

Schließlich wurden noch zwei basische Beschleuniger, Diphenylguanidin (Vulkacit D) und Orthotolylguanid (Vulkacit 1000), untersucht. Aus den eingangs dargelegten Gründen lassen sie sich nicht polarographisch bestimmen.

Schlußbemerkungen.

Im Verlauf dieser Arbeit hat es sich herausgestellt, daß das vermutete polarographische Verhalten einiger Vulkanisationsbeschleuniger tatsächlich mit dem früher untersuchten Verbindungen weitgehend übereinstimmt. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung der Depolarisationsspannungen in neutraler Lösung (Tab. 2).

Tabelle 2.

Depolarisationsspannungen von organischen Verbindungen mit einer ähnlichen reduzierbaren Atomgruppierung in neutraler Lösung.

Azobenzol	0,2 V
Dimethylchinoxalin	0,7 V
Mercaptobenzothiazol	0,4 V
Dibenzothiazyldisulfid	0,4 V
Tetramethylthiuramdisulfid	0,4 V
Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure I	0,4 V
II	0,6 V

Die Tabelle zeigt ferner, daß selbst Verbindungen wie Tetramethylthiuramdisulfid und das Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure die gleiche Depolarisationsspannung wie die Beschleuniger der Mercaptogruppe ergaben, obwohl sie sich von diesen in ihrem Molekülbau wesentlich

unterscheiden. Hinsichtlich des reduzierbaren Molekülteils bestehen die Unterschiede allerdings lediglich in einer Verschiebung der Doppelbindung, wie aus der Gegenüberstellung der entsprechenden Molekülteile von Mercaptobenzothiazol und Dibenzothiazyldisulfid einerseits (I) und Tetramethylthiuramdisulfid und dem Piperidinsalz der Pentamethylenthiocarbaminsäure andererseits (II) hervorgeht:



Es unterliegt keinem Zweifel, daß alle organischen Verbindungen, die die Gruppierung I oder II enthalten, einer polarographischen Bestimmung zugänglich sind, sofern es möglich ist, die Substanz in eine für die polarographische Untersuchung geeignete Lösung zu bringen.

Bereits die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse dürften geeignet sein, der Polarographie ein weiteres neues Anwendungsbereich zu sichern, obwohl sie zunächst nur einen ersten Vorstoß in völliges Neuland darstellen. Weitere systematische Untersuchungen werden notwendig sein, um alle Anwendungsmöglichkeiten auf dem vielseitigen Gebiet der Vulkanisationsbeschleuniger zu erschöpfen. Hierbei werden jene Untersuchungen besondere Bedeutung besitzen, die sich mit der Auffindung von Beschleunigern in Vulkanisaten befassen.

Eingeg. 16. August 1940. [A. 93.]

Absorptionsspektroskopie unter Verwendung der Wasserstofflampe

Von Prof. Dr. F. MÜLLER und Dipl.-Ing. W. SCHOLTAN

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der T. H. Dresden¹⁾

In den letzten Jahren hat sich für Absorptionsmessungen im Ultravioletten die Wasserstofflampe als Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum in steigendem Maße eingeführt²⁾; sie ist für Messungen im nahen Ultravioletten mit ihrem strukturfreien Kontinuum von etwa 3300 Å bis zur Quarzabsorption und einem gleichmäßigen mit der Stromstärke linear ansteigenden Intensitätsverlauf recht gut geeignet. Sie wurde u. a. auch zur analytischen Bestimmung von Dämpfen und Dampfgemischen in der Luft verwendet (Wirth u. Goldstein³⁾).

In einer neueren Arbeit von Hildegard Stücklen⁴⁾ wird die Wasserstofflampe als Lichtquelle bei einer einfachen Methode zur Aufnahme von UV-Spektren ohne Hünfersches Prisma benutzt. v. Halban⁵⁾ wendet gegen diese Methode ein, daß sie — wenigstens nicht ohne zusätzlichen Aufwand — keine quantitativen Präzisionsmessungen durchzuführen gestatte und gegenüber der altbewährten Methode der Vergleichsspektren keine besonderen Vorteile aufweise, während Stücklen⁴⁾ demgegenüber den Vorzug der schnellen Durchführbarkeit von technisch-analytischen Serienuntersuchungen nach ihrer Methode mit einfachen apparativen Mitteln betont.

Auf eine Anregung von Dr. Löwe, Jena, hin stellten wir uns die Aufgabe, die Brauchbarkeit der Stücklenschen Methode zur Ausführung quantitativer Untersuchungen für den erwähnten Meßzweck einer Prüfung zu unterziehen. Dazu wurden vergleichende Aufnahmen von UV-Absorptionsspektren von Benzol in Alkohol, wäßrigen Kaliumchromat- und Pyridinlösungen mit abgestuften Konzentrationen aufgenommen, u. zw. zunächst nach der Methode der Vergleichsspektren sowohl mit dem Funken als auch mit der Wasserstofflampe als Lichtquelle, und dann nach der Methode von Stücklen mit der Wasserstofflampe, worüber im folgenden auszugsweise berichtet werden soll.

Meßmethodik und Apparatur.

Bei dem verwendeten „Gitterspektroskop mit Kamera“ von Zeiss mit Cornuprisma wurde zunächst die Wellenlängenskala in dem in Frage kommenden Bereich von etwa 2300—3000 Å durch Eichung mit Kupferlinien genau eingestellt. Der Aufbau der Apparatur war der übliche: Quarzkondensor, Hünfer-Prisma, Scheibescher Küvettenatz für Aufnahme der zu untersuchenden Lösung und des reinen Lösungsmittels, rotierender Sektor. Der kondensierte

Funke zwischen Eisen-Wolfram-Elektroden in einem Zeisschen Funkenstativ wurde durch einen Funkenerzeuger nach Feuerher erregt (primär 110, sekundär 10000 V, keine Selbstinduktion), die Wasserstofflampe (Hanff u. Buest, von der Firma Zeiss freundlichst leihweise zur Verfügung gestellt) besitzt ein wassergekühltes Entladungsrohr mit Quarzfenstern, ist mit Wasserstoff von 3 mm gefüllt und wird mit Wechselstrom von 4000 V betrieben (Belastbarkeit 500 mA).

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte nach folgendem Schema:

1. Auf jede Platte wurde zunächst die Wellenlängenskala bei der Kassettenstellung 1 kopiert und bei Aufnahmen mit der Wasserstofflampe außerdem das Quecksilberspektrum aufgenommen.

2. Aufnahme des Kontrollspektrums bei Kassettenstellung 3. Mit dem Kontrollspektrum, welches ohne Vorschaltung einer Küvette und des Sektors aufgenommen wurde, stellt man fest, ob die durch die beiden Strahlengänge erzeugten Spektren gleichmäßig geschwärzt sind.

3. Aufnahme der verschiedenen Schichtdicken: An die Stirnwand des Hünfer-Kondensors wird dabei unten die Kompensationsküvette mit dem Lösungsmittel und oben die Küvette mit der Lösung angebracht. Nach jeder Aufnahme wird dabei die Kassette um zwei Einheiten weiter gedreht und nach Austausch der Küvetten die Aufnahme mit der nächsten Schichtdicke entsprechend durchgeführt.

4. Zum Schluß erfolgt u. U. nochmals die Aufnahme eines Kontrollspektrums und, nachdem die Kassette um zwei Einheiten weiter gedreht worden ist, die Kopie der Wellenlängenskala.

Die Aufnahmen erfolgten auf Perutz-Silbereosin-Platten, die günstigste Belichtungszeit lag zwischen 30 und 60 s, Entwicklungsdauer (Metol-Hydrochinon-Entwickler 1:4) stets 3 min, dann halbstündiges Fixieren und 2stündiges Wässern.

Die Auswertung der Absorptionsaufnahmen erfolgte mit einem vorhandenen Citophot von Busch, mit welchem man vom Negativ ein vergrößertes Bild auf eine Mattscheibe projiziert und nun dort sehr bequem die Stellen gleicher Schwärzung erkennen kann. Die Beschreibung der besonderen dazu geschaffenen Einrichtung findet sich in der ausführlichen Veröffentlichung¹⁾. Geringere Schwierigkeiten bereitet die Feststellung der Wellenlängen bei den Aufnahmen mit dem Funken, wozu im Eiseuspektrum die charakteristische Gruppe benutzt wurde, die aus vier starken und drei schwachen Linien der Wellenlängen: 2737, 2740, 2743, 2747, 2749, 2753 und 2755 Å besteht.

Für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten wurde die aus dem Lambert-Beerschen Gesetz folgende Beziehung:

$$\log \epsilon = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{s} + \log \left(\log \frac{I_0}{I} \right)$$

¹⁾ Die Arbeit ist ausführlich veröffentlicht in Spectrochimica Acta 1, 497 [1940].

²⁾ Ausführliches Literaturverzeichnis über bisherige Arbeiten siehe ¹⁾.

³⁾ Diese Ztschr. 45, 641 [1932], F. Löwe: Opt. Messungen des Chemikers u. Mediziners, 3. Aufl., Dresden 1939, S. 31 u. Tafel III.

⁴⁾ J. opt. Soc. America 29, 37 [1939]. ⁵⁾ Ebenda S. 305. ⁶⁾ Ebenda S. 305.

benutzt, wo ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient = k/c , s = Schichtdicke in cm, I_0/I Verhältnis der Intensitäten von einfallendem und austretendem Licht ist.

Wir nahmen nun zunächst nach der Methode der Vergleichsspektren mit einem Scheibeschen Küvettensatz Absorptionsspektren von äthylalkoholischen Benzol-

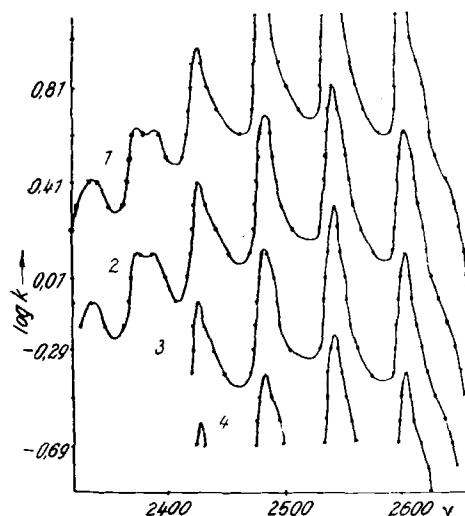


Abb. 1. Benzol in Alkohol nach der Methode der Vergleichsspektren unter Verwendung zweier Scheibescher Küvettensätze.
Lösung 1: 0,1 m
Lösung 2: 0,03 m
Lösung 3: 0,0089 m
Lösung 4: 0,00263 m

lösungen mit der Wasserstofflampe auf, die abgestuften Konzentrationen waren 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 und 0,001 m, wobei die 5 Hauptabsorptionsbanden B, C, D, E, F im UV ausphotometriert wurden. Bei den Absorptionsbanden ist immer der kurzwellige Teil scharf begrenzt, der langwellige mit einem kontinuierlichen Übergang von Hell zu Dunkel abschließt. Die Aufnahmen wurden zur Aufstellung der Absorptionskurven ($\log k/\lambda$) ausgewertet und der molekulare dekadische Extinktionskoeffizient berechnet, wobei in Konzentrationen $> 0,005$ m ziemliche Abweichungen auftraten. Diese Abweichungen haben ihre Ursache in der Eigenabsorption des Lösungsmittels Alkohol, dessen in der Literatur angegebene Durchlässigkeit bis 2000 Å in Wirklichkeit nur für sehr geringe

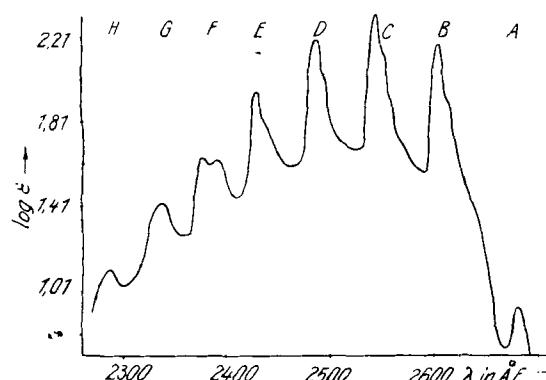


Abb. 2. Absorptionskurve des Benzols in Alkohol.

Schichtdicken gilt. Nach unseren Untersuchungen reicht die Durchlässigkeit bei 10 mm Schichtdicke nur noch bis 2080 Å, bei 100 mm bis 2300 Å. Die Tatsache, daß man infolgedessen mit Ausnahme von sehr kleinen Schichtdicken die Absorptionskurve nur in Gebieten oberhalb von etwa 2350 Å ausmessen kann, ist allerdings für analytische Zwecke nicht weiter störend, weil für diese i. allg. die Ermittlung der zwischen 2400 und 2650 Å liegenden Hauptabsorptionsbanden genügt. (Zur Sicherheit prüften wir in Blindversuchen sorgfältig, ob die Eigenabsorption durch andere Einflüsse hervorgerufen wurde, und reinigten insbes. den Alkohol sorgfältig nach verschiedenen Verfahren; die angegebene Eigenabsorption blieb aber immer bestehen.) Die Eigenabsorption des Lösungsmittels hat nun zur Folge, daß die Schichtdicke der das Lösungsmittel enthaltenden Kompensationsküvette (wir verwandten dafür im unteren Strahlengang immer eine solche mittlerer Länge) eine wichtige Rolle spielt. Bei Verwendung langer Kompensationsküvetten wird bei der Untersuchung kleiner Schichtdicken das Licht mehr geschwächt als bei kürzeren Küvetten. Sucht man nun die Stellen gleicher Helligkeit auf, so erhält man nicht die theoretischen Werte

für die Wellenlängen, bei denen das Licht um einen bestimmten eingestellten Betrag geschwächt wurde, sondern kleinere bzw. größere Wellenlängen. Dadurch erscheint dann die Lage der Absorptionskurve nach unten zu verschoben und die Spitze der Kurve zu schmal. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn man bei der Untersuchung großer Schichtdicken kleinere Ausgleichsküvetten verwendet.

Die Absorptionsaufnahmen der gleichen äthylalkoholischen Lösung mit dem Funken nach der Methode der Vergleichsspektren, bei denen in den unteren Strahlengang zur Kompensation eine Küvette mittlerer Schichtdicke mit dem Lösungsmittel gebracht wurde, zeigten eine gute Übereinstimmung

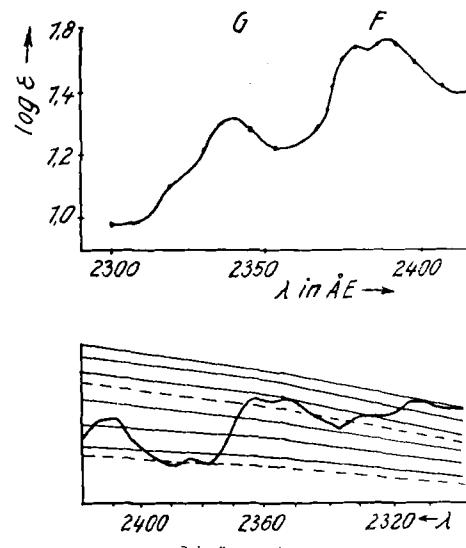


Abb. 3. Benzol in Alkohol. Photometrische Auswertung.

Sektor	$\log k$	λ	Sektor	$\log k$	λ
7,5 %	0,55	2379, 2386, 2392	25 %	0,28	2334, 2345, 2367
10 %	0,50	2325, 2348	30 %	0,22	2355, 2350
15 %	0,42	2372, 2407, 2417	40 %	0,10	2319
20 %	0,35	2370	50 %	-0,02	2300

Schichtdicke 3,1 mm Konzentration 0,1 m

mit den entsprechenden Werten unter Verwendung der Wasserstofflampe. Allerdings kann man hier nicht die Banden F, G und H ausmessen, weil in diesem Wellenlängenbereich die Intensität des Eisenspektrums bereits stark nachläßt, und weil Lücken im Eisenspektrum eine genaue Ausmessung unmöglich machen. Außerdem verschwinden die Feinstrukturen im Absorptionsspektrum.

Wenn man genaue Absorptionskurven von Benzol in Äthylalkohol erhalten will, so muß man nach der beschriebenen Methode zur Ausschaltung der Eigenabsorption des Lösungsmittels einen zweiten Scheibeschen Küvettensatz verwenden und im unteren Strahlengang eine Küvette der gleichen Schichtdicke mit reinem Alkohol einsetzen. Von einer neuen Konzentrationsreihe von 0,01, 0,03, 0,0089 und 0,00263 m wurde die Absorption bestimmt (Abb. 1) und danach eine typische Farbkurve konstruiert (Abb. 2). Einzelheiten und Erörterung der Werte an Hand bisher vorliegender Messungen in der ausführlichen Darstellung¹.

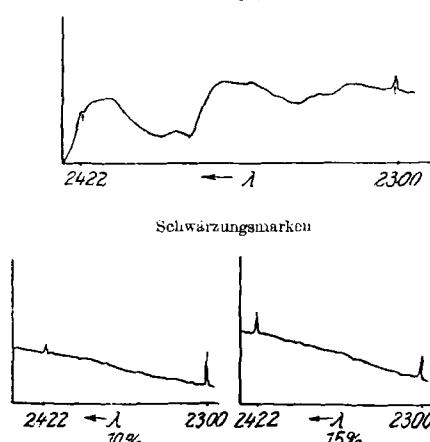


Abb. 4. Photometrierung des Absorptionsspektrums von Benzol.

Da man bei verwaschenen Absorptionsbanden die Stellen gleicher Helligkeit visuell häufig nur schwer genau bestimmen kann, wertet man vorteilhaft lichtelektrisch aus (Eckart u. Pummerer¹⁾).

Auf der gleichen Platte nimmt man das Spektrum der Lichtquelle mit Kontinuum und einer Reihe von Intensitätsmarken auf, die dadurch gewonnen werden, daß das durch das reine Lösungsmittel hindurchgegangene Licht mittels eines rotierenden Sektors in bekannter Weise geschwächt wird. Die Schwächung der Intensitätsmarken und des Absorptionsspektrums wird mit Hilfe eines Zeisschen lichtelektrischen Registrierphotometers aufgenommen. Die erhaltene Kurve stellt dann die Schwärzung als Funktion der Wellenlänge dar.

Nach dieser Methode wurde das Gebiet zwischen 2300 und 2422 Å mit den Benzolabsorptionsbanden F und G ausgemessen²⁾. Die Schwärzungsmarken mußten hier ebenfalls über das ganze Gebiet photometriert werden, weil hier die Intensität des Wasserstoffspektrums abnimmt. Ist, wie in Wellenlängenbereichen zwischen 2400 und 4400 Å die Schwärzung der Platte konstant, so kommt man mit der Aufnahme eines kurzen Stückes der Schwärzungsmarken aus. Als Grundlinie, auf welche die Größe der Schwärzungen jeweils bezogen wird, dient der Platten schleier. In den Schnittpunkten der Schwärzungskurve des Benzols mit den Schwärzungskurven der Intensitätsmarken sind dann sowohl die Wellenlängen als auch die Extinktionskoeffizienten bekannt; denn da I_0/I und die Schichtdicke s bekannt sind, läßt sich daraus $E = 1/s \cdot \log I_0/I$ berechnen, und man kann dann aus den erhaltenen Werten unschwer die Absorptionskurve zeichnen, u. U. durch Interpolation noch Zwischenwerte bestimmen. Die Schwärzungskurven des Benzols und der Intensitätsmarken zeigt Abb. 3 (S. 553), gleichzeitig auch die graphische Auswertung, Abb. 4 (S. 553) zeigt das ausphotometrierte Absorptionsspektrum von Benzol und zwei der aufgenommenen Schwärzungsmarken.

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten nach der Methode von Stücklen.

Die Stücklensche Methode⁴⁾ ist eine Weiterführung des Verfahrens von Harley-Baly, bei der die Absorptionsgrenzen durch das Verschwinden der Schwärzung der photographischen Platte bestimmt werden. Es läßt sich dann für Auge und Platte eine Intensitätsschwelle I_s angeben, bei welcher eben noch ein Eindruck zu bemerken ist. Wegen der Veränderlichkeit der Absorption mit der Wellenlänge wird diese Schwelle an einer bestimmten Stelle des Spektrums erreicht werden. Für diese Wellenlänge gilt:

$$\epsilon = \frac{1}{s \cdot c} \cdot \log \frac{I_0}{I_s}$$

Verwendet man wie bisher üblich als Lichtquelle den Funken, so ist die Erkennung der Absorptionsgrenzen schwierig und ungenau, weil der Intensitätsschsel der Funkenlinien für die Ermittlung des Punktes der beginnenden Absorption einen zu großen Spielraum gewährt; außerdem ist die Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit, Belichtungszeit und Entwicklungsmethode schwierig.

Für quantitative Messungen muß ϵ für die Plattenstellen, bei denen das durch die zu untersuchende Flüssigkeit gegangene Licht so weit absorbiert worden ist, daß die Platte gerade noch geschwärzt ist, bekannt sein. Dieser Wert kann, da s und c bekannt sind, leicht berechnet werden, wenn für ein bestimmtes Schwächungsverhältnis, also für einen bestimmten Wert von E das Licht eben noch eine sichtbare Schwärzung hervorruft. Damit dieser Wert für eine gegebene Lichtquelle und für alle Wellenlängen konstant ist, muß die Lichtquelle ein kontinuierliches Spektrum besitzen. Wir stellten durch photoelektrische Ausmessung des Wasserstoffspektrums fest, daß seine Schwärzung zwischen 2460 und 4400 Å genügend konstant ist, von 2460—2400 Å findet eine sehr geringe Abnahme statt.

Mit Rücksicht auf die genügende Konstanz lasseu sich E und die Belichtungszeit so wählen, daß gerade noch eine Schwärzung eintritt, wenn man das durch einen Sektor auf einen bestimmten Bruchteil geschwächte Licht durch das reine Lösungsmittel auf die Platte fallen läßt. Auf diese Weise braucht man also auf jeder Platte nur einen Standardextinktionskoeffizienten zu bestimmen und kann die Aufnahme

von Vergleichsspektren vermeiden. Unter der Voraussetzung, daß die Eigenabsorption des Lösungsmittels zu vernachlässigen ist und die Belichtungszeit konstant gehalten wird, kann man als Ausgleichsküvette eine solche mittlerer Schichtdicke verwenden. Wir arbeiteten mit einer Belichtungszeit von 30 s, die Wasserstofflampe wurde mit 350 mA belastet und die Aufnahmen selbst stets nach folgendem Schema vorgenommen:

1. Auf jede Platte wird zunächst die Wellenlängenskala bei Kassettenstellung 1 kopiert und als Quecksilberspektrum aufgenommen.

2. Aufnahme des Wasserstoffkontrollspektrums.

3. Aufnahme des Vergleichsspektrums. Dazu wird das Spektrum des Lichtes aufgenommen, welches durch die Ausgleichsküvette mit dem Lösungsmittel gegangen und durch den Sektor auf einen bestimmten Bruchteil geschwächt worden ist.

4. Aufnahme bei verschiedenen Schichtdicken.

Für die Absorptionsaufnahmen nach der Methode von Stücklen benutzen wir die gleiche Einrichtung wie für die Aufnahmen nach der Methode der Vergleichsspektren, wobei der untere Strahlengang des Hünfer-Kondensors, der hier unnötig ist, durch schwarzes Papier abgedeckt wurde. Die Lösungen wurden wieder in Scheibischen Küvetten untersucht und die Kassette nach der erneuten Aufnahme immer nur um eine Einheit weitergedreht. Auf diese Weise konnte man Aufnahmen nach beiden Methoden auf derselben Platte erhalten und brauchte für zwei Aufnahmen das umständliche Füllen der Küvetten nur einmal durchzuführen. Arbeitet man nur nach der Stücklenschen Methode, so fällt natürlich der komplizierte Aufbau der Apparatur weg, vor allem der Hünfer-Kondensor, der Scheibesche Küvettensatz und der rotierende Sektor. Als Untersuchungsgefäß könnte man dann zweckmäßig ein Baly-Rohr und als Lichtschwächungseinrichtung etwa einen Raster verwenden, wie er von Löwe⁵⁾ beschrieben wird.

Zur Prüfung der Methode wurden zunächst vergleichende Aufnahmen von Kaliumchromat in Wasser (0,001 m) nach der neuen Methode und nach der Methode der Vergleichsspektren mit der Wasserstofflampe und dem Funken hergestellt. Der Vergleich der Abb. 5 und 6 zeigt, daß die Aufnahmen mit der Wasserstofflampe anschaulicher und leichter auszuwerten sind. Aus der graphischen Darstellung — Abb. 7 — sieht man die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte.

Verwaschene Absorptionsbanden sind natürlich nach dieser Methode schwieriger auszumessen. Immerhin zeigten Kontrollmessungen an einer $m/1000$ Pyridinlösung noch eine recht gute Übereinstimmung.

Beim Benzol liegen die Verhältnisse ungünstiger. Abb. 8 zeigt als Beispiel eine Absorptionsaufnahme von alkoholischen Benzollösungen. Die Ergebnisse dieser und der übrigen Aufnahmen sind in Abb. 9 u. 10 graphisch dargestellt und mit den genauen Werten verglichen, welche man nach der Methode der Vergleichsspektren unter Benutzung zweier Scheibescher Küvettensätze erhält. Bei der linken Hälfte der Banden kann man die Absorptionskanten bis auf ± 2 Å, bei den abschattierten rechten Hälften auf ± 4 Å genau bestimmen. Wie aber schon früher erwähnt, liegt die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der alkoholischen Lösungen darin begründet, daß die Eigenabsorption des Alkohols und damit die Länge der Ausgleichsküvette, mit welcher die Schwärzung des Vergleichsspektrums erzeugt wird, eine entscheidende Rolle spielt. Die daraus folgende Verschiebung der Höhenlage der Kurven tritt um so mehr in Erscheinung, je verdünnter die Lösungen und je größer die verwendeten Schichtdicken sind, wobei der molare Extinktionskoeffizient mit sinkender Konzentration ansteigt. Da dieselbe Erscheinung auch bei den Aufnahmen nach der Methode der Vergleichsspektren unter Verwendung nur eines Scheibeschen Küvettensatzes auftritt, stimmen in dieser Beziehung die Ergebnisse beider Methoden in gewissen Grenzen genügend überein. Wenn man sich also mit dieser Genauigkeit begnügen kann, so kann man unter Ersparnis des Hünfer-Kondensors mit Vorteil nach der neuen Methode arbeiten.

¹⁾ Z. physik. Chem. Abt. A, 87, 599 [1914].

²⁾ Für die Benutzung des Registrierphotometers sind wir dem Röntgeninstitut der T. H. Dresden zu großem Dank verpflichtet, Herrn Prof. Dr. Wiedmann und Herrn Dr. Schmidt für wertvolle Ratschläge.

³⁾ L. c. S. 87.

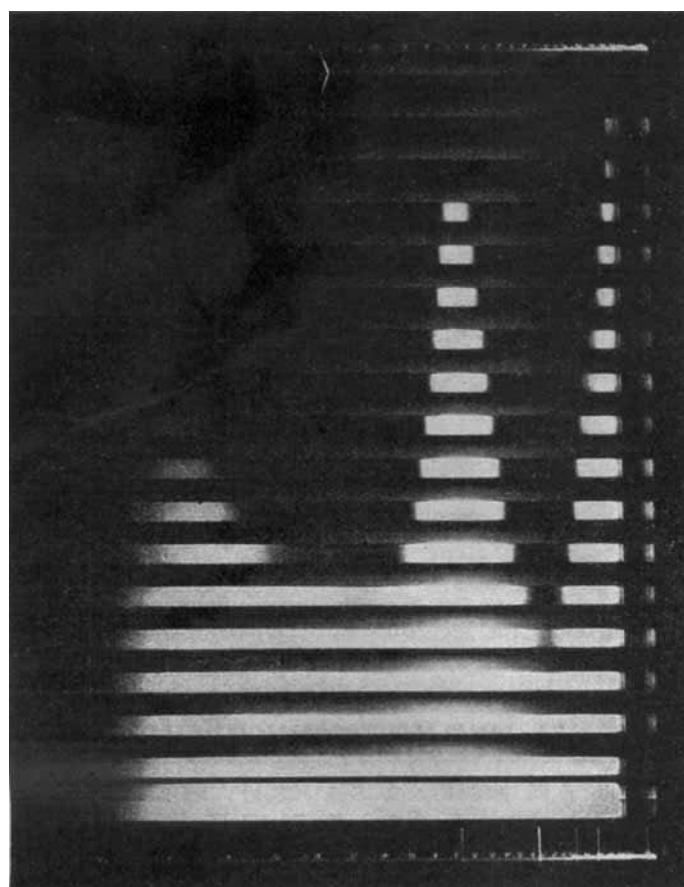


Abb. 5. Aufnahme mit der Wasserstofflampe.

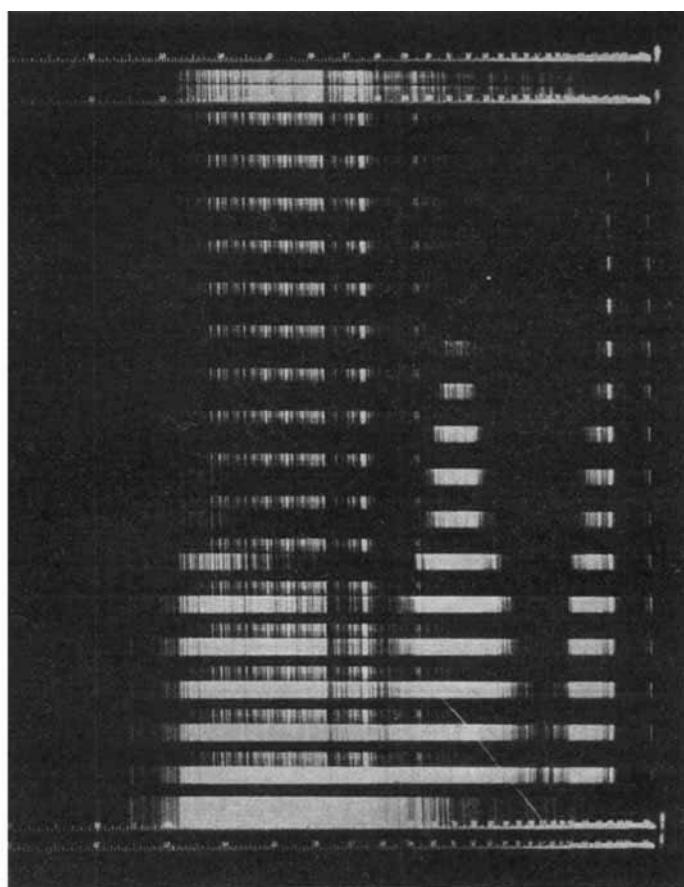


Abb. 6. Aufnahme mit dem Funken.

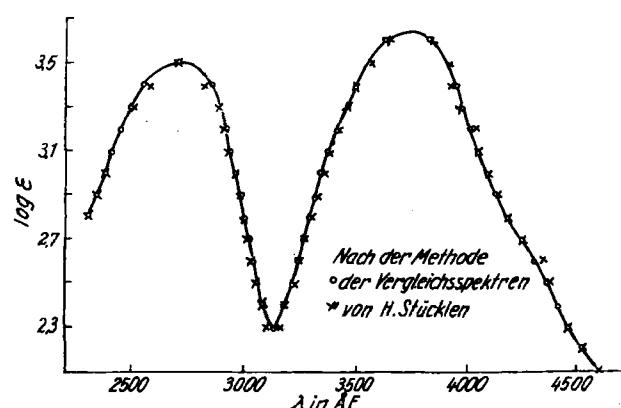


Abb. 7. Kaliumchromat in $\frac{1}{20}$ KOH.

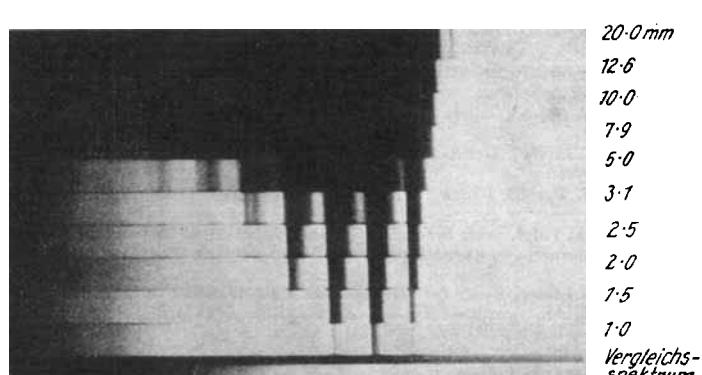


Abb. 8. Absorptionsaufnahmen von alkohol. Benzollösungen.

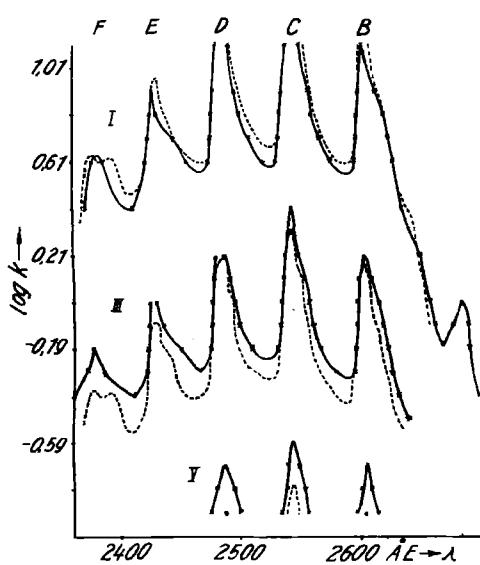
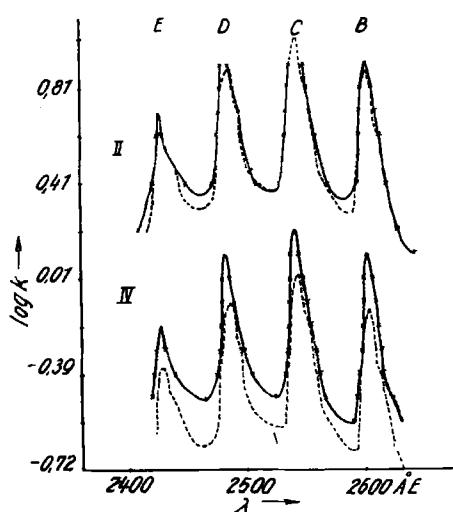


Abb. 9. Benzol in Alkohol nach der Methode von H. Stücklen (x) verglichen mit den theoretischen Werten.

Lösung I: 0,1 m
Lösung III: 0,01 m
Lösung V: 0,001 m

Abb. 10. Benzol in Alkohol nach der Methode von H. Stücklen (x) verglichen mit den theoretischen Werten.

Lösung II: 0,05 m
Lösung IV: 0,005 m



Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren im UV nach der bewährten Methode der Vergleichsspektren liefert die Verwendung der Wasserstofflampe als Lichtquelle die gleichen Ergebnisse wie die Verwendung des Funken. Bei der Untersuchung alkoholischer Benzollösungen kann man mit der Wasserstofflampe noch mehr Banden und die Feinstruktur ausmessen, ebenso mit Vorteil schmale Banden, welche in die Lücken des Eisenspektrums fallen, und verwaschene Banden bestimmen. Für Präzisionsmessungen ergeben sich durch Verbesserung des Entladungsraumes^{10, 11)} und zusätzlicher Spannungsstabilisierung aussichtsreiche Entwicklungsmöglichkeiten. Wenn das Lösungsmittel bereits in geringen Schichtdicken eine Endabsorption im UV aufweist, so muß man zwei Scheibesche Küvettensätze benutzen, weil sonst in stärkerer Verdünnung die Absorptionsspektren eine Verschiebung und Verformung erleiden.

Bei der Nachprüfung der vereinfachten Methode von Stücklen zur Aufnahme von Absorptionsspektren mit der Wasserstofflampe ergab sich folgendes:

Auch hier bestehen ebenso wie bei der zugrunde liegenden Hartley-Baly-Methode die Schwierigkeiten darin, die Stellen

¹⁰⁾ F. Almaz u. G. Kortüm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 607 (1936); D. Smith, J. opt. Soc. Amer. 28, 40 (1938).

¹¹⁾ H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Seigert, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 (1936); B. Seigert, Diss. Zürich 1938.

der deutlichen Schwärzung genau zu ermitteln. Während daher bei scharfen Absorptionskanten die Ergebnisse genügend genau sind, kann man bei verwaschenen Banden im kontinuierlichen Übergang vom Plattenschleier zu den geschwärzten Teilen des Spektrums die Stellen der deutlichen Schwärzung nur schwer genau angeben.

Eine Eigenabsorption des Lösungsmittels führt zu einer Verformung und Verschiebung der Absorptionsspektren.

Die Konstanz der Lichtintensität läßt sich durch Stabilisierung der Betriebsspannung verbessern. Da aber die durch die Schwankungen der Intensität bedingten Abweichungen die übrigen Fehlerquellen der vereinfachten Stücklenschen Methode nicht übersteigen, braucht man von diesem Gesichtspunkt aus keinen besonderen Aufwand für die Stabilisierung.

Die Stücklensche Methode erscheint in der Hauptsache für viele technische Serienuntersuchungen geeignet. Für solche Messungen weist sie zweifellos verschiedene in der vorliegenden Arbeit geschilderte Vorteile auf. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind wünschenswert und z. T. bereits in Angriff genommen.

Herrn Dr. Löwe, Jena, sind wir für gewährte Anregungen und Ratschläge zu größtem Dank verpflichtet, ebenso der Firma C. Zeiss für die leilweise Überlassung einer Wasserstofflampe.

Eingeg. 6. September 1940. [A. 94.]

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure im NSBDT

Arbeitstagung

vom 4.—7. Dezember 1940 in München

(Deutsches Museum. Kleiner Vortragssaal.)

VORTRÄGE:

- Prof. Dr. K. Heß, Berlin: *Über neue Erscheinungen beim Mahlen von Holz und Cellulosefasern.*
 Prof. Dr. P. Sander, Berlin: *Die Fragen der Zellstoffanwärtsreinigung und Ablangenbeseitigung im Jahre 1940.*
 Prof. Dr.-Ing. W. Brecht, Darmstadt: *Untersuchungen auf dem Gebiete der Holzschlifferezeugung.*
 Prof. Dr.-Ing. G. Jayme, Darmstadt: *Stroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier und Kunstfaserzellstoffen.*
 Prof. Dr.-Ing. W. Brecht, Darmstadt: *Über die Beurteilung des Verhaltens der Papiere gegen Tinte.*
 Hofrat Prof. Dr. V. Thiel, Graz: *Der deutsche Papiermühlen in gewichtlicher Betrachtung.*
 Prof. Dr. B. Possanner, von Ehrenthal, Kothen: *Sulfitzellstoff als Ersatz für Natronzellstoff.*
 Prof. Dr. Dr. Th. Lüsser, Halle: *Die übermolekulare Konstitution der Cellulose.*
 Direktor Dr. H. Koch, Hirschberg: *Ergebnisse der Totalhydrolyse als Beitrag zur Charakterisierung von Spinnduftzellstoffen.*
 Dr. O. Eisenhut, Berlin: *Vergleichende Untersuchungen an Cellulose verschiedener Art.*
 Direktor Dr. H. Müller-Clomm, Berlin: *Der Stand der heutigen Qualitätszellstoffe.*
 Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg: *Beiträge zur Chemie und Technologie des Lignins.*
 Prof. Dr.-Ing. P. A. Koch, Dresden: *Die Anwendung des Mikroskops bei der Untersuchung von geschaffenen Kästerröhrchen.*
 Ingenieur E. Kühnel, Plauen: *Untersuchungen über die innere Struktur von Cellulosefasern.*
 Direktor Fr. Klein, Berlin: *Bericht über die 100 ältesten Dampfanlagen in Oderbrücke.*
 Dr.-Ing. R. Haas, Berlin: *Neuere lehrreiche Vorfälle und Beobachtungen an Zellstoffkochern und verwandten Großgefäßen.* (Arbeitsgemeinschaft für Sulfitzellstoffkocher.)
 Prof. Dr.-Ing. W. Schramok, Dresden: *Die Quellung regenerierter Cellulosefasern aus Viscose in Wasser und Alkalien.*
 Dipl.-Ing. A. v. Schlüter, Berlin: *Neuere Entwicklung auf dem Spinnduftstoffgebiet.*
 Dr.-Ing. H. Hoffmann, Berlin: *Das Trockenspinnen von Viscose.*
 Dr. E. Franz, Schwarz: *Neuere Forschungsergebnisse auf dem Zellwollgarn.*

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.

20. Hauptversammlung

am 7. und 8. Dezember 1940 in Dresden.

Sonnabend, den 7. Dezember 1940:

AUS DEM VORTRAGSPLAN:

- Prof. Dr. F. Flechner, Dresden: *Lung-ch'an-Seladon (Vorläufer des chinesischen Monumental-Porzellan).*
 Prof. Dr. R. Rieke, Berlin: *Die Einwirkung von Säuren und alkalischen Lösungen auf keramische Scherben und ihre Bestimmung.*
 Prof. Dr. A. Simon, Dresden: *Neuere Untersuchungen an Ausführungen.*
 Prof. Dr. O. Krause, Breslau: *Struktur und Eigenschaften des Hartporzellans.*
 Prof.-Ing. H. Lehmann, Dresden: *Erfahrungen mit Austauschrohstoffen zur Herstellung von Glasuren.*
 Dipl.-Ing. F. Dettmer, Bad Klosterlausitz: *Schnellbronditunnelofen für Steatit.*
 Führung durch das Museum für Mineralogie und Geologie im Zwinger mit Sonderschau „Die Keramik und ihre Rohstoffe“ durch Custos Dr. Ing. Walther Fischer.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. Dr. med. h. c. W. Schoeller, Vorstandsmitglied der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, feierte am 17. November seinen 60. Geburtstag.

Dr. M. Andresen, Berlin, früherer Leiter der Photographicen Abteilung der Agfa, I. G. Farbenindustrie A.-G., bekannt durch seine Arbeiten auf photochemischem und photographischem Gebiet, jetzt im 84. Lebensjahr, feierte am 10. November das 60jährige, also diamantene, Doktorjubiläum, zu welchem Anlaß ihm die Friedrich Schiller-Universität Jena das Doktordiplom erneuerte, und zwar in Form der Verleihung des bei der Gründung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät geschaffenen Grades eines „Doktor der Naturwissenschaften“.

Verliehen: Prof. Dr. med. et phil. O. Gros, Ordinarius der Pharmakologie an der Universität Leipzig, das Goldene Treudienst-Ehrenzeichen. — Prof. Dr. K. Ziegler, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Halle, das Kriegsverdienstkreuz II. Klasse.

Ernannt: Doz. Dr. phil. habil. O. Erbacher, Abteilungsleiter am KWI für Chemie (anorganisch-radioaktive Chemie), Berlin-Dahlem, zum außerplanm. Professor an der Universität Berlin. — Prof. Dr. F. G. Fischer, Ordinarius für Chemie an der Universität Würzburg, zum o. Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften in München. — Dr. J. Goubeau, Dozent für anorganische und analytische Chemie an der Universität Göttingen, zum außerplanm. Professor. — Doz. Dr. techn. G. Lock, T. H. Wien, in der Fakultät für technische Chemie (organische Chemie) zum außerplanm. Professor. — Priv. Doz. Dr. techn. habil. A. Luszczak, T. H. Wien, in der Fakultät für technische Chemie zum Dozenten neuer Ordnung. — Dr. techn. A. Praetorius, a. o. Prof., T. H. Wien, in der Fakultät für techn. Chemie zum außerplanm. Professor.

Reichsapothekerfänger Schmieder, Berlin, wurde zum Oberstabsapotheker befördert.

Gestorben: Dr. G. Peine, Gründer und Leiter der Farbenfabrik Dr. Georg Peine, Hannover, Mitglied des VDCh seit 1890, am 29. August im Alter von 82 Jahren.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Liebig-Gedenktagung

Tagung des Bezirksvereins Südbayern des VDCh gemeinsam mit der Münchener Chemischen Gesellschaft im Rahmen der Münchener Hochschulwoche aus Anlaß der 100. Wiederkehr der Einführung des künstlichen Düngers durch Justus von Liebig.

Samstag, den 7. Dezember 1940, nachmittags 3 Uhr, Großer Physik-Hörsaal der Technischen Hochschule, Eingang Arcisstraße.

Prof. Dr. Walden, Rostock: *Begründung der Agrikulturchemie durch Justus Liebig im Jahre 1840.*

Dr. Jacob, Wissenschaftliche Abteilung des Deutschen Kalisyndikats, Berlin: *Der jetzige Stand der Düngerlehre unter besonderer Berücksichtigung der durch Liebig angebahnten Entwicklungen.*