzt durch eine weisse Lichtquelle mit einem Monochromator, der durch Drehung nacheinander alle Wellenlängen ausblenden gestattet. Die vier Stücke sind also jetzt: Empfänger ist das Auge, Schwächer das Nicol'sche Prisma, Strahlengang geteilt, Angleichung: Veränderung des Schwächers während der Messung.

Als nächsten betrachten wir die erste Einzellenkspektrum von v. Halban und Geigel. Bei dieser wurde die Quarzlampe als konstant brennende UV-Quelle betrachtet, was sie eigentlich nicht ist, wie noch später dargelegt werden wird; sie wurde zu diesem Zweck erst längere Zeit einbrennen gelassen, wobei sich ihre Konstanz erheblich besser. Es war also eine Methode mit ungeteiltem Strahlengang. Empfänger ist die Zelle, Schwächer ein Sektor, Angleichungsprinzip ist Veränderung des Schwächers bis zur Gleichheit. Also mit Worten: Es wurde zeitlich nacheinander der Objekt- und der Vergleichsstrahl auf die Zelle fallen gelassen. Im Objektstrahl war der Trog, im Vergleichsstrahl der rotierende Sektor, der so lange geändert wurde, bis er die gleiche Schwächung gab wie der Trog.

Das macht man zuerst mit einer Linie des Quecksilberspektrums, die man durch den Monochromator ausblendet hat, dann mit einer anderen usw., bis man das ganze Quecksilberspektrum durch hat. Die so gewonnenen Punkte lassen sich zu einer Extinktionskurve verbinden.

Als drittes nehmen wir den gewöhnlichen Quarzspektrographen für das UV. Empfänger ist die Platte. Als Schwächer dient ein schwarzes Drahtnetz. Der Strahlengang ist geteilt. Die Angleichung erfolgt durch Variation der Wellenlänge, also nach dem „Spektrographenprinzip". Vom Objektstrahl sowohl wie vom Vergleichsstrahl wird ein ganzes Spektrum aller Wellenlängen gleichzeitig und aneinandergrenzend auf die Platte geworfen, hernach wird auf der entwickelten Platte unter dem Mikroskop eine Wellenlänge gesucht, bei der beide Strahlen gleichmässig geschwächt sind. Für diese Wellenlänge leistet nun der

Trog beispielsweise die Schwächung auf 1/10, wenn der schwarze Drahtnetz die Durchlässigkeit 1/10 hat.

Die ganze Apparatur sieht folgendermassen aus. (Fig.4): Als Lichtquelle dient eine Eisen- oder Wolframfunkenstrecke. Diese steht im Fokus einer Quarzlinse; von der Quarzlinse weg geht nun ein paralleles Lichtbündel. In diesem Lichtbündel liegen nebeneinander der Trog und der Schwächer. Die beiden herauskommenden geschwächten Strahlen werden durch ein Küfner'sches Prisma aneinandergrenzend gemacht und passieren dann den Spalt und zwar so, dass sie auch im Spalt aneinanderstossen, also dessen obere und untere Hälfte einnehmen. Dann kommt das Quarzprisma, das den Spaltstrahl zu zwei breiten Spektrumszeilen auseinandersieht, die aneinanderstossen und sich so auf der Platte abbilden. Später wird die Platte entwickelt und kommt unter das Mikroskop. Eine Wellenlängenskala ist mitphotographiert, und wenn man nun das Zeilenpaar entlanggeht und eine Stelle gleicher Schwärzung gefunden hat, kann man gleich die dazugehörige Wellenlänge ablesen. Für diese Wellenlänge herrscht also Schwächung auf 1/10. Man spektrographiert die Lösung mit abnehmender Schichtdicke durch und zwar von 100 mm bis zu 1 mm, also zwei Zehnerpotenzen umfassend. Es gibt hiezu fertige Küvettensätze von Schotte, genau geschliffen mit logarithmischer Abnahme, und zwar einen siebenteiligen und einen einundzwanzigteiligen. Die Küvetten bestehen aus Röhren mit Abschlussplatten aus Quarz; sie werden durch eine Klammer zusammengehalten und fallen bei deren Entfernung von selbst in drei Teile auseinander, was vom Standpunkt der Reinigung geradezu ideal ist - und die Reinigung ist hier ziemlich wichtig. In den Gang des Vergleichsstrahls bringt man ebenfalls eine Küvette, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist. Das geschieht, um ganz sicher zu sein, dass eine etwaige Absorption des Lösungsmittels apparativ eliminiert wird.

Für die Wahl der Konzentration gibt es eine einfache Faustregel. Sie lautet: bei aromatischen Körpern im langwelligen UV 1:10000, bei aromatischen Kohlenwasserstoffen 1:1000, bei Farbstoffen im Sichtbaren 1:100. Sie erlaubt stets schon auf Anhieb der optimalen Konzentration mindestens sehr nahe zu kommen und sie illustriert andererseits die Tatsache sehr deutlich, dass die aromatischen Körper alle im UV sehr tieffarbig sind.

Man macht also seine 7 oder 21 Aufnahmen, wobei man jedesmal die Platte ein Stück weiter dreht. Schliesslich wird die Platte

entwickelt und bietet dann den bekannten Anblick. Man sieht darauf Zeilenpaare, die aus unzähligen Linien bestehen. Diese Linien kommen von der Lichtquelle (Eisen- oder Wolframfunken) her und haben natürlich mit der spektrographierten Objektsubstanz nicht das mindeste zu tun, was man sich zuerst einmal eingrägen muss. Der Anfänger braucht meist auch einige Zeit, bis er begreift, dass man eine Platte auf vier verschiedene Arten gegen das Licht halten kann, von denen drei falsch sind. Ausserdem dauert es ein Weilchen, bis er der Platte sofort ansieht, was oben und unten, was kurz- und langwellig und was Glas-und Schichtseite ist. Wenn man sich dap aber alles einmal klargemacht hat, ist es nicht mehr schwer, sich auf der Platte zu orientieren.

Dann kommt das Auswerten der Platte, das darin besteht, dass unter einem Spezialmikroskop die Stellen gleicher Schwärzung ausgesucht werden. Man hat leuter Zeilenpaare, von denen eine Zeile ihre Schwächung der Objektlösung verdankt, die andere dem Schwächer. Die Aufgabe ist nun, mit dem Gesichtsfeld die Zeile entlang zu streichen und die Stelle, d.h. die Wellenlänge aufzusuchen, wo gleiche Schwärzung herrscht. So einfach sich das anhört, so entmutigend ist es für den Anfänger, doch lernt man die Sache schnell. Das Spezialmikroskop hat zu diesem Zweck einen Kreuzschlittentisch, auf dem die Platte bequem in zwei zu einander senkrechten Richtungen verschoben werden kann. Die so gefundenen Gleichheitspunkte werden samt ihrer Wellenlänge notiert, dann in ein Diagramm eingetragen und schliesslich von Hand eine Kurve durch sie gelegt.

Um nochmals den Gang der Handlung zu rekapitulieren: angenommen, wir hätten eine aromatische Substanz zu messen, sagen wir etwa Diphenylenoxyd. Wir machen uns eine Lösung in Alkohol 1:10000 und füllen damit sämtliche 21 Küvetten des Satzes. Dann hängen wir diese nacheinander ein und machen von jeder eine Aufnahme unter Mitverwendung eines Schwächers 1:10 (schwarzes Drahtnetz). Alle 21 Aufnahmen kommen auf dieselbe Platte in einer Serie. Schliesslich wird entwickelt, die Gleichheitspunkte ausgesucht und notiert und das Diagramm gezeichnet.

Wir haben bisher nur von einer Art Diagramm gesprochen, von der „Kurve des molaren Extinktionskoeffizienten". Es ist aber noch eine zweite Art Diagramm üblich - neuerdings sogar bevorzugt -, die „typische Farbkurve". Sie enthält nicht den Extinktionskoeffi-

zienten, sondern seinen Logarithmus. Also log K, nach der Wellenlänge aufgetragen. Sie bietet gewisse Vorteile. Aber wie stets in solchem Falle steht diesen Vorteilen der Nachteil gegenüber, dass man eben schon zwischen zwei Aufzeichnungsarten zu unterscheiden hat, wobei jeder die von ihm gewählte für selbstverständlich hält - und man sich also beim Betrachten einer Kurve jedesmal erst überzeugen muss, welche gemeint ist.

Eine entwickelte Platte bietet das Bild eines von einer geschweiften Linie begrenzten dunklen Schwärzungsfeldes; der Rest ist hell. Die Begrenzungslinie wird durch die Gleichheitspunkte markiert. Diese Begrenzungslinie ist schon die gesuchte Kurve. Bildet die Küvettenserie - wie üblich - eine logarithmische Reihe (also etwa 100, 80, 64, 50 mm etc.), so wird die Begrenzungslinie direkt die "typische Farbkurve". Die Auswertung gestaltet sich also bei Anwendung eines Scheibe'schen Küvettensatzes besonders einfach.

Nun haben wir noch ausser Acht gelassen die Art des Prismas oder der sonstigen Lichtzerlegungsvorrichtung. Wählen wir z.B. statt des Quarzprismas ein Gitter, so kommen wir zum Gitterspektrographen, der grössere Dispersion gibt, allerdings auf Kosten der Lichtstärke. Wählen wir andererseits einen Förster1ing'schen Dreiprismensatz, so kommen wir zum Ramanspektrographen, der ganz auf höchste Lichtstärke gebaut ist; er viciert allerdings auch den Trog in anderer Richtung an als der Extinktionsspektrograph, wie schon eingangs erwähnt.

Vielleicht interessieren noch einige apparative Einzelheiten des Quarzspektrographen. Das Quarzprisma besteht nicht aus einem Stück, sondern ist aus zwei Hälften symmetrisch zusammengekittet, die aus einem Rechts- und einem Linksquarz geschnitten sind. Das geschieht, um den chromatischen Einfluss der Zirkularpolarisation des Quarzes aufzuheben.

Weiter genügt es natürlich nicht, wenn bloss das Prisma aus Quarz ist, der ganze Strahlengang darf nirgends durch Glas aufgehalten werden. Aus Quarz muss also auch die Linse sein, ferner die Abschlussplatten der Küvetten und das Hüfnerprisma. Der Apparat ist auch nicht ganz so einfach, wie ich ihn gezeichnet habe. Zu scharfer Abbildung auf der Platte ist es nötig, "ein wenig Optik hereinzunehmen", wie der Physiker sich ausdrückt. Die beiden Stutzen rechts und links des Prismas sind von Rohren eingenommen, dem Kollimator-

KODAK SAFETY FILM

rohr und dem Kamerarohr. Beide tragen vorn eine Linse, das Kollimatorobjektiv und das Kameraobjektiv. Diese müssen chromatisch korrigiert sein. Um ein solches Linsensystem herzustellen, braucht man aber zwei Materialien von verschiedenen Brechungskoeffizienten; hier wählt man Quarz und Flusspat; die Objektive heißen Quarz-Fluorit-Objektive. Der farblose fehlerfreie Flusspat ist aber in der ganzen Welt eine Seltenheit geworden und droht in absehbarer Zeit ganz auszugehen.

Durchsichtigen Flusspat in Blöcken zu synthetisieren, ist noch nicht gelungen, wohl aber durchsichtiges Lithiumfluorid, so daß dieses vielleicht einmal an der Stelle des Flusspats treten kann.

Endlich wäre noch zu erwähnen, dass die Brennlinie des Spektrums keine gerade Linie ist und deshalb auch nicht völlig in die Plattenebene gebracht werden kann. Es ist eigentlich notwendig, die Platte ihr anzubiegen (um eine vertikale Krümmungsachse). Bei den älteren Konstruktionen geschah das auch wirklich; die Platte wurde sehr lang und dünn gemacht und in eine Kassette gequetscht, welche ihr eine sanfte Biegung aufnötigte. Die neueren Konstruktionen vermeiden diese Unbequemlichkeit und verwenden wieder gerade Platten.

Ich möchte den Spektrographen nicht verlassen, ohne noch einer genial erdachten kleinen Zusatzapparatur Erwähnung zu tun, deren sich die Astronomie bedient, wenn es sich um die spektrographische Durchmusterung ganzer Himmelsgebiete handelt. Sie verwendet dazu überhaupt keinen Spektrographen, sondern bloss eine gewöhnliche Kamera, die also die betreffende Himmelsgegend einfach photographiert. Vor das Objektiv wird nun eine kleine runde Glasscheibe gesetzt, die auf den ersten Blick aussieht wie eine einfache Fensterglasscheibe in Linsenfassung. Tatsächlich ist sie jedoch auf der einen Seite etwas dicker als auf der anderen, also ein wenig keilförmig, sodass sie wie ein Prisma eine geringe Dispersion verursacht. Und das hat nun zur Folge, dass sich jetzt jeder Stern nicht als Punkt abbildet, sondern zu einem kleinen Schweif auseinandergezogen wird, der das Spektrum des Sterns darstellt; die Schweife stehen alle nach derselben Richtung. Jeder Stern erscheint also gewissermasson mit seinem eigenen Spektrum etikettiert, und man hat Hunderte oder Tausende von Sternen mit einer Platte spektrographiert und alle in ihrer natürlichen Lage zueinander. Das Wesentlichste ersieht man schon aus diesem kleinen

Spektrum, und wenn ja einer besonders auffällt, kann man ihm noch mit einem Spektrographen genauer zu Leibe gehen. Dieser kleine Apparat hat erst die spektrographische Durchmusterung des ganzen Fixsternhimmels ermöglicht, die ohne ihn eine hoffnungslose Aufgabe gewesen wäre.

Schliesslich wollen wir noch das Zeiss'sche Stufenphotometer anschliessen, das zumeist als „Kolorimeter" gebraucht wird. Empfänger ist das Auge, Strahlengang geteilt, Angleichung erfolgt durch Variation der Schwächung während der Messung. Bis auf den Schwächer ist also alles wie beim König-Martens. Der Schwächer dagegen besteht aus einer verstellbaren quadratischen Blende, die den Querschnitt des Lichtweges verengt und so den Lichtstrom schwächt. Also etwas dem Vierordt'schen Doppelspalt Analoges; nur ist es hier eben nicht ein Spalt, sondern eine flächenhafte Blende. Mit einem Spalt braucht man dann nicht zu arbeiten, wenn das monochromatische Licht (wie hier) durch ein Filter geliefert wird oder auch, wenn es von einer Natrium- oder Thalliumflamme stammt. Mit Worten also: das Licht wird durch ein Filter monochromatisch gemacht und dann geteilt. Der eine Strahl passiert den Trog mit der Objektflüssigkeit, der andere wird durch die Blende geschwächt. Nach Vereinigung sieht das Auge zwei Gesichtshälften einer erleuchteten Kreisscheibe; diese zwei Hälften werden nun auf gleiche Helligkeit eingestellt, indem man am Schwächer dreht. Das Monochromatfilter kann anstatt unmittelbar nach der Lampe auch irgendwo später eingesteckt werden, z.B. auch unmittelbar vor dem Auge; tatsächlich wird es so angeordnet.

Die Blende besteht aus zwei schwarzen Rahmen, die sich diagonal einander nähern und die quadratische Durchtrittsfläche einengen. Die so freigegebene Fläche wächst bei Bedienung der Schraube, wie leicht ersichtlich, <u>quadratisch</u>, nicht linear. Und damit paßt sie sich einigermaßen der Unterschiedsempfindlichkeit des menschlichen Auges an, so daß dieses beim Drehen den Eindruck <u>gleichmäßiger</u> Angleichung der Helligkeit hat. Die eigentliche Empfindlichkeitskurve ist nach dem Weber-Fechner'schen Gesetz die Exponentialkurve; diese kann aber mit genügender Annäherung durch eine quadratische Kurve ersetzt werden. Von dieser quadratischen Anpassung an die Unterschiedsempfindlichkeit des menschlichen Auges rührt der Name „Stufenphotometer" her, der anzeigen soll, daß die Anpassung des Gradienten an die Empfindlichkeit des Auges „abgestuft" sein soll. Im übrigen

ist aber dieser Ausdruck so unpassend wie nur möglich, denn es handelt sich keineswegs um eine stufenweise Anpassung, sondern durchaus um eine kontinuierliche.

Damit haben wir einige Konstruktionen besprochen und zwar solche, die sich bequem in ein übersichtliches Schema bringen lassen. Dazu kommen jedoch nun einige Sonderkonstruktionen, zum Teil sehr wichtige, bei denen dies nicht so einfach geht und die wir nun auch noch betrachten müssen. Sie sind sämtlich Zellenmethoden und auf Fig. 2 rechts angegliedert.

Die beiden ersten können wir gleich vorwegnehmen. Sie gehen von der schon erwähnten Tatsache aus, dass die Zelle als einziger Empfangsapparat nicht darauf angewiesen ist, bloß Gleichheit festzustellen - sie kann auch verschieden starke Lichtströme vergleichen. Und damit eröffnet sich die Möglichkeit von Anordnungen, welche keinen Schwächer mehr brauchen, also sich durch den Verzicht auf den Schwächer charakterisieren. Da wir das wieder mit geteiltem und mit ungeteiltem Strahlengang ausführen können, bekommen wir so weitere zwei Möglichkeiten (Nr. 16 und 17 auf Tab. 2).

Dann kommen die beiden wichtigen Zweizellenapparaturen von Pohl und v.Halban u. Siedentopf. Bevor ich jedoch auf diese eingehe, muss ich noch etwas einschieben über die beiden Prinzipien "räumlich nebeneinander" und "zeitlich nacheinander", also mit "geteiltem" und mit "ungeteiltem Strahlengang". Welches von beiden ist besser? Die Apparaturen mit ungeteiltem Strahlengang, also "zeitlich nacheinander" sind einfacher, billiger, lichtstärker und fehlerquellenfreier; sie haben also eine Menge Vorzüge. Sie bedürfen jedoch einer im meßtechnischen Sinne konstantbrennenden Lichtquelle; es ist klar, dass diese sich nicht zwischen der ersten und zweiten Messung ändern darf. Eine solche ist im Sichtbaren leicht zu beschaffen, im UV aber im allgemeinen noch nicht.

Für UV ist man also unter allen Umständen auf die Methoden mit geteiltem Strahlengang angewiesen. Da nun die Apparaturen meist eine gewisse Universalverwendbarkeit besitzen sollen, baut man sie aber so ziemlich durchweg für geteilten Strahlengang. Bei dieser Bauart muss also der Lichtstrahl erst gespalten und die zwei Strahlen dann wieder vereinigt werden, d.h. allerdings nur soweit genähert, dass sie aneinandergrenzen. Das Spalten geht leicht, wie schon beim Quarzspektrographen erwähnt. Man bringt z.B. die punktförmige

Lichtquelle, etwa eine Funkenstrecke, einfach in den Brennpunkt einer Quarzlinse, das Licht strömt dann von dieser weg parallel. In dieses parallele Lichtbündel bringt man den Trog und den Schwächer andererseits. Die Strahlen, die diese durchsetzt haben, werden dann wieder einander genähert und aneinander grenzend gemacht durch das Hüfner'sche Prisma. (Fig. 4).

Die konstant brennende Lichtquelle ist im Sichtbaren leicht zu realisieren: man nimmt eine Nitralampe und speist sie mit einer Akkumulatorenbatterie, an der sonst nichts hängt. Im UV gibt es aber eine solche konstant brennende Lichtquelle im allgemeinen noch nicht -es sind wohl schon verschiedene Vorschläge gemacht worden, auf die ich hier nicht eingehen will - und deshalb ist es mit der weiteren Verbreitung der Apparaturen mit ungeteiltem Strahlengang, denen wohl die Zukunft gehört, noch nichts.

Die grossen Vorteile, die das Arbeiten "zeitlich hintereinander" bieten würde, sind also für das UV zunächst nicht ausnutzbar, solange man keine allgemein verwendbare konstantbrennende UV-Quelle hat und deshalb gehört das Feld hier heute noch den Apparaten mit geteiltem Strahlengang. Wenn aber eine solche konstante UV-Quelle erst einmal zugänglich werden sollte, könnten hier die einfacheren Apparate mit ungeteiltem Gang Einzug halten.

Und noch eine weitere Zwischenbemerkung muss ich noch einschalten: die Methode "mit geteiltem Strahlengang" wird bei der Zelle zur "Zweizellenmethode". Beim Auge und der Platte wird sie nicht zur"Zweiaugen-" oder "Zweiplattenmethode". Das Auge kann die beiden Strahlen nebeneinander registrieren, ebenso die Platte, nicht so die Zelle. Wenn wir in eine Zelle zwei Strahlen gleichzeitig einlaufen lassen, würden sie sich in ihrer Wirkung nur addieren, also einen grösseren Photostrom geben. Wenn wir sie auseinanderhalten wollen, müssen wir sie in zwei getrennte Zellen einlaufen lassen; die Methode "mit geteiltem Strahlengang" wird bei der Zelle zur "Zweizellenmethode".

Nun gibt es aber noch zwei Spezialkonstruktionen, die von Pohl und andererseits von Halban u. Siedentopf, welche die oben erörterte Schwierigkeit in sehr eleganter Weise umgehen, welche es also möglich machen, mit inkonstanter Lichtquelle und mit einer Zweizellenmethode trotzdem "zeitlich hintereinander" zu messen. Wie sie das fertigbringen, möchte ich nun darlegen.

00002225

Die erste Apparatur ist die von Pohl, der sogenannte "Pohl'sche Doppelmonochromator". Pohl macht von der schon erwähnten Eigenschaft der Zelle Gebrauch, daß sie nicht wie das Auge und die Platte auf Gleichheit angewiesen ist, sondern auch ungleiche Lichtstärken vergleichen kann, indem sie diesen Lichtstärken proportionale Photoströme liefert. Wenn eine solche Zelle nun von einem inkonstanten Lichtstrom getroffen wird, so ist der Elektronenstrom proportional dem Lichtstrom und nach einiger Zeit hat sich im Elektrometer eine bestimmte Menge statische Elektrizität angesammelt, die durch einen Eichstrich markiert wird. Unterbricht man nun den Lichtstrom, entlädt das Elektrometer und wiederholt den ganzen Versuch, so darf ruhig die Lichtquelle jetzt schwanken oder schwächer brennen - in dem Moment, wo der Eichstrich nochmals berührt wird, ist genau dieselbe Lichtmenge hindurchgegangen wie beim ersten Mal.

Und darauf baut nun Pohl seinen Plan. Er zweigt vom "Hauptlichtstrom" durch Reflexion an einer Prismenfläche einen "Nebenlichtstrom" ab, der zu obiger Nebenzelle führt mit dem Eichstrich am Elektrometer. In diesem Nebenlichtstrom liegt überhaupt nichts, weder Trog noch Schwächer, er führt direkt zum Elektrometer. In dem Moment, in dem in diesem Elektrometer der Faden zum zweiten Mal den Eichstrich berührt, ist aber auch im Hauptlichtstrom zum zweiten Mal dieselbe Lichtmenge durchgegangen wie das erste Mal und in diesen Hauptlichtstrom legt er nacheinander Trog und Schwächer. Auf diese Weise gewinnt er den Vorteil, im Hauptlichtstrom zeitlich nacheinander messen zu können. Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß dieser Nebenlichtstrom ein ganz unbekannter Bruchteil des Hauptlichtstromes sein kann, wichtig ist nur, dass er dem Hauptlichtstrom stets proportional ist, und das ist der Fall.

Die Anordnung sehen Sie in Fig. 5. Der Strahl kommt von der Lichtquelle L zur Prismenfläche P, dort teilt er sich. Ein Nebenlichtstrahl P Z_2 geht zur Nebenzelle Z_2 und diese speist mit ihrem Photostrom das Nebenelektrometer E_2 mit dem Eichstrich S_2. Der Hauptlichtstrom geht durch das Prisma P und durch den Trog T zur Hauptzelle Z_1, welche das Hauptelektrometer E_1 speist. Dort geht der Faden zu einer anderen Marke.

Das zweite Mal belichtet man solange, bis wieder der Nebenphotostrom die Marke S_2 zum zweiten Mal erreicht und stoppt dann ab. Im Hauptlichtstrom wurde inzwischen der Trog mit dem gleichstarken

Schwächer vertauscht; es muß jetzt dieselbe Marke in E_1 erreicht worden sein wie das erste Mal, wenn der Schwächer eben gerade den Trog ersetzen kann.

Man kann auch "kolorimetrieren", also Trog statt durch einen Graukeil durch eine bekannte Lösung der Objektsubstanz ersetzen (Dr.Krüger). Man titriert von dieser solange in den Trog hinein, bis der Trog dieselbe Schwächungskraft entwickelt wie das erste Mal. Und man kann schliesslich auch eine schwächerlose Messmethode bevorzugen, analog den Möglichkeiten 16 und 17 (Fig.2).

Das ist also das Prinzip des "Doppelmonochromators" von Pohl, aufgebaut auf der Tatsache, dass sich gleiche Lichtintegrale in gleichen Elektrizitätsintegralen ausdrücken.

Die Zweizellenmethode von v.Halban und Siedentopf macht die Sache anders, sie baut auf einer weiteren Eigenschaft der Zelle auf, die ich bisher noch nicht erwähnt habe.

Bei der Zelle kann man nämlich den Photostrom, statt ihn zu messen, auch kompensieren.

Im allgemeinen gibt man den Alkalimetallbelegen von Zellen eine negative Vorspannung; je größer diese ist, desto leichter treten die Elektronen aus. Man kann ihnen jedoch auch eine positive Gegenvorspannung geben und den Elektronenaustritt ganz verhindern; das heisst man kompensieren.

Bei inkonstant brennender Lichtquelle geht das gut allerdings bloß bei Zweizellenmethoden, nämlich indem man die Zellen gegeneinandergeschaltet und sich gegenseitig kompensieren läßt. Der Photostrom der einen hebt dann gerade den der anderen auf und das gemeinsame Elektrometer, dem beide zuströmen, bleibt in Nullstellung; die Schaltung wirkt als Nullschaltung und zwar unbeweglich, auch wenn die Lichtstärke schwankt. Aber sie bleibt auf Null nur stehen, wenn sich im Hauptlichtstrahl, in dem die Objektlösung liegt, nichts ändert. Man kann also den Objekttrog nun herausnehmen und durch einen Graukeil ersetzen, den man ändert, bis er den Trog genau ersetzt. Wir messen also hier zeitlich nacheinander -wie bei ungeteiltem Strahlengang-, obwohl wir eine Zweizellenmethode benutzen und natürlich zwei Strahlengänge haben. Allerdings spielt der Nebenstrahlengang nicht dieselbe Rolle wie bei den bisher betrachteten Konstruktionen. Denn erstens einmal liegt kein Schieber drin. Zweitens muß er durchaus nicht von der Abzweigung ab gleiche Lichtstärke besitzen wie der Hauptstrahlengang; er kann beliebig

00002227

schwächer sein und wird deshalb durch teilweise Reflexion an einer schräg in den Strahlengang gestellten Quarzplatte erzeugt. Wesentlich ist nur, daß er den Schwankungen des Hauptstrahlenganges proportional ist . Wir haben hier also den merkwürdigen Fall, daß wir die Meßart "zeitlich nacheinander" ausführen (nämlich zeitlich nacheinander im selben Strahlengang Objekt und Schwächer vergleichen) und doch eine Zweizellenmethode benutzen. Genau genommen haben wir sogar 4 Strahlengänge, nämlich zeitlich nacheinander zweimal je zwei. Das ist also die Zweizellenmethode von F.Halban u. Siedentopf.

Den Strahlengang sehen Sie in Fig.6 wiedergegeben. Das Licht passiert zuerst den Monochromator M, in dem es einfarbig gemacht wird. Dann wird es an der schräg gestellten Quarzplatte P geteilt; der Hauptstrahl geht gerade weiter zur Hauptlichtzelle Z_1, der durch Reflexion abgezweigte Nebenlichtstrahl geht zur Nebenlichtzelle Z_2. Diese beiden Zellen sind nun gegeneinandergeschaltet. Der positive Strom der einen und der negative der anderen fließen beide zum selben Elektrometer E, das sie auf Null lassen. Dieser Gleichgewichtszustand hat Bestand nur solange, als sich im Hauptlichtstrahl P Z_1 nichts ändert, m.a.W., wenn der Schwächer den Trog gerade ersetzt.

Der Unterschied zwischen der Pohl'schen und der Halban'schen Zweizellenapparatur ist im Grunde nicht ganz so groß, wie es im ersten Augenblick scheint. Bei Pohl werden die beiden Zellen selbständig und gleichartig geschaltet und auf zwei getrennte Elektrometer geführt, bei Halban werden sie gegeneinander geschaltet und führen zum selben Elektrometer, das sie in Ruhe lassen. In beiden Fällen aber ändert sich an dem bestehenden Zustand dann nichts, wenn sich im Hauptlichtweg nichts ändert, m.a.W., wenn der Schwächer den Trog gerade ersetzt.

Die genauesten Konstruktionen überhaupt dürften die letzten aus der Halban'schen Schule hervorgegangenen sein, also die Konstruktionen mit Eisenbrand und Kortüm. Im Optimum - Blau mit Kaliumzelle - wurde eine Genauigkeit von 2 % erreicht, so daß die Ungenauigkeit also bei einer Kurve erst durch die Dicke eines feinen Bleistiftstriches wiedergegeben wird.

Damit haben wir die wichtigsten Methoden alle durchgesprochen. Nun käme eigentlich etwas über die Ableitung der Gesetze

und Formeln. Ich glaube mir das aber um so eher schenken zu können, als diese zum Verständnis des folgenden keineswegs notwendig sind und gehe daher gleich über zum letzten Abschnitt, den Anwendungen der Extinktionsspektrographie im langwelligen UV und im Sichtbaren.

Über die Anwendungen des UV, besonders des kurzwelligen, zu Konstitutionserforschungen haben Sie ja vor einiger Zeit von Herrn Dr. Eckhardt gehört*). Im Sichtbaren werden die Absorptionsgebiete im allgemeinen breiter und weniger leicht deutbar.

Wenn wir über das Sichtbare ins Ultrarot vordringen, löst sich die Sache allmählich in nichts auf, die Banden kommen schliesslich ganz vereinzelt und die Konstitutionsermittlung findet wieder in anderem Sinne ein reiches Feld. Wir sind im Gebiete der Ultrarotspektrographie resp. Ramanspektrographie, welche nur eine spezielle Ausführungsform der Ultrarotspektrographie ist. Die theoretischen Ergebnisse sind sehr reich, reicher noch als im kurzwelligen Violett, und wir bekommen ganz ausserordentlich interessante Aufschlüsse über Einzelheiten des Molekülbaues, vor allem Kernabstand, Bindungskräfte und Valenzwinkel. Um ein Beispiel zu nennen: Bei Methylenjodid erfahren wir genau, wie gross der Kernabstand zwischen den C- und J-Atomen ist, mit welcher Kraft und Schwingungszahl die Atome um diesen Kernabstand als Ruhelage oszillieren und wie gross der Winkel ist, den die Valenzrichtungen C - J unter sich bilden. Derartige Erfolge bescherte uns also die Erforschung im Ultrarot.

Um wieder auf das Sichtbare und das langwellige UV zurückzukommen: Aufgaben, die man in diesem Gebiet noch lösen kann, sind Indentitätsbeweis, Entscheidung der Klassenzugehörigkeit, Mengenverhältnis zweier Formen, insbesondere Lage eines Keto-enolgleichgewichts oder sonstigen Gleichgewichts. In der physikalischen Chemie wurde der Effekt ausgiebig herangezogen zum Verfolgen des Fortschreitens von Reaktionen bei kinetischen Untersuchungen. Weiter wären zu nennen die umfangreichen Arbeiten von Hantzsch und Schäfer über den optischen Effekt der Salzbildung aus Säuren einerseits (also Ionisierung) und der Veresterung der Säuren andererseits, ferner der Mechanismus des Umschlags von Indikatoren. Ich

*) Laboratoriumsbericht Nr. 827/201 Me. Vergleiche auch Dimroth, Z. angew. Chem. 1939.

möchte hierzu im folgenden einige Beispiele geben:

Zur Identitätsbestimmung wurde das UV-Absorptionsspektrum herangezogen in ausgedehnten Arbeiten von Fischer und Treibs über Blutfarbstoffe und ihre Abbauprodukte; besonders angenehm ist hierbei natürlich, dass man den Stoff nicht isoliert zu haben braucht, sein Molekulargewicht nicht zu wissen braucht, ja, ihn nicht einmal näher zu kennen braucht, alles Vorteile, die eben die Kolorimetrie im Quantitativen geniesst. Für die Entscheidung der Klassenzugehörigkeit möchte ich das Beispiel der Cyanwasserstoffsäure nennen, für welche von Reichel 1931 die Nitrilformel aus dem UV-Spektrum festgestellt wurde.

Ganz allgemein: ist man bei einer Substanz im Zweifel über die Formel resp. die Formel des weit überwiegenden Bestandteiles, so kann man durch Vergleich mit den Methylderivaten, welche ja nicht mehr tautomer sind, die Entscheidung herbeiführen. Hier lautet die Frage also, ist die Cyanwasserstoffsäure das Endglied der Nitrilreihe oder der Isonitrilreihe? Die optische Bestimmung steht im besten Einklang mit dem Resultat aus anderen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden, insbesondere dem Ramaneffekt.

Ein weiteres Beispiel aus der Farbstoffchemie ist das folgende: In Leverkusen hatte sich einmal auf Grund von Arbeiten über Naphthol-A-S-Farbstoffe die Meinung resp. Arbeitshypothese herausgebildet, der 2.3-Oxynaphthoesäure komme Amphichinonstruktur zu. Die Gründe für diese Meinung würden hier zu weit führen. Ich wurde jedenfalls beauftragt, zu untersuchen, ob sich im Absorptionsspektrum der 2.3-Oxy-Naphthoesäure Anhaltspunkte finden lassen, die diese Ansicht stützen. Das Resultat war jedoch völlig negativ. Die 2.3-Oxynaphthoesäure fällt durchaus nicht aus der Reihe der übrigen Oxynaphthoesäuren heraus, während ein Amphinaphthochinon -es handelte sich um 1.5-Dichlor-Amphinaphthochinon- ein völlig verschiedenes Spektrum hat. Die 2.3-Oxynaphthoesäure ist zwar zum Erstaunen aller Organiker auch im reinsten Zustande zitronengelb -als einzige unter allen ihren Isomeren- wie ich nochmals ausdrücklich feststellen konnte.+) Sie unterscheidet sich von den übrigen Oxynaphtho-

+) Die Säure gibt ein Acetylderivat, das so farblos ist wie Aspirin, von dem es ja ein Ringhomologes ist. Dieses Acetylderivat löst sich völlig farblos in Chlorbenzol und lässt sich daraus farblos umkristallisieren. Beim Verseifen liefert es eine zitronengelbe Säure zurück.

esäuren jedoch nur dadurch, dass ihre Absorptionskurve ein klein wenig über die Sichtbarkeitsgrenze ins Blaue herübergreift, wodurch eben die gelbe Farbe hervorgerufen wird. Der Typus des Amphinaphthochinons ist aber völlig anders.

Einen weiteren Raum in den Anwendungsgebieten nehmen aber vor allem die Fälle ein, in denen ganz einfach die UV-Absorption als solche interessiert. So z.B. die Messung der Extinktionskraft im UV für die Entwicklung von Lichtschutzmitteln oder für die Entwicklung von Umhüllungsfolien für Lebensmittel und Pharmazeutika, besonders für trop enfeste Packungen, ferner für Schweißbrillen, wo die Anforderungen besonders hoch sind, da ja die Eisenlichtbögen tatsächlich ungeheuer reich an UV sind, endlich für Sonnenbrandsalben. Bei der Entwicklung der Sonnenbrandsalben durch Dr. Merkel in Elberfeld wurden bestimmte Stoffe ausgewählt, welche das UV bis zu einer bestimmten Grenze absorbieren. Es wurden so Sonnenbrandsalben entwickelt, welche unter Umständen es auch gestatten, das ganze UV wegzunehmen. Es ist dies die Merke Delial H, welche für das Hochgebirge bestimmt ist. Sie nimmt das UV so vollständig weg, dass auch jede Bräunung unterbleibt. Das ist nun allerdings nicht der Zweck der Sonnenbrandsalbe, die Leute wollen ja braun werden. Der Grundgedanke, den damals alle für selbstverständlich hielten - auch ich hielt ihn für selbstverständlich - war nun der, dass man einfach eine passende Grenze der Wellenlänge auszuwählen hatte, bis zu welcher die Salbe absorbieren soll. Man dachte sich also: bis zu dieser Grenze wirken die Sonnenstrahlen bräunend, darüber verbrennend. Dem ist aber nicht so, wie durch eine Untersuchung von medizinischer Seite festgestellt wurde. Es wurde hiebei so vorgegangen, dass das Sonnenspektrum auf den Unterarm von Versuchspersonen fallen gelassen wurde, welche von verschiedenem Hauttypus waren (blond, brünett, auch ein Neger war darunter). Das Versuchsergebnis stand nun zu obiger Grundannahme völlig im Widerspruch. Es zeigte sich, dass es überhaupt keine Bräunung ohne vorherige Verbrennung gibt oder wie die Mediziner das ausdrücken, „keine Pigmentbildung ohne vorhergehendes Erythem", mit anderen Worten: Strahlen, die nicht gleichzeitig die Fähigkeit haben, zu verbrennen, wirken auch nicht bräunend. Die obige Grundannahme war also unrichtig und die Wirkung

einer Sonnenbrandsalbe besteht also mehr darin, einen passenden Mittelweg zu finden und ausserdem von vornherein heilend zu wirken. Nun gilt obiger Satz, den die Mediziner gefunden haben, wie man aus Erfahrung weiss, nicht in aller Wörtlichkeit. Es gibt natürlich eine langsame Bräunung ohne eigentliche Verbrennung. Die Gründe dafür sind verschieden. Vor allem ist die Sonnenstrahlung in verschiedener Meereshöhe und bei verschiedener Klarheit der Luft schon sehr wechselnd stark. Dann wirkt die Pigmentbildung ausserdem selbst als Strahlenschutz, der sich allmählich verstärkt und auch die von vornherein heilende Wirkung von Salben und Fetten, die an sich nicht UV-schützend wirken, ist nicht zu unterschätzen. Hierher gehört z.B. das von den Gebirgsbewohnern geübte Einreiben des Gesichtes mit Rinderspeck.

Und nun interessiert natürlich am meisten die Frage, welches ist denn nun das Wellenlängengebiet, das das alles kann, das also allein bräunend und verbrennend wirkt? Es ist ein äußerst schmaler Bereich von nur 20 mμ, nämlich 290-310 mμ, und liegt mitten im Ultraviolett des Quarzspektrographen. Der Quarzspektrograph umfasst das Gebiet von 200 bis 400 mμ und zieht dieses auf die sechsfache Breite des Sichtbaren auseinander. Das genau in der Mitte liegende Zehntel dieses Gebietes ist also das allein wirksame. Dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis erklärt sich sehr einfach: jenseits von 290 mμ ist im Sonnenlicht nichts mehr vorhanden, bei 290 mμ ist das Sonnen-UV glatt abgeschnitten; der wirksame Bereich ist also einfach das letzte Ende des Vorhandenen. Noch kurzwelligeres würde natürlich auch verbrennen, es ist bloß nicht da.

Es ist auch keineswegs so, daß die Sonne kein kurzwelligeres Licht als 290 mμ liefern würde, es wird bloß in der Atmosphäre aufgehalten. Die gewöhnlichen Gase der Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Kohlensäure und Wasserdampf absorbieren in diesem Gebiet noch nicht; man nimmt an, daß es eine sehr geringe Menge Ozon ist, die in den höheren Luftschichten sich findet, die diese Absorption zuwege bringt und die sich ihrerseits aus noch kürzerwelligem Licht stets nachbildet. Der letztere Vorgang ist ja bekannt; jede brennende UV-Lampe erzeugt Ozon.

Dagegen hat die Messung der Extinktionskraft in ihrer ursprünglichsten Form, nämlich die Messung der Farbstärke von Farbstoffen, bisher in der Industrie überraschend wenig Anwendung gefunden, erst in allerletzter Zeit hat sie sich ein wenig durchgesetzt. Und das, obwohl die Physiker in der Industrie wiederholt auf diese Möglichkeit hingewiesen hatten. Tatsächlich ist es so, dass von jedem Farbstoff die Farbstärke sogar sehr genau gemessen werden muss, damit man ihn auf Stammgleichheit stellen kann. Allein diese Messung geschieht bisher immer so, dass man Probeausfärbungen macht und dann die Farbstärke vergleicht. Auf die Angaben des Spektrographen sich zu verlassen, konnte man sich nicht entschliessen und theoretisch ist das nicht einmal so ganz unbegründet. Denn einerseits muß die Ausfärbung doch gemacht werden, weil sie für den Nuancenvergleich wichtig ist und andererseits wäre ja der Fall denkbar, dass etwa ein Farbstoff gleicher Nuance aber verschiedenen Ziehvermögens beigemischt ist. In diesem Fall würde natürlich der Spektrograph die gesamte Farbstärke anzeigen, während sich bei der Ausfärbung ein starkes Defizit bemerkbar machen müsste.

Dann seien nicht vergessen die analytischen Ziele, die sich mit der Extinktionsspektrographie erreichen lassen. Insbesondere ist die Tatsache wertvoll, dass man, wenn man die Einzelkurven kennt, Gemische von 2 oder auch 3 Substanzen bestimmen kann, indem man bei mehreren Wellenlängen misst, oder auch die ganze typische Farbkurve aufnimmt. Dassman hier allgemein die Vorteile geniesst, welche der Kolorimetrie eignen, wurde schon betont.

Von weiteren Anwendungen wäre zu erwähnen, der Nachweis von Fremdsubstanzen, z.B. von Aromaten in Zyklohexan oder von Phenolen in Zyklohexanol, von Benzol in Alkohol usw. Ferner die Bestimmung von Ergosterin und Vitamin D.

Dabei gelang es den Herren Dr. Mayrhofer und Zimmermann nachzu-weisen, dass das Vitamin D nicht bloss photochemisch gebildet, sondern dabei auch photochemisch zerstört wird, dass es also in dem Lichte wieder ausbleicht, in dem es erzeugt wird, und dass man hiernach ein Optimum aussuchen muss, was sich auf die präparative Seite und auch auf deren patentrechtliche Lage ausgewirkt hat. Weiter sei erwähnt das Studium der Photochlorierung mit Hilfe der Extinktionsspektren der beteiligten Stoffe zum Zwecke der Wahl eines passen-

00002233

den Wellenlängengebietes bei der Mersolderstellung.

Im übrigen ist die Extinktionsmessung im UV und Sichtbaren natürlich der Tummelplatz der org. Farbstofftheorien. Auf diese noch einzugehen würde hier zu weit führen.

Zusammenfassend können wir jedenfalls sagen, dass die Anwendungen der Extinktionsmessung im langwelligen UV und im Sichtbaren erheblich mehr praktischer Natur sind als die im Kurzwelligen und ganz besonders gilt das natürlich für das Industrielaboratorium.

KODAK SAF

Tabelle 1.

Schwächer-Typen.

1. Der Vierordt'sche Doppelspalt
2. Das Nicol'sche Prisma
3. Der rotierende Sektor
4. Der Graukeil
5. Die Lichtwegverlängerung
6. Die Weigert'sche Lösung
7. Die Thiel'sche Graulösung
8. Grauglas
9. Das Winther'sche Drahtnetz
10. Die Lösung der Objektsubstanz selbt.

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Fig. 2.

Übersicht über die Möglichkeiten.

	Var. des Schwächers	Var. des Objekts.	Var. der Wellenlänge.
Geteilter Strahlengang			
Auge	1	2	3
Platte	4	5	6
Zelle	7	8	9
Ungeteilter Strahlengang			
Zelle	10	11	12
Platte	13	14	15
Auge			

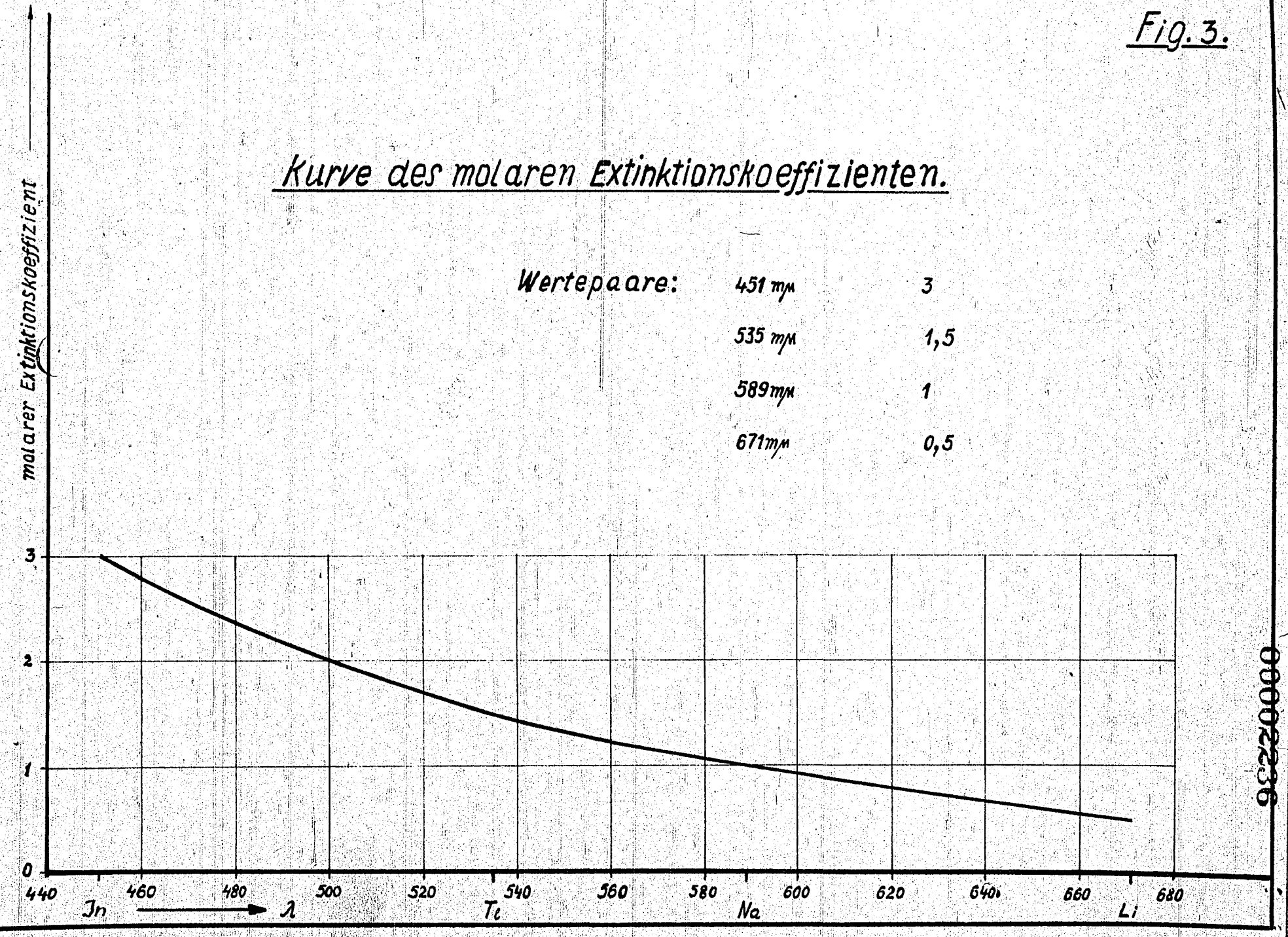
	Verzicht auf den Schwächer.	Pohl (Doppelmonochromator.)	v. Halban und Siedentopf.
Zelle	16 / 17	18	19

00002235

Fig. 3.

Kurve des molaren Extinktionskoeffizienten.

Wertepaare:		
	451 mμ	3
	535 mμ	1,5
	589 mμ	1
	671 mμ	0,5

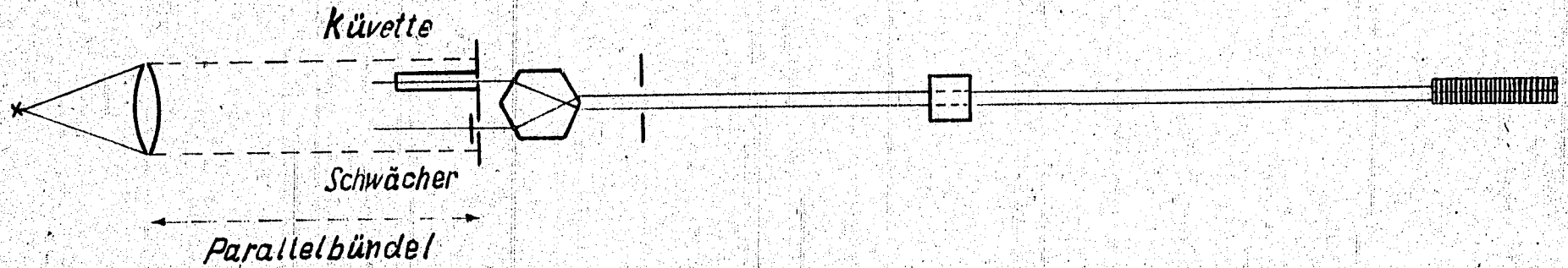


Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

0000022236

Fig. 4.

Strahlengang im Quarzspektrographen, von der Seite gesehen.



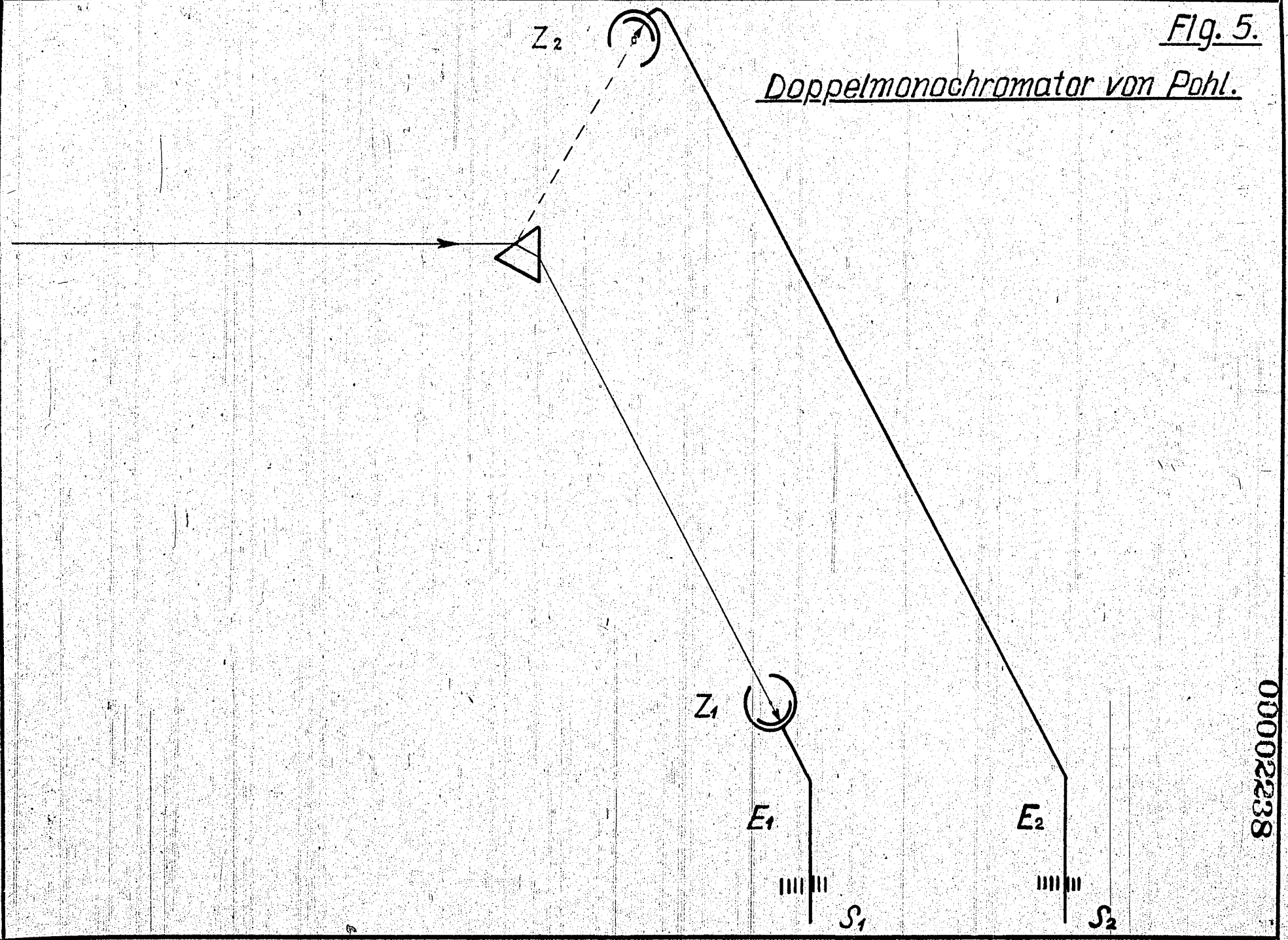
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

23220002

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Fig. 5.

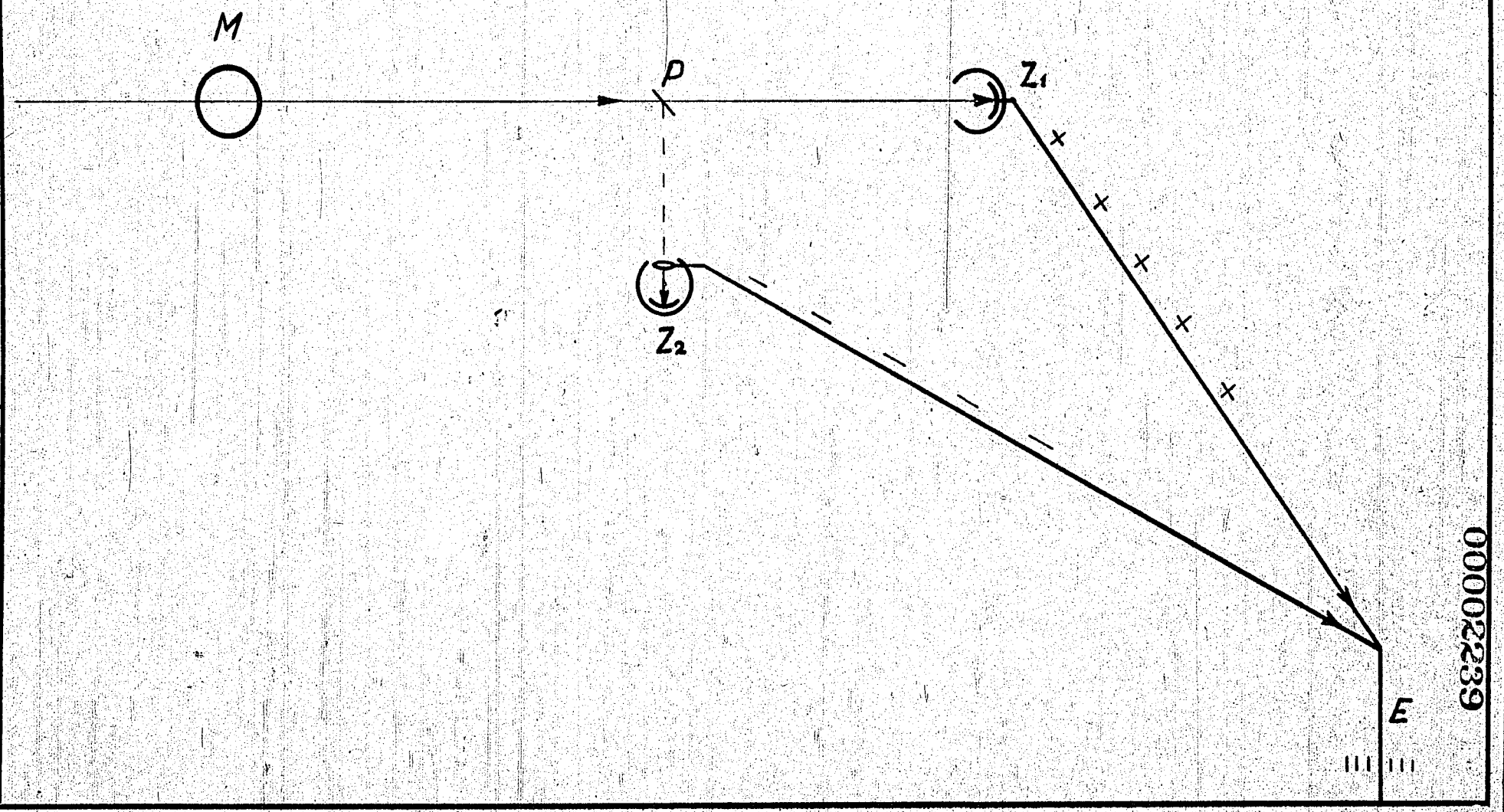
Doppelmonochromator von Pohl.



0000238

Fig. 6.

Zweizellenapparat von v. Halban und Siedentopf.



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

00002239

FILM