

# **Über die Anwendung physikalisch-chemischer Meßmethoden in Laboratorium und Betrieb**

VON HORST LUTHER

Mit 12 Abbildungen

*Vortrag beim Chemischen Symposium  
anläßlich der 550-Jahrfeier der Universität Leipzig*

Physikalisch-chemische Meßverfahren haben in den letzten zehn Jahren zunehmend die Methoden der chemischen Analyse im Laboratorium und im Betrieb ergänzt und erweitert. Die Gründe für ihr Vordringen sind verschiedener Art.

Die Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Verfahren, die unter anderen auf den Gesetzen der Thermodynamik, der Elektrochemie, der Korpuskular-Optik, der Kern-, Atom- und Molekül-Spektroskopie aufbauen, gestattet es, für die meisten analytischen Probleme eine zu ihrer Lösung geeigneten Methode zu finden, die Genauigkeit und Schnelligkeit miteinander vereint.

Eine Voraussetzung der verfahrenstechnischen Durchdringung physikalischer oder chemischer Vorgänge ist die Kenntnis einer Reihe thermodynamischer und reaktionskinetischer Größen. In vielen Fällen ist ihre einwandfreie Messung nur während der oft sehr rasch verlaufenden Reaktionen möglich. Infolgedessen spielt nicht nur die Meßmöglichkeit als solche, sondern auch die Meßgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Dazu kommt der verständliche Wunsch, mehrere Komponenten eines Systems möglichst gleichzeitig qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Unter den zur Einzelanalyse sowie zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfolgung physikalischer oder chemischer Prozesse herangezogenen Analysenverfahren, haben die spektroskopischen, unter denen wir alle auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beruhenden Methoden verstehen wollen, einen besonders breiten Anwendungsbereich. Für zwei Sondergebiete, nämlich die Chemie des Erdöls und der Plaste, zeigt ein Einblick in die Vorträge zweier in jüngster Zeit abgehaltener Kongresse, des 5. Welt-Erdöl-Kongresses in New York und des Symposiums über makromolekulare Chemie in Wies-

baden, eindeutig die Bedeutung der Spektroskopie im Rahmen der Analytik auf diesen wesentlichen Gebieten der chemischen Industrie. Neben den heute schon konventionellen Methoden der Ultraviolett-, Ultrarot- und RAMAN-Spektroskopie sowie der Massenspektrometrie sind die Spektroskopie im fernen Ultraviolett und die Methode der magnetischen Kernresonanzmessung im Vordringen. Keine dieser Methoden ist zur Lösung aller auftretenden Probleme geeignet. In manchen Fällen gelingt es ohne weiteres, unter den vorhandenen Analysenmöglichkeiten ein brauchbares Verfahren auszuwählen, in anderen Fällen ist man gezwungen, auf verschiedenen Wegen vorzugehen.

Selbstverständlich wird man bei der Analyse von Vielkomponenten-Gemischen fast stets ein geeignetes Trennverfahren, z. B. Feinfraktionierung, Adsorptions-Chromatographie, Verteilungs-Chromatographie, Gegenstromverteilung oder Thermodiffusion einschalten. Dabei gelingt es oft, die anfallenden Fraktionen schon während der Trennung zu analysieren. Beispiele für derartige Verfahren sind:

a) Die Messung von Verdampfungs-Gleichgewichten binärer und ternärer Systeme mit Hilfe einer kontinuierlichen UR-Analyse.

b) Die verteilungschromatographisch-spektralphotometrische Analyse von aromatischen Mehrkomponenten-Systemen.

c) Die gaschromatographisch ultrarotspektroskopische Bestimmung niedermolekularer Sauerstoff-Verbindungen in den Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen.

Diese Beispiele ließen sich selbstverständlich um ein Vielfaches vermehren. Eine etwas eingehende Schilderung der Arbeitsmethodik soll ihre Vorteile beleuchten.

Bis in die jüngste Zeit finden sich in der Literatur Vorschläge für den Bau von Apparaturen zur Bestimmung der theoretisch und technisch gleich wichtigen Verdampfungs-gleichgewichte von Mehrstoff-Systemen. Dabei wird meist mit verhältnismäßig großen Einsatzmengen gearbeitet. Obwohl dadurch der Aufwand zur Erreichung stabiler Versuchsbedingungen größer wird, ist man dazu gezwungen, um einerseits die zur Analyse beider Phasen notwendigen Substanzmengen zu gewinnen und um andererseits für das Verhältnis Dampf-kondensat zu Flüssigphase einen Wert von 1:20 nicht zu überschreiten. Je kleiner die zur Analyse der Komponenten in den beiden Phasen erforderlichen Substanzmengen sind, desto kleiner kann der Einsatz und dementsprechend die Apparatur gehalten werden, ohne daß das oben genannte Verhältnis überschritten zu werden braucht. Für uns lag es nahe, für Systeme niedermolekularer organischer Substanzen die UR-Spektroskopie bei der Analyse heranzuziehen.

Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, in einem Seitenzweig des Destillat-Sammelgefäßes einer nach dem Prinzip der Cotrell-Pumpe arbeitenden Umlauf-Gleichgewichts-Apparatur<sup>1)</sup> eine Durchfluß-Küvette mit Steinsalzfenster zu bringen, die sich im Meßstrahlengang eines Infrarot-Spektrometers befindet. Das Volumen der Apparatur kann dabei auf ein Drittel verkleinert werden, weil die zur Analyse notwendige Destillatmenge bei Küvettendicken von 50—150  $\mu$  sehr klein wird. In einen Seitenzweig des Flüssigphasebehälters kann der gleiche Küvettentyp eingesetzt werden, so daß wahlweise der eine oder der andere Materialstrom bzw. beide Ströme in Kompensation gegeneinander in einem Zweistrahl-Spektrometer analysiert werden können. Die Einstellung des Gleichgewichtes und die Gleichgewichts-Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigphase sind auf diesem Wege schnell und sicher zu bestimmen.

Es ist leicht vorstellbar, daß an Stelle der Destillations-Apparatur eine Gaschromatographiesäule an die Meßküvette eines Spektrophotometers angeschlossen werden kann. Die ablaufenden Fraktionen können auf diese Weise unmittelbar an den Schlüsselbanden ihrer Absorptionsspektren oder bei einer vorgegebenen Wellenlänge analysiert werden. BERGMANN und ZÖHRER<sup>2)</sup> haben Phenolhomologe durch Verteilungschromatographie im System Wasser-Cyclohexan an Silicagel in drei Xylenol, zwei Kresol und eine Phenolfraction aufgetrennt und bei Anfall reiner Komponenten diese unmittelbar aus der integralen Extinktion bestimmt. Fraktionen mit mehreren Komponenten (z. B. p-/m-Kresol) wurden, der angezeigten Extinktion entsprechend, gesammelt und nach Verfahren der zwei- oder drei-Komponenten-Analyse analysiert. Nach dem gleichen Verfahren kann der Gehalt mancher Polymerisate an Monomeren, z. B. Styrol, Cumaron oder Inden bis herab zu 10 ppm durch eine Verbindung von Verteilungschromatographie und Spektralphotometrie betimmt werden.

Falls die Trennmethode wie die Destillation oder die Gaschromatographie zur vollkommenen Trennung der Komponenten eines Gemisches führen, ist es nicht notwendig, die anfallenden Substanzen nach Festlegung ihrer Fraktionslage zusätzlich zu charakterisieren. Anders liegen die Verhältnisse, wenn bei der Trennung Lösungsmittel verwendet werden, wie bei der Adsorptionchromatographie oder der Gegenstromverteilung. Dann kann, wie am vorigen Beispiel gezeigt wurde, die Zeit für die Entfernung des Lösungsmittels gespart werden. Außerdem sind auch kleine Substanzmengen im Lösungsmittel oft besser zu erfassen

<sup>1)</sup> H. RÖCK u. L. SIEG, Z. physik. Chem. N. F. **3**, 355 (1955).

<sup>2)</sup> G. BERGMANN u. F. ZÖHRER, Angew. Chem. **69**, 733 (1957).

als nach ihrer Isolierung. Es wurde schon auf den Fall hingewiesen, daß für manche Komponenten einer Mischung der Trennfaktor bei der angewandten Trennmethode zu klein sein kann, so daß sie gemeinsam anfallen. Eine Erhöhung der Trennleistung kann entweder zu aufwendig werden oder zu einer unerwünschten Verlängerung der Arbeitszeit führen. Dann sind nachgeschaltete Analysengeräte auf jeden Fall von Nutzen.

Die Kombination von Gaschromatographie und Ultrarot-Technik hat schon auf verschiedenen Gebieten eine erhebliche Zunahme der Anwendungsbreite beider Verfahren gebracht. Ein nicht dispersiv arbeitender Ultrarot-Absorptionsschreiber für Kohlendioxyd kann bei der quantitativen Analyse von Kohlenstoffgemischen nach einer Verbrennung der getrennten Komponenten als Analysator benutzt werden, der die bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxydmengen mißt. Bei der Gaschromatographie anfallende unbekannte Substanzen können ultrarotspektroskopisch identifiziert werden. Schließlich ist es möglich, in ähnlicher Weise wie bei der Flüssigphase-Verteilungschromatographie gleichzeitig eluierte Substanzen nebeneinander quantitativ zu bestimmen.

Dieses Verfahren ist bei der Analyse von Motoren-Abgasen, in denen neben Kohlendioxyd und Wasser als Produkten vollkommener Verbrennung auch unverbrannte, gekrackte, umgewandelte und teilweise oxydierte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, von großem Nutzen. Die Vielzahl der in Spuren auftretenden Verbindungen, die teilweise Augen- und Nasen-Reizstoffe sind (z. B. ungesättigte Aldehyde) und teilweise toxisch wirken (z. B. Kohlenmonoxyd oder aromatische Polycyclen) gestattet oft keine restlose Trennung der Komponenten durch chromatographische Methoden. Mit LANGWEG-Küvetten und zusätzlicher elektronischer Anzeigespreizung können Fraktionen mit verhältnismäßig hohem Dampfdruck ultrarotspektroskopisch analysiert werden. Z. B. lassen sich Acetylen und Butan noch bis  $60 \cdot 10^{-6}$  und Äthylen bis  $12,5 \cdot 10^{-6} \%$  einwandfrei nachweisen<sup>3)</sup>. Auf diesem Wege konnten auch — als photochemische Modellreaktionen der Bildung von Augen-Reizstoffen in Abgasen — oxydative Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen mit Luft-Sauerstoff bei Anwesenheit von Stickstoffdioxyd oder von Olefinen in Mengen von  $4 \cdot 10^{-4} \%$  mit ozonhaltigem Sauerstoff reaktionskinetisch verfolgt werden. Die Reaktionen verliefen nach der zweiten Ordnung. Die verwendete Reflexionsküvette kann bei 1 m Länge durch 40fache Reflexion auf eine Effektivlänge von 40 m gebracht werden. Durch elektronische Ordinatenstreckung ist noch ein Faktor 20 zu gewinnen, so daß die größte Effektivlänge einem Strahlenweg von 800 m entspricht.

<sup>3)</sup> V. J. COATES, R. R. SAWYER u. F. W. BEHNKE, Bericht Perkin-Elmer Corp. (1958)

Abgasanalysen bestimmter Komponenten, z. B. von Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoffdioxyd, können auch ohne Vortrennung auf dem Prüfstand und im Fahrbetrieb unter wechselnden Bedingungen mit dem bereits erwähnten Ultrarot-Absorptionsschreiber gemacht werden. Es wird oft nicht beachtet, daß dabei nicht nur der Gehalt der Abgase an diesen Komponenten, sondern auch die pro Zeiteinheit emittierte Menge des betreffenden Gases interessant ist, z. B. ist die Kohlenmonoxyd-Konzentration bei Leerlauf erheblich höher als bei mittlerer Belastung des Motors; die Abgasmengen verhalten sich aber umgekehrt, so daß das pro Zeiteinheit emittierte Kohlenmonoxyd unter beiden Belastungsbedingungen in ähnlicher Größenordnung liegt. Um

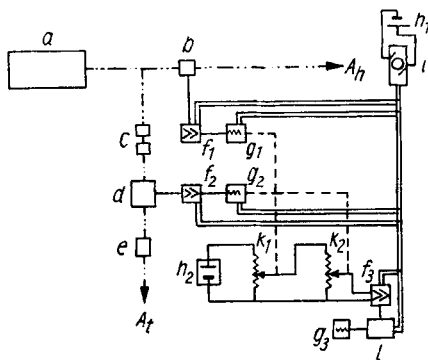


Abb. 1. Schema des Abgas-Ansalyators. a = Motor; b = Strömungsmesser; c = Wasser- und Aerosolabscheider, Rotamesser; d = Ultrarot-Absorptionsschreiber; e = Membranpumpe; f = Verstärker; g = Anzeigegeräte; h = Batterien; i = Generator; k = Potentiometer; l = Integrator;  $A_h$  = Abgas-Hauptstrom;  $A_t$  = Abgas-Teilstrom

diese Mengen zu bestimmen, muß man die Strömungsgeschwindigkeit messen. Da es für kontinuierliche Messungen bei Wechselbetrieb bisher keine befriedigende Methode gab, entwickelten amerikanische Autoren ein interessantes Verfahren<sup>4</sup>). Sie ionisierten die Gase an einer Stelle der Gasableitung mit einem  $\alpha$ -Strahler (Radium D) und maßen den auf einen Kollektor auffallenden Strom positiver Ionen. Die Stärke dieses Ionenstromes ist der Strömungsgeschwindigkeit der Gase proportional.

Das Schaltbild der gesamten Meßanlage (Abb. 1) gibt einen Überblick über das Zusammenwirken der Einzelteile. Die Meßgeräte werden von einem Generator mit Strom versorgt. Die Kompensationsschreiber sind in Verbindung mit Zweit-Potentiometern nicht nur als Registrier- sondern gleichzeitig als Servo-Einrichtung geschaltet. Eine feste Batteriespannung wird über ein Potentiometer am Schreiber des Strömungsmessers proportional zum Schreiberausschlag abgegriffen, an das Potentiometer am Schreiber des URAS gelegt und dort nochmals entsprechend seiner Anzeige verändert. Durch diese Schaltung ergibt sich eine Endanzeige, die dem Produkt der beiden Variablen proportional

Das Schaltbild der gesamten Meßanlage (Abb. 1) gibt einen Überblick über das Zusammenwirken der Einzelteile. Die Meßgeräte werden von einem Generator mit Strom versorgt. Die Kompensationsschreiber sind in Verbindung mit Zweit-Potentiometern nicht nur als Registrier- sondern gleichzeitig als Servo-Einrichtung geschaltet. Eine feste Batteriespannung wird über ein Potentiometer am Schreiber des Strömungsmessers proportional zum Schreiberausschlag abgegriffen, an das Potentiometer am Schreiber des URAS gelegt und dort nochmals entsprechend seiner Anzeige verändert. Durch diese Schaltung ergibt sich eine Endanzeige, die dem Produkt der beiden Variablen proportional

<sup>4</sup>) J. D. JENKS, Bericht an „Coordinating Research Group“, Abteilung „Motoren-Abgase“ (1956).



aufzutreten als denkbar sind. Bis zum Siedepunkt von  $180^\circ$  können 678 Kohlenwasserstoffe aus den bisher bekannten Kohlenwasserstoffklassen auftreten; nur etwa ein Viertel dieser Zahl ist tatsächlich in

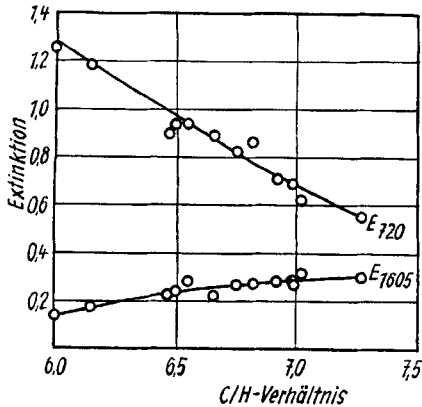


Abb. 3. Verlauf der Banden-Extinktionen über dem C/H-Verhältnis bei Mineralölfractionen<sup>9)</sup>

Diese Tatsache ermöglicht die Entwicklung von Verfahren der Gruppenanalyse, wie sie unter anderen in der n-d-M-Methode allgemein bekannt geworden ist. Auch mit anderen physikalisch-chemischen Methoden

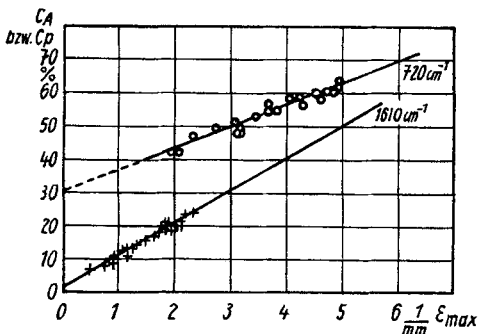


Abb. 4. Beziehung zwischen den Werten der n-d-M-Analyse für aromatisch und paraffinisch gebundenen Kohlenstoff und den Intensitäten der Ultrarot-Banden bei  $1610$  und  $720\text{ cm}^{-1}$ . (Aus: G. BRANDES, Brennstoff-Chem. **37**, 263 (1956))

nennenswerter Menge vorhanden<sup>6)</sup>. In den höheren Fraktionen sind Gruppenanalysen durchführbar, weil die Erdöle aus einer beschränkten Zahl von Verbindungsklassen bestehen, die zwar in wechselnden Mengen vorhanden sind, in ihrer Gruppenzusammensetzung aber bestimmte Konzentrationsverhältnisse der Komponenten zeigen. So sind z. B. Naphthalin, 1- und 2-Methylnaphthalin in allen Dieselölen etwa im Verhältnis 1:2:4 enthalten. Das Verhältnis von tert.-Butylbenzol zu Pseudocumol liegt etwa bei 1:50.

müssen also Gruppenanalysen möglich sein. Neben der Massenspektrometrie ist auch hier wieder vor allem die Ultrarot-Spektroskopie von Bedeutung. Die auch von der Kernresonanz erhofften Aussagen beschränken sich vorläufig auf engere Gebiete als man ursprünglich annahm.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sollen Abb. 3 und 4 zeigen, daß zwischen den Intensitäten der UR-Schlüsselbanden von Paraffinen ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) und Aromaten ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ) und

<sup>6)</sup> F. D. ROSSINI u. B. J. MAIR, V. Welt-Erdöl-Kongreß, New York 1959, Sect. V/18.

dem C/H-Verhältnis<sup>7)</sup> sowie der nach der n-d-M-Analyse<sup>8)</sup> berechneten Gruppenverteilung<sup>9)</sup> eine Proportionalität besteht.

Wie in der letzten Zeit auch von anderen Autoren nachgewiesen wurde, stimmen massenspektrometrisch und ultrarotspektroskopisch ermittelte Werte der Gruppenverteilung in Mineralölen gut miteinander überein, zeigen aber systematische Unterschiede gegen Ergebnisse der n-d-M-Methode. Einfache Umrechnungen gestatten, diese Unterschiede zu korrigieren. Für Vergleiche ist es an sich gleichgültig, ob man mit korrigierten oder unkorrigierten Werten arbeitet. Zur Erreichung einer klaren Definition sollte man aber nicht allgemein von „Aromaten“ oder „Naphthenen“ sprechen, sondern die Bestimmungsmethode mit angeben. An sich braucht man bei dem heutigen Stand der Ultrarot-Analyse seine Aussagen über die Zusammensetzung von Mineralölen nicht mehr auf ein anderes Verfahren zu beziehen; man kann vielmehr direkt Angaben über Paraffin-, Aromaten- und Naphthengehalte sowie zusätzlich über Methylgruppen oder Verzweigungen machen<sup>10)</sup>. In dem nachfolgend von uns behandelten Beispiel beziehen wir uns jedoch auf n-d-M-Werte, die wir ultrarotspektroskopisch ermittelten. Auf diese Weise wird der Vergleich mit anderen durch n-d-M-Analysen erhaltenen Ergebnissen erleichtert.

Es ist ein noch nicht völlig gelöstes Problem, wieweit Lagerstättenbedingungen die Zusammensetzung von Rohölen beeinflußt haben. Als Beitrag zu dieser Frage haben wir einige norddeutsche Rohöle destillativ, chromatographisch und durch Gegenstrom-Verteilung zerlegt und die erhaltenen Fraktionen mit Hilfe der ultrarotspektroskopischen Gruppen-Analyse untersucht (Schema 1). Wir beschränken uns hier auf die Diskussion von Ergebnissen, die wir für die über 450° siedenden Anteile der Rohöle erhielten und die natürlich nur auf die von uns untersuchten Öle zu beziehen sind<sup>11)</sup>.

Wir fanden für diese Fraktionen, daß mit der Tiefe des Förderhorizontes die Dichte, das Molekulargewicht, die Viskosität, der Aro-

---

<sup>7)</sup> H. LUTHER, H. JESSE u. W. ANDERS, *Bergb.-Wiss.* **6**, 216 (1959); W. ANDERS, Dissert. Braunschweig 1956.

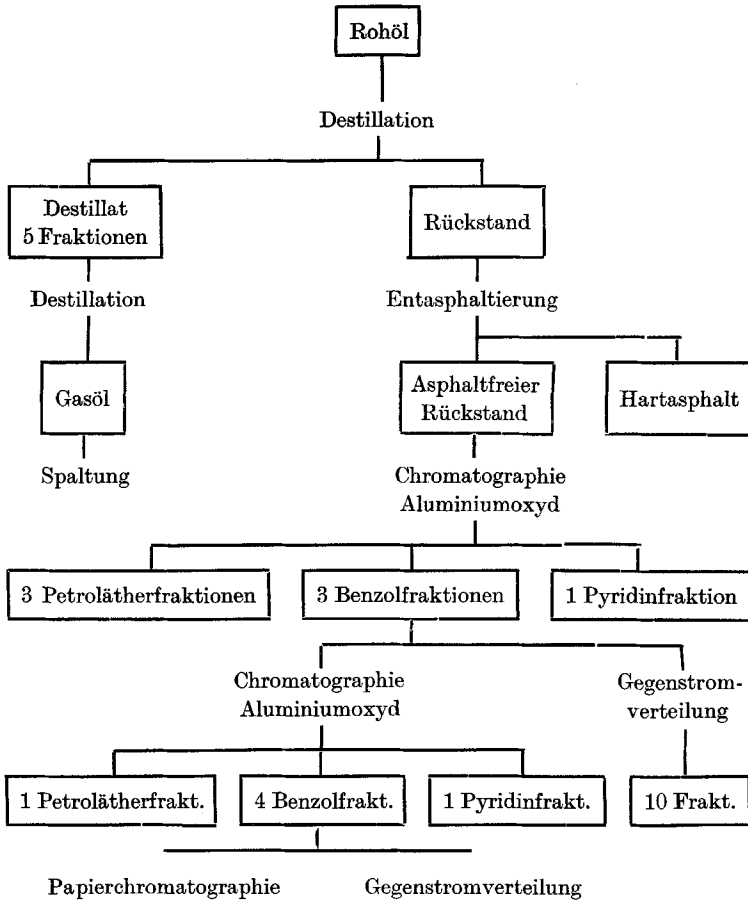
<sup>8)</sup> Graphisch-statistische Methode zur Ermittlung der paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Gruppen in Mineralöl-Fraktionen höheren Molekulargewichtes ( $M > 250$ ) nach Messungen des Brechungsindex ( $n$ ), der Dichte ( $d$ ) und des Molekulargewichtes ( $M$ ) I. H. I. WATERMANN, C. BOELHOUWER u. J. CORNELISSEN, *Correlation between Physical Constants and Chemical Structure*. Amsterdam 1958.

<sup>9)</sup> G. BRANDES, *Brennstoff-Chem.* **37**, 263 (1956).

<sup>10)</sup> H. LUTHER u. H. H. OELERT, *Angew. Chem.* **69**, 262 (1957); H. H. OELERT, Dissert. Braunschweig 1958.

<sup>11)</sup> H. LUTHER u. H. JESSE, *Brennstoff-Chem.* **38**, 23 (1957).





Schema 1

maten- und der Naphthengehalt abnehmen und der Paraffingehalt zunimmt. In Abb. 5 ist zu erkennen, daß zwar die Öle der einzelnen Felder etwas verschiedene Gradienten der Veränderung ihrer Eigenschaften mit der Tiefe haben, aber sich in dem prinzipiellen Verlauf nicht voneinander unterscheiden. Unter Hinzuziehung von Adsorptions- und Spaltversuchen mit Aluminiumsilicat ließ sich wahrscheinlich machen, daß drei Faktoren die Zusammensetzung der Öle bedingen.

1. Der mit der Höhe fortschreitende Verlust an leicht siedenden Anteilen.

2. Adsorptive Bindungen von aromatischen Komponenten bei der Migration der Öle.

### 3. Bevorzugte Spaltung der höher molekularen Fraktionen zu Gasen und sehr schweren Rückständen.

Wir wollen uns nun einem ganz anders gearteten Beispiel der Phasentrennung von chemischem und technologischem Interesse zuwenden. Es handelt sich um die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln, speziell Weichmachern in Kunststoffen. Derartige Untersuchungen sind die Grundlage einer Beurteilung der Weichmacherflüchtigkeit und -wanderung und der damit zusammenhängenden Bewitterungseigenschaften von Kunststoff-Weichmacher-Systemen, z. B. von Polyvinylchlorid-Phthalsäureestern. Die Flüchtigkeit von Weichmachern aus Kunststoffen wurde bisher meist durch Verfolgung der Gewichtsabnahme entsprechend behandelter Proben bestimmt. Eine andere Methode beruht auf der Messung des Brechungsexponenten der Proben. Da die Weichmacher in den meisten Fällen stark polare Gruppen enthalten, z. B. die Phthalate und Sebacinate die COOR- oder das Mesamol die SO<sub>2</sub>Ar-Gruppe, die im UR starke Absorptionsbanden zeigen, mußte es bei geeigneter Präparations- und Meßtechnik möglich sein, die Konzentrationsveränderung von Weichmachern in Kunststoff-Folien direkt ultrarotspektroskopisch zu verfolgen. An dünnen Folien von 10 bis 15  $\mu$  kann die Bandenintensität von Schlüsselfrequenzen der Weichmacher ohne weiteres gemessen werden. Von dickeren Proben können senkrecht zur Oberfläche Mikrotomschnitte gelegt werden, deren ultrarotmikroskopische Analyse sogar die Aufnahme von Konzentrationsprofilen gestattet<sup>12)</sup>.

Zu den Diffusionsmessungen wurden 10–15  $\mu$  starke Kunststoff-Weichmacher-Folien auf Steinsalzplatten gegossen und bei verschiedenen

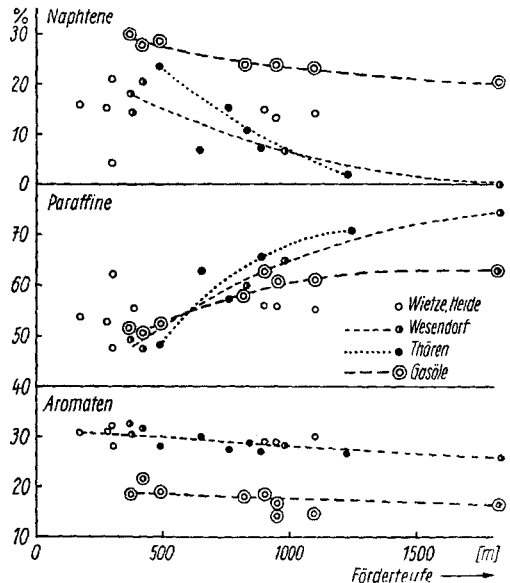


Abb. 5. Ergebnisse der ultrarotspektroskopischen Gruppen-Analyse von Gasölen und Rückständen in Abhängigkeit von der Förderteufe

<sup>12)</sup> H. LUTHER, H. MEYER u. H. LOEW, Z. analyt. Ch. 170, 155 (1959).

Temperaturen und Drucken in Gefäßen gelagert, aus denen auftretende Weichmacherdämpfe abgepumpt werden konnten. Abb. 6 zeigt das Ultrarot-Spektrum einer derartigen Folie. Die zur quantitativen Analyse

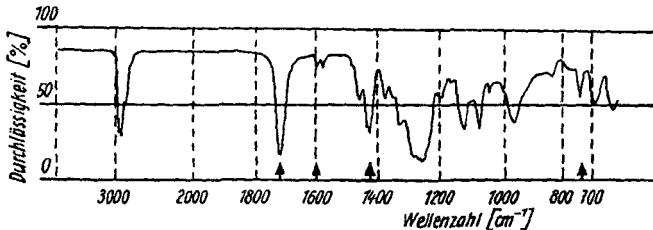


Abb. 6. Ultrarot-Spektrum eines mit Dioktylphthalat weichgemachten Polyvinylchlorids. (↑ Schlüsselbanden DOP; ↑ PVC)

herangezogenen Schlüsselbanden des Esters liegen bei 1725, 1600 und 740  $\text{cm}^{-1}$ ; zur Bestimmung des Kunststoffes ist die Schlüsselbande bei 1430  $\text{cm}^{-1}$  geeignet.

Bei unseren Versuchsreihen setzten wir entweder immer das gleiche PVC (Vestolit S 70) mit verschiedenen Weichmachern oder immer den gleichen Weichmacher (Dioktylphthalat) mit PVC verschiedenen K-

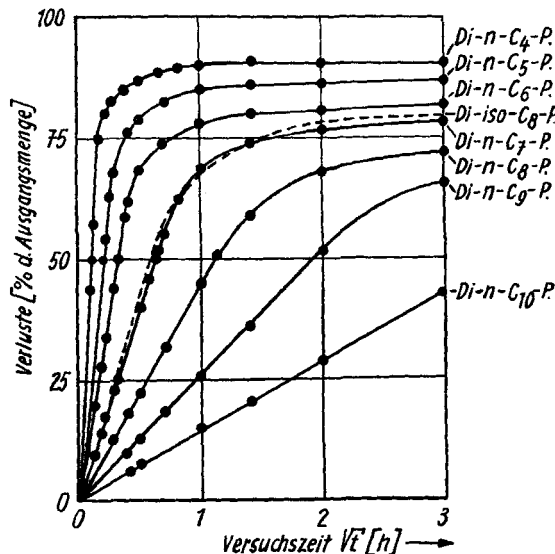


Abb. 7. Phthalsäureester-Verluste aus Polyvinylchlorid-Folien bei 60 °C und  $10^{-6}$  Torr (Ausgangskonzentration 40 Gew.-%)

Wertes von 50–120 ein. Die Weichmacher-Konzentration lag zwischen 20 und 50 Gew.-%, meist bei 40 Gew.-%. Die Versuchstemperaturen umfaßten den Bereich von 40–100 °C; die Versuchsdrucke wechselten zwischen  $10^{-6}$  und 760 Torr<sup>13)</sup>.

Als Beispiel aus den Meßreihen geben wir in Abb. 7 für verschiedene Phthalsäureester ihre aus der Intensitätsänderung ihrer Schlüsselbande errechnete Abnahme in den PVC-Folien bei 60 °C und  $10^{-6}$  Torr über der Wurzel aus der Versuchszeit

<sup>13)</sup> H. LUTHER u. H. MEYER, Z. Elektrochem. im Druck; H. MEYER, Dissert. Braunschweig 1958

wieder. Es ist zu erkennen, daß die Weichmacher in homologen Reihen um so schneller abdiffundieren je niedriger ihr Molekulargewicht bzw. bei isomeren Weichmachern je höher ihr Dampfdruck ist.

Die Auswertung dieser Messungen kann nach den Diffusionsgesetzen erfolgen, wenn erwiesen ist, daß die Diffusion und nicht die Verdampfung von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dem Abtransport der Weichmacher ist. Diese Annahme ist bei  $10^{-6}$  Torr und Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$  erfüllt.

Unter der Grenzbedingung, daß auf der Auflageseite der Folie die Weichmacher-Konzentration noch dem Ausgangswert entspricht und auf der Oberseite 0% beträgt, liefert das zweite Ficksche Gesetz die Gleichung

$$\frac{q_0 - q_t}{q_0} = \frac{1,13}{d} \cdot \sqrt{D \cdot t}; \quad (1)$$

mit

- $q_0$  = Weichmachergehalt der Folie zur Zeit  $t_0$  [g],
- $q_t$  = Weichmachergehalt der Folie zur Zeit  $t$  [g],
- $d$  = Schichtdicke [cm],
- $D$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ],

d. h. die relative Abnahme der Weichmachermenge gegen  $\sqrt{t}$  aufgetragen, sollte für alle Weichmacher eine Gerade ergeben, deren Steigung dem Diffusionskoeffizienten proportional ist.

Abb. 7 zeigt, daß die Beziehung bis zu einem theoretisch zu erwartenden Wert von 50% Verlust des vorhandenen Weichmachers gut erfüllt ist. Variiert man die Weichmacher-Konzentration, wie es bei der in Abb. 8 wiedergegebenen Versuchsreihe für Dioktylphthalat in PVC der Fall ist, so zeigt sich bei einer substanzspezifischen Konzentration ein Sprung in der sonst nur schwachen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Dieser Sprungpunkt liegt in einem Konzentrationsgebiet, in dem die Einfriertemperatur des Kunststoff-

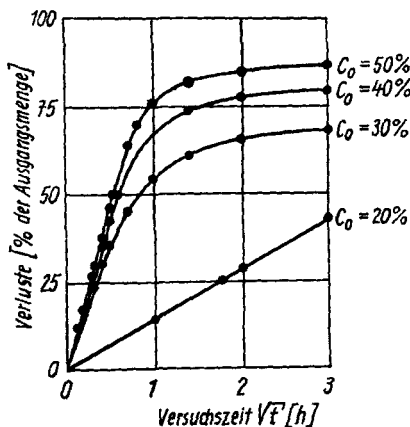


Abb. 8. Dioktylphthalat-Verluste aus Polyvinylchlorid-Folien bei  $60^\circ\text{C}$  und  $10^{-6}$  Torr (Ausgangskonzentration  $C_0$  wechselnd)

Weichmacher-Systems höher als die Versuchstemperatur ist. Diese merkliche Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten in der „plastischen“

und der „festen“ Phase der Kunststoffe macht sich auch bei der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten bemerkbar, die sich für eine Konzentration nach der auch für andere Transportvorgänge gültigen Exponentialgleichung

$$\log D = -E/RT + D_0 \tag{2}$$

befriedigend darstellen läßt, so daß sich Aktivierungsenergiewerte bestimmen lassen. Sie liegen in der Größenordnung von 20 kcal/Mol.

Auch der Einfluß des Polymerisationsgrades kann auf diese Weise untersucht werden (Abb. 9).

Wir wollen hier aber ein anderes Ergebnis unserer Messungen noch etwas ausführlicher behandeln. Wir stellten fest, daß zwischen dem Dampfdruck des Weichmachers bei der jeweiligen Meßtemperatur

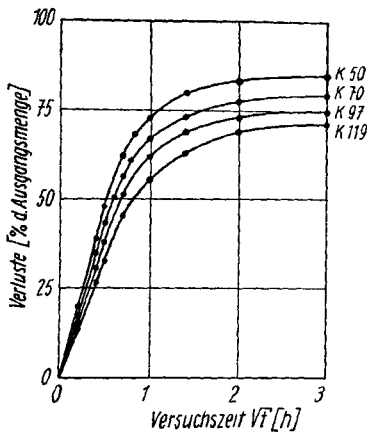


Abb. 9. Dioktylphthalat-Verluste aus Polyvinylchlorid-Folien verschiedenen K-Wertes bei 60 °C und 10<sup>-6</sup> Torr (Ausgangskonzentration 40 Gew.-%)

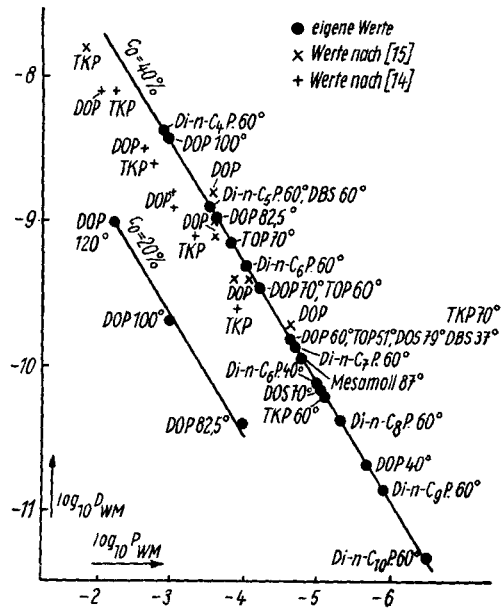


Abb. 10. Abhängigkeit der Weichmacher-Diffusionskoeffizienten in Polyvinylchlorid vom Weichmacher-Dampfdruck.

Zeichenerklärung: Di-n-C<sub>5</sub> · P = Di-n-alkylphthalat. DOP = Diäthylhexyl-phthalat; DBS, DOS = Di-n-butyl- bzw. Di-äthylhexyl-sebacinat; TKP, TOS = Tri-kresyl- bzw. Triäthylhexyl-phosphat

(p<sub>WM</sub>) und dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten (D<sub>WM</sub>) eine Proportionalität besteht. Abb. 10 enthält in doppelt logarithmischer Auftragung die Meßpunkte für eine große Reihe von Weichmachern in

einem PVC mit dem K-Wert 70. Vergleiche mit einer Reihe von Literaturangaben<sup>14-16</sup>) bestätigen das Ergebnis unserer Messungen. Die aus unseren Versuchsergebnissen abgeleitete Beziehung

$$D_{WM} = p_{WM}^{0.82} \cdot 10^{-6} \quad (3)$$

zeigt, daß die Wechselwirkungskräfte im Eigenverband annähernd gleich den Wechselwirkungskräften im Mischsystem PVC-Weichmacher sein müssen.

Die mathematische Behandlung der Diffusionsgesetze war von der Annahme ausgegangen, daß die oberste Schicht gleich nach dem Einsetzen der Diffusion keinen Weichmacher mehr enthielt. Aus allgemeinen Überlegungen schien uns diese Annahme unwahrscheinlich. Wir griffen daher für die experimentelle Untersuchung dieser Hypothese auf ein weiteres Hilfsmittel der UR-Spektroskopie zurück. Das ist die Messung von UR-Spektren mit dem UR-Mikroskop. Mit seiner Hilfe kann man eine Folie geeigneter Schichtdicke in Abschnitten von 20  $\mu$  spektroskopisch durchmessen. Für derartige Untersuchungen schnitten wir von 300  $\mu$  starken Folien mit dem Mikrotom in Querrichtung Proben, die wir entsprechend obiger Schilderung abschnittsweise untersuchten. Es zeigte sich (Abb. 11), daß schon die Ausgangsfolien in den Randschichten etwas weniger Weichmacher (DOP) enthielten als im Inneren. Eine Vakuumbehandlung führte dann zu einem merklichen Abtransport von Weichmacher. Die Aufnahme eines Konzentrationsprofils des in der Kunststoffplatte verbliebenen Weichmachers zeigte, daß nach 4 Stunden auf der Probenrückseite noch keine wesentliche Konzentrationsveränderung eingetreten war, daß aber andererseits auf der Vorderfläche keineswegs die Weichmacher-Konzentration Null herrschte. Obwohl also die Voraussetzungen für den gemachten Ansatz bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten sicher nicht restlos erfüllt waren, hatte die Rechnung doch zu einem brauchbaren Resultat geführt. Das mag daran liegen, daß die Weichmacher-Konzentration auf der Vorderseite der von

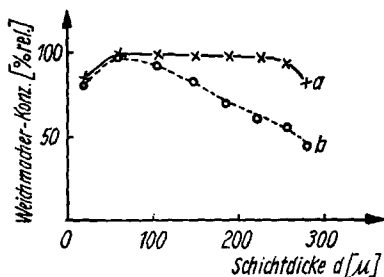


Abb. 11. Weichmacher-Verteilung in einer Polyvinylchlorid-Folie  
a) Versuchsbeginn mit 40% DOP  
b) Nach 4 Stunden bei 60 °C und 10<sup>-6</sup> Torr

<sup>14</sup>) W. KNAPPE, Z. angew. Physik **6**, 97 (1954); **10**, 162 (1958).

<sup>15</sup>) P. A. SMALL, J. Soc. chem. Ind. **66**, 17 (1947).

<sup>16</sup>) H. M. QUAKENBOS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1335 (1954).

uns für die Diffusionsmessungen eingesetzten sehr dünnen Folien tiefer gelegen hatte als es bei starken Folien der Fall ist.

Die technologische Anwendung dieser Methode liegt auf der Hand. Man kann mit ihrer Hilfe die fortschreitende Veränderung von Kunststoffen bei natürlicher oder künstlicher Bewitterung verfolgen. Die Weichmacher-Konzentrationsprofile mehrere Monate lang bewitterter Folien lassen erkennen, daß eine Weichmacherverarmung an der Oberfläche eintritt. Dieses Verhalten mit der technologischen Folge einer Oberflächenversprödung ist nicht für alle Kunststoff-Weichmacher-Systeme das gleiche. Es hängt stark von den gewählten Weichmachern und Stabilisatoren, von vorhandenen oder aus der Luft niedergeschlagenen Verunreinigungen und von den Bewitterungsbedingungen ab. Selbstverständlich kann bei derartigen Messungen auch verfolgt werden, in welcher Weise sich Weichmacher bzw. Kunststoffe bei der Bewitterung verändern.

Damit kommen wir in das ausgedehnte Gebiet reaktionskinetischer Untersuchungen. Hier ist die Zahl der Möglichkeiten selbstverständlich außerordentlich groß. Wenn von ihnen noch nicht in entsprechendem Maße Gebrauch gemacht wurde, dann hat das mehr einen psychologischen und einen materiellen als einen sachlichen Grund. Präparativ arbeitende Chemiker wagten sich bisher ungern an die modernen Meßautomaten, die eine gewisse Einarbeitungszeit erfordern, bevor sie in allen ihren Anwendungsmöglichkeiten ausgenützt werden können. Ferner liegen in den Laboratorien meist so viele Einzelanalysen vor, daß die Geräte nicht für längere reaktionskinetische Untersuchungen frei-

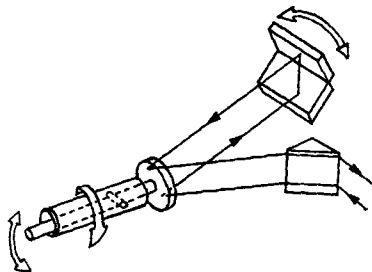


Abb. 12. Spiegelanordnung zur schnellen Registrierung von Ultrarotspektren. (E. S. WATSON, Perkin-Elmer Corp., Privatmitteilung)

gestellt werden können. Physiker sind mit den chemischen Fragestellungen und Arbeitsmethoden nicht ausreichend vertraut. In der letzten Zeit nehmen aber auch die Arbeiten auf diesem Gebiet zu, weil man eingesehen hat, daß gerade bei spektroskopischen Messungen ein Reaktionsablauf rasch und mit guter Genauigkeit kontinuierlich registrierend verfolgt werden kann. Einstellung von Gleichgewichten zwischen Isomeren, Oxydation von Kohlenwasserstoffen, Hydrierungen, Polymerisation

oder Kondensation der verschiedensten Monomeren sind nur einige Gebiete, die erwähnt seien.

Apparativ hat man dann bald die Forderung nach schneller registrierenden Geräten erhoben. Eine für das Ultrarot gefundene Lösung

ist in Abb. 12 dargestellt. Durch die Kombination eines Dreh- und eines Winkelspiegels hinter dem Prisma des Spektrographen wird unter Erhaltung des LITROW-Prinzips mit jeder Umdrehung des routierenden Spiegels ein bestimmter Teil des Spektrums auf den Strahlungsempfänger geworfen. Von dort können die Signale auf den Schirm eines BRAUNschen Rohres übertragen werden. Damit sind mehrere Registrierungen pro Sekunde möglich, d. h. man nähert sich dem Bereich der schnellen Reaktionen.

Schon lange ist es der Wunsch der Chemiker, Vorgänge auf den Oberflächen von Katalysatoren direkt zu verfolgen. Auch in dieser Richtung hat die Ultrarot-Spektroskopie Wege eröffnet. Man hat die Spektren auf dünnen Metallschichten oder auf Adsorbentien haftender Gase in Absorption, in Reflexion und durch Emission unter Zuhilfenahme der schon früher erwähnten Methode der elektronischen Anzeigedeckung gemessen. Da man dabei in großen Bereichen des Spektrums starke Überlagerungen durch Banden der Träger erhält, muß man sich vorläufig noch auf begrenzte Meßbereiche, meist auf das Gebiet über  $2000\text{ cm}^{-1}$  beschränken. Die dabei beobachteten Veränderungen der Spektren müssen mit Vorsicht gedeutet werden, weil durch die Adsorption bedingte Verminderungen der Bewegungsfreiheitsgrade von Molekeln zu Spektrenveränderungen führen können, die nicht durch besondere Bindungszustände an der Oberfläche bedingt zu sein brauchen. Auch Reaktionen mit der Oberfläche oder die Bildung von Folgeprodukten können zu Fehldeutungen Anlaß geben. Trotz der technischen und grundsätzlichen Schwierigkeiten ist es in verschiedenen Fällen gelungen, das Verhalten der von Festkörpern chemisorbierten Molekeln zu beobachten<sup>17)</sup>.

Die vorstehend ausgewählten Beispiele für die Anwendung physikalisch-chemischer Meßmethoden bei der Verfolgung chemischer und physikalischer Prozesse sind subjektiv aus dem Arbeitskreis des Referenten herausgegriffen. Sie können daher nur einen einseitigen Einblick in das Gebiet geben und einige Möglichkeiten aufzeigen. Je nach der Problemstellung wird die eine oder die andere Methode mit weniger Aufwand, rascher oder vollständiger zum Ziel führen. Wissen und Erfahrung erleichtern die Entscheidung über das günstigste Verfahren und den besten Weg.

<sup>17)</sup> R. P. EISENBERG, V. Welt-Petroleum-Kongreß, 1959, Sect. V/3. N. SHEPPARD, in *Molekular spectroscopy*, Pergamon Press, London 1959, S. 277 ff.

*Clausthal, Institut für Brennstoffchemie und Brennstofftechnik der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1960.