

Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien*

Von PD Dr. E. LÜSCHER, Lausanne **

I. Einführung

Die Entwicklung elektronischer Meß- und Steuergeräte hat in den letzten Jahren ein sehr großes Ausmaß angenommen.

Diese neuen Instrumente bieten dem Forschungslaboratorium nicht allein die Möglichkeit, tiefergehende Erkenntnisse zu erarbeiten, sondern spielen eine entscheidende Rolle in der Steigerung der Leistungsfähigkeit und Abkürzung der Entwicklungszeiten für die Erforschung und Ausarbeitung neuer Produkte und Verfahren.

In der chemischen Industrie sind elektronische Geräte nicht nur im Laboratorium, sondern bereits im Fabrikationsprozeß zur Kontrolle und automatischen Steuerung eingesetzt. Ihre Bedeutung wird immer mehr zunehmen. Der Betriebschemiker wird je länger desto mehr auf die Assistenz des Elektronikers und Physikers angewiesen sein.

* Vorgetragen an der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. November 1956 in Zug.

** Institut für technische Physik, Universität Lausanne, und Optisches Labor Metrohm S.A., Herisau und Lausanne.

Wurden von den beiden Herren Vorrednern hauptsächlich die Grundlagen der Elektronik behandelt, so sollen in diesem Referat einige elektronische Geräte samt einigen charakteristischen Anwendungen besprochen werden.

Diese Ausführungen können bei weitem keinen Anspruch auf Vollständigkeit haben, da aus der großen Fülle von elektronischen Apparatetypen eine beschränkte Auswahl getroffen werden mußte.

II. Steuerungsprobleme

Die Technik der Steuerungen und Regelungen¹ hat in den letzten Jahren ganz beachtliche Fortschritte gemacht und ist zu einem fast selbständigen Wissenszweig geworden. Im Ausland sind an vielen Hochschulen ordentliche Lehrstühle dafür errichtet worden.

¹ Als Einführung sei z. B. erwähnt: W. OPPELT, *Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge*, Verlag Chemie, Weinheim 1956. – Wichtigste Zeitschriften für Regeltechnik: *Instruments and Automation* (Pittsburgh), *Regelungstechnik* (München), *Control Engineering* (New York), *Mesures et Contrôle industriel* (Paris).

Die Aufgabe einer Regelung in einer beliebigen Anlage ist, eine physikalische Größe (Strom, Leistung, Temperatur usw.) auf einen vorgegebenen Wert zu bringen und dort zu halten, bis ein neuer Befehl kommt.

Charakteristisch ist, daß die Regelgröße ständig gemessen und mit dem Sollwert verglichen wird. Sobald eine Differenz zwischen Regelgröße und Sollwert festgestellt wird, tritt der Regelungsmechanismus in Funktion und bringt diese Differenz zum Verschwinden.

Als Beispiel betrachten wir eine elektrische Drehmomentenwaage:

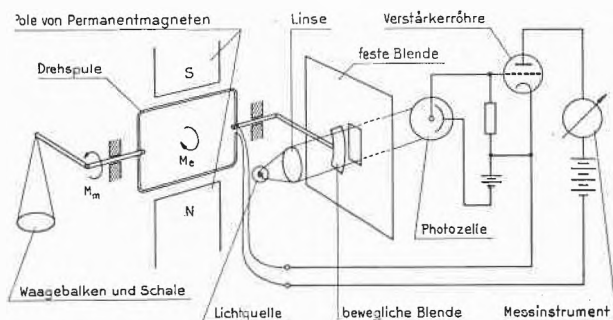


Abb. 1. Elektrische Drehmomentenwaage mit Photozellenabgriff

Bewirkt ein mechanisches Moment M_m eine Auslenkung, so fällt auf die Photozelle Licht, und es fließt solange Strom, bis das elektrische Moment M_e der Spule im permanenten Magnetfeld entgegengesetzt gleich dem mechanischen Moment wird, da die Triode so geschaltet ist, daß sie bei unbeleuchteter Photozelle sperrt. Der durch die Drehspule fließende Strom ist ein Maß für die Größe des Drehmomentes.

Eine andere Anwendung von Lichtsteuerungen ist z. B. eine Anordnung zur Überwachung von Flüssigkeitsniveaus.

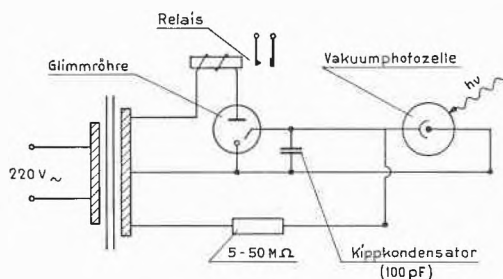


Abb. 2. Lichtsteuerung mit Glimmtriode

Der Widerstand (5 Megohm) und die Photozelle bilden einen Spannungsteiler. Die Glimmröhre² zündet nur bei verdunkelter Photozelle, also z. B. wenn das Licht von einer Flüssigkeitssäule absorbiert wird. Die Anwendung von Glimmtrioden auf Steuerungsprobleme ist deshalb angezeigt, da diese Röhren sofort, auch nach sehr langem Stillstand, betriebsbereit sind und keine Abnutzung zeigen.

Die Hauptentladung Kathode-Anode wird durch einen Strom über die Steuerstrecke Starter-Kathode gezündet. Fällt die Anodenspannung kurzzeitig unter die Brennspannung der Gasentladung, so löscht die Röhre.

² Hersteller: Cerberus GmbH, Bad Ragaz.

Zur Illustration seien einige Daten angeführt:

Zündspannung Kathode-Anode direkt	300-450 Volt $\sim$
Zündspannung Kathode-Starter	120-150 Volt $\approx$
Brennspannung Kathode-Anode	100-120 Volt $\approx$
Mittlerer Anodenstrom	20 mA
Starter-Steuerstrom für Kippsteuerung	2-10 μ A

III. Meßgeräte

Die Anwendungen der Elektronik auf dem Gebiet der Meßgeräte sind so mannigfaltig, daß es schwer fällt, eine kleine, aber typische Auswahl zu treffen.

a) Konduktometer

Leitwertmessungen an Elektrolyten geben dem Chemiker oft wertvolle Auskünfte über den chemischen Zustand einer Lösung. Wichtig sind z. B. konduktometrische Titrationen³, die immer mehr angewandt werden. Ohne näher auf die theoretischen Grundlagen⁴ einzugehen, sei an die Elektrodenpolarisation erinnert, die der Grund dafür ist, daß konduktometrische Messungen fast ausschließlich mit Wechselspannung durchgeführt werden. Lediglich für Lösungen mit sehr geringer Leitfähigkeit wird vorteilhaft mit hoher Gleichspannung gemessen; dabei können die auftretenden Polarisationsspannungen vernachlässigt werden.

Als Ersatzschaltbild eines Leitfähigkeitsmeßgefäßes können wir die Darstellung in Abb. 3 benutzen:

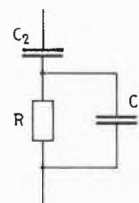


Abb. 3. Ersatzschema für Leitfähigkeitsmeßzelle

C_1 stellt die Kapazität zwischen den Meßelektroden dar. Mit C_2 symbolisieren wir die an den Elektroden durch Polarisation sich bildende Kapazität. R ist der Widerstand der Lösung. Bezeichnen wir noch die Kreisfrequenz mit ω , so wird der kapazitive Widerstand nach unserem Ersatzschema gleich

$$R_{C_1} = \frac{1}{\omega C_1}.$$

Je größer die Frequenz ω ist, desto kleiner wird der Einfluß der Polarisationskapazität. Allerdings wächst dabei der Einfluß der Nebenschlußkapazität C_1 .

In Abb. 4 ist der prinzipielle Aufbau eines modernen Konduktometers⁵ dargestellt.

Die Meßspannung wird dem Transformator entnommen. Mit einem Röhrenvoltmeter wird der Spannungsabfall, erzeugt durch den Meßstrom am Widerstand R_1 , gemessen. Dank einer

³ Vgl. JANDER/PFUNDT, *Die konduktometrische Maßanalyse*, Stuttgart 1945. - E. GREUTER, *Metrohm-Bulletin* 1 (1950) Nr. 3.

⁴ C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam 1952.

⁵ Hersteller: Metrohm AG, Herisau.

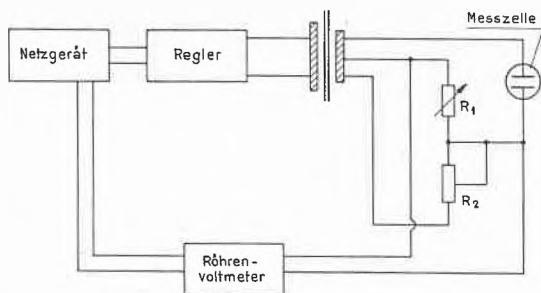


Abb. 4. Prinzipschema Metrohm-Konduktoskop

starken Gegenkopplung des Röhrenvoltmeters ist eine gute Linearität gewährleistet. Über das Potentiometer R_2 wird eine Kompensationsspannung auf die Meßzelle appliziert, um jederzeit die volle Skalenlänge des Meßinstrumentes auszunutzen.

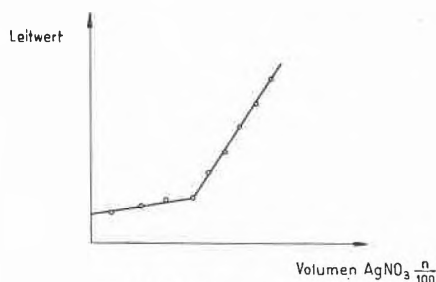


Abb. 5. Leitwertkurve
Titration von Cl^- mit $\frac{n}{100}$ - AgNO_3

In Abb. 5 ist der Verlauf des Leitwertes bei einer Titration von Chlorionen mit $\frac{n}{100}$ -Silbernitratlösung dargestellt.

b) Direktanzeigendes Flammenphotometer

Dank den sehr vollkommenen Geräten zur Flammenphotometrie hat diese in den letzten fünfzehn bis zwanzig Jahren große Fortschritte⁶ gezeitigt. Diese sind in starkem Maße beeinflusst worden von den neuen Ent-

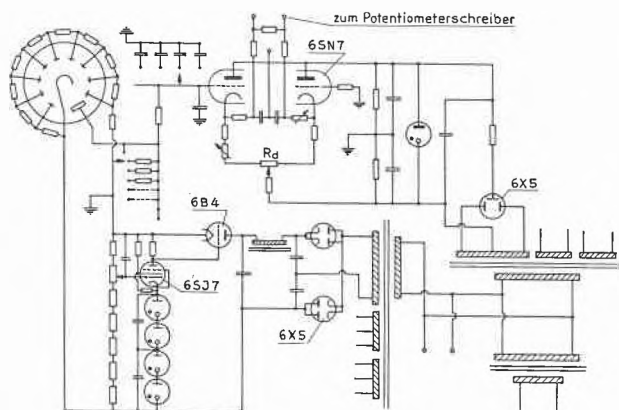


Abb. 6. Elektrisches Schaltschema zum registrierenden Flammenphotometer

⁶ Symposium on Flame Photometry, ASTM Publication No. 116, Philadelphia 1952. – R. HERRMANN, *Flammenphotometrie*, Berlin 1956.

wicklungen auf dem Gebiet der Photozellen und Photomultiplier.

Die Tendenz im Bau moderner Geräte geht immer mehr in Richtung der Automatisierung, auch der reinen Messungen. Immer mehr Meßinstrumente werden mit direkter Registrierung ausgerüstet. Routinemessungen sollen dabei möglichst von Hilfspersonal auszuführen sein. Dabei ist leider nicht zu vermeiden, daß sich die Tätigkeit des modernen Wissenschaftlers immer mehr auf den Schreibtisch allein beschränkt.

In Abb. 6 ist das elektrische Schaltschema eines registrierenden Flammenphotometers nach KING und PRIESTLEY⁷ dargestellt.

Man erkennt die beiden Hauptteile der elektrischen Schaltung; unten den stabilisierten Hochspannungsteil für die Dynodenspannungen des Photomultipliers und oben den Kathodyn-Brückenverstärker. Der Dunkelstrom des Photomultipliers kann mit dem Potentiometer R_d weitgehend kompensiert werden. Als Registrierinstrument wird ein Potentiometerschreiber mit einer Empfindlichkeit im Endausschlag von 10 mV verwendet.

Das Prisma des Monochromators (in LITROW-Montierung) wird synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers gedreht.

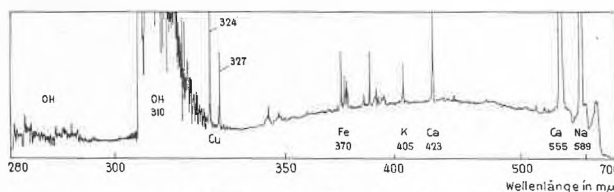


Abb. 7. Typisches Flammenspektrum

Ein typisches Flammenspektrum einer Cu, Fe, K, Ca und Na enthaltenden Probe ist in Abb. 7 dargestellt.

Die Flammenphotometrie wird häufig bei Untersuchungen von biologischem Material⁸ auf Mineralien angewandt. Es können vor allem die Elemente, deren Atome ein sehr niedriges Anregungspotential besitzen, bestimmt werden. In Tab. 1 sind einige dieser Elemente aufgeführt:

Tab. 1

Element	Wellenlänge mμ	Anregungspotential eV
Ag	328,0	3,8
Al	396,1	3,1
Ba	553,5	2,2
Ca	422,6	2,9
Cr	425,4	2,9
Cu	324,7	3,8
Fe	371,9	3,3
K	766,4	1,6
Li	670,7	1,8
Na	588,9	2,1
Pb	405,7	4,4

⁷ Esso Laboratories, Standard Oil Development Co., Linden (New Jersey).

⁸ A. R. ROBINSON, K. J. NEWMAN und E. J. SCHOEK, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1026. – D. W. BRITE, *Anal. Chem.* 27 (1955) 1815.

Nicht nur in der Flammenphotometrie, sondern auf dem ganzen Gebiete der Spektroskopie wurden in den letzten Jahren wegen der immer mehr angewandten elektronischen Hilfsmittel entscheidende Fortschritte erzielt. Es seien deshalb im folgenden noch einige weitere Gebiete der Spektroskopie kurz besprochen.

c) Automatische Emissionsspektroskopie

Schwache Linienintensitäten können mit einer gewöhnlichen Vakuumphotozelle kaum gemessen werden, da an den Verstärker zu hohe Anforderungen gestellt werden müßten, die wegen des Rauschens (JOHNSON-Effekt) kaum erfüllt werden können. Erst die Entwicklung der Photomultiplier ermöglichte es, direkt messende und auswertende Emissionsspektrographen zu bauen. Die Photoemulsion mit ihren vielen Nachteilen als Strahldetektor wird bei dieser Apparatur ersetzt durch Photomultiplier. Man wünscht Photomultiplier mit hoher Vervielfachung und möglichst kleinem Dunkelstrom.

Wie gut diesen Ansprüchen entsprochen werden kann, wurde von BAUMGARTNER⁹ ausgeführt.

Für die Grundlagen der direkten Emissionsanalyse sei auf die Literatur¹⁰ verwiesen.

In Abb. 8 ist ein Prinzipschema eines solchen Gerätes dargestellt. Zur Erzeugung des Analysenfunkens

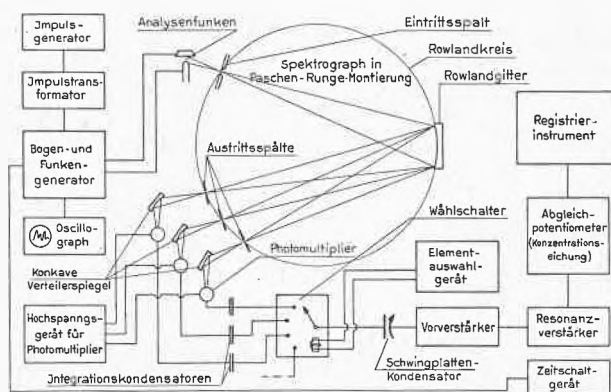


Abb. 8. Prinzipschema eines direkt auswertenden Emissionsspektrographen

oder -bogens wird ein impulsgesteuerter Generator verwendet, wie er von BARDÓCZ¹¹ entwickelt wurde. Der Hauptvorteil des elektronisch gesteuerten Funkengenerators gegenüber dem mechanisch gesteuerten liegt in der Möglichkeit großer Einstellungsvariation in bezug auf Funkenintervalle, Zündmoment und Frequenz. Dazu brennt der elektronisch gesteuerte Funken- bzw. Abreißbogen stabiler, was wesentlich ist für die Analysengenauigkeit.

⁹ W. BAUMGARTNER, erscheint demnächst in der *Chimia*.

¹⁰ E. LÜSCHER, *Grundlagen für die direkte Auswertung von Emissionsspektren*, Berlin 1956.

¹¹ Á. BARDÓCZ, *Spectrochim. Acta* 5 (1953) 397.

Der Spektrograph mit einem konkaven Reflexionsgitter ist in der Montierung von RUNGE und PASCHEN. Anstelle der Photoemulsion (Film oder dünnen Platten) sind Sekundärspalte montiert, die die einzelnen interessierenden Spektrallinien ausblenden. Von diesen Blenden fällt das monochromatische Licht auf oberflächlich aluminisierte Spiegel, die es auf die entsprechenden Photomultiplier lenken. Da vor allem im Spektralbereich von 200 m μ bis 800 m μ gearbeitet wird, können handelsübliche Photomultiplier verwendet werden. Der von den Photomultipliern erzeugte Photostrom ist der Spektrallinienintensität proportional und wird im elektronischen Meßteil ausgewertet. Die in Abb. 8 dargestellte Auswertung ist von HASLER und DIETERT¹² entwickelt worden. Der Photostrom jedes einzelnen Photomultipliers wird mittels je eines hochisolierten Kondensators über eine bestimmte Zeit integriert. Die Ladungen der Kondensatoren werden dann nacheinander gemessen und auf einem Schreiber, dessen Papier direkt in Gehalts-% geeicht sein kann, aufgezeichnet. Um die Schwierigkeiten einer Gleichstromverstärkung zu umgehen, wird die Gleichspannung der Integrationskondensatoren mit einem Schwingplattenkondensator in Wechselspannung konvertiert.

Dauert die reine Analysenzeit für eine Bestimmung von sechs Elementen in einer Eisenlegierung ohne Probenvorbereitung nach der photographischen Methode bestenfalls 12 bis 15 Minuten, kann mit einem solchen direktauswertenden Spektrographen die Zeit für dieselbe Bestimmung auf 60 bis 80 Sekunden herabgesetzt werden.

Beträgt die mittlere Streuung in Prozenten der betreffenden Elementkonzentration nach der photographischen Methode 3 bis 8% bei einer Analyse von hochlegierten Stählen, so wurden mit direktauswertenden Geräten mittlere Streuungen¹³ von 1% festgestellt.

Wird bei dem oben beschriebenen Spektrographen jede interessierende Linienintensität mit einem separaten Photomultiplier gemessen, sind ebenfalls Geräte¹⁴ nach ORSAG¹⁵ mit nur zwei Multipliern erhältlich, wovon der eine auf der Standardlinie fixiert bleibt und der zweite beweglich montiert ist, so daß die Spektrallinien nacheinander abgetastet werden können.

In neuester Zeit wurde auch ein direktauswertender Spektrograph¹⁶ für das Gebiet des Vakuum-Ultravioletten entwickelt, der vor allem interessant ist für die Bestimmung einiger wichtiger Nichtmetalle in Stahllegierungen.

d) Spektralphotometer

Auch auf dem Gebiet der Absorptionsspektrometrie hat die Elektronik offene Türen gefunden. Visuelle Methoden sind von objektiven fast ganz verdrängt worden.

Aus der erdrückenden Zahl von Anwendungen des Spektralphotometers sei lediglich eine herausgegriffen, nämlich die Untersuchung des Tautomerie-Gleichge-

¹² M. F. HASLER und H. W. DIETERT, *J. Opt. Soc. Amer.* 34 (1944) 751.

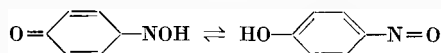
¹³ D. MANTERFIELD und W. S. SYKES, *Foundry Trade J.*, Oct. 1955, S. 417.

¹⁴ Bezugsquelle: Cameca, Paris.

¹⁵ J. ORSAG, *Spectrochim. Acta* 6 (1953) 80.

¹⁶ E. LÜSCHER, *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 492.

wichtiges zwischen Chinonmonoxim und *p*-Nitrosophenol nach ANDERSON und GEIGER¹⁷:



Um zu bestimmen, welche der beiden tautomeren Verbindungen in der Lösung vorherrscht, vergleicht man das Absorptionsspektrum der Verbindung mit den Spektren der beiden Methylester, die sich rein darstellen lassen und nicht der Tautomerie unterliegen. In Abb. 9 sind die drei Absorptionsspektren dargestellt. Die Ähnlichkeit der Kurven des tautomeren Gemisches und des Chinonoxim-methylesters zeigen, daß das Gleichgewicht in Äther weitgehend zugunsten der Chinonoximform verschoben ist.

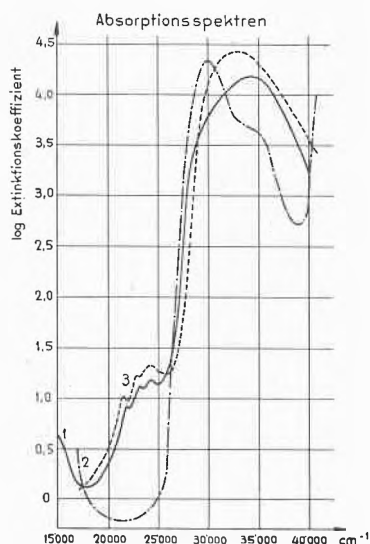
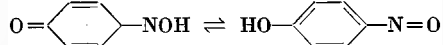


Abb. 9

Chinonmonoxim $\rightleftharpoons$ *p*-Nitrosophenol



Kurve 1: Chinonmonoxim $\rightleftharpoons$ *p*-Nitrosophenol

Kurve 2: *p*-Nitrosoanisol

Kurve 3: *p*-Chinonmonoxim-Methylester in ätherischer Lösung

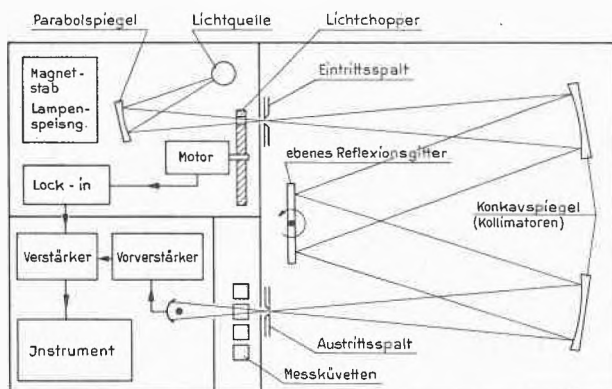


Abb. 10. Direktanzeigendes Spektralphotometer

Ein direktanzeigendes Spektralphotometer ist in Abb. 10 aufgezeichnet.

Der Gittermonochromator ist in der Montierung von CZERNY-TURNER¹⁸. Damit eine Wechselstromverstärkung angewandt werden kann, wird der Lichtstrahl vor dem Eintrittsspalt mit einer rotierenden Lochblende moduliert, und dieselbe Modulationsfrequenz steuert direkt den Meßverstärker (sogenanntes lock-in-System); damit ist die Messung unabhängig von möglichen Frequenzschwankungen des Netzes. Gleichzeitig kann mit diesem System ein großer Teil des Dunkelstromes der Photozelle eliminiert werden, da nur Signale mit der Modulationsfrequenz verstärkt und gemessen werden.

e) Ultrarot- und Raman-Spektrometrie

Die große Bedeutung der Ultrarotspektroskopie¹⁹ in der modernen Chemie verdankt diese vor allem den gewaltigen Fortschritten des Instrumentenbaues, vorab der Elektronik. Wohl würde heute die Raman-Spektroskopie dieselbe Schlüsselstellung in der modernen Chemie einnehmen wie die Ultrarotspektroskopie, allein der Raman-Apparatebau ist aus eigentlich unerklärlichen Gründen hinter den immer mehr vervollkommenen Ultrarotgeräten zurückgeblieben.

Eine grobe Einteilung des ultraroten Spektralbereiches kann nach molekülspektroskopischen Gesichtspunkten etwa folgendermaßen vorgenommen werden.

Bereich der Oberschwingungen (speziell der CH-Bindung)	0,8 bis 2 μ (12 500 bis 5000 cm^{-1})
Grundschiwingungen	2,5 bis 30 μ (4000 bis 330 cm^{-1})
Rotationen	oberhalb 50 μ (unterhalb 200 cm^{-1})

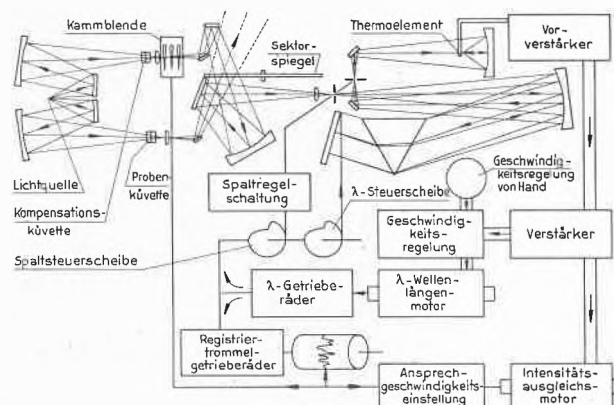


Abb. 11. IR-Spektrometer

Der überwiegende Anteil der praktisch wichtigen Spektren wird in Absorption beobachtet. Dabei können nur solche Rotationen und Vibrationen der Moleküle angeregt werden (d.h. also Absorptionsspektren nachgewiesen), die eine Änderung des elektrischen Dipolmomentes hervorrufen (ultrarotaktive Substanzen). Rotationen und Schwingungen ohne Dipolmomentänderungen können nicht mit ultrarotspektroskopischen Methoden nach-

¹⁸ M. CZERNY und A. F. TURNER, Z. Physik 61 (1930) 792.

¹⁷ L. C. ANDERSON und M. B. GEIGER, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3064.

¹⁹ Als Einführung sei empfohlen: W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1954.

gewiesen werden, sondern hier muß der Raman-Effekt²⁰ herangezogen werden.

In Abb. 11 ist ein Blockschema eines modernen Doppelstrahl-Ultraspektrometers²¹ dargestellt.

Der Monochromator ist in LITROW-Aufstellung. Die beiden vom NERNST-Stift ausgehenden Lichtbündel werden mit Hilfe eines rotierenden, einseitig verspiegelten Sektors und dem nachfolgenden Spiegelsystem abwechselnd auf den gekrümmten Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Als Detektor wird ein Vakuumthermoelement oder eine GOLAY-Zelle verwendet. Bei ungleicher Intensität der beiden Lichtbündel entsteht eine Wechsellspannung (13 Hz), die durch einen Resonanzverstärker verstärkt wird und über einen Servomotor die Kammbende so lange verschiebt, bis gleiche Intensität der beiden Bündel erreicht ist. Mit der Bewegung der Kammbende ist ein Trommelschreiber gekoppelt, der die Durchlässigkeit der Probe aufzeichnet. Ein zweiter Motor treibt den Vorschub der Registriertrommel und betätigt gleichzeitig eine Steuerscheibe, die die Drehung des LITROW-Spiegels besorgt. Eine zweite Steuerscheibe regelt die Eintrittsspaltbreite derart, daß dem Empfänger ein konstanter Energiestrom zugeführt wird, indem der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle und der Durchlässigkeit des Monochromators Rechnung getragen wird. Dadurch erhält man bei jeder Wellenlänge eine optimale Auflösung.

Die mit der Spaltbreiteverkleinerung verbundene Verstärkungserhöhung bringt eine Verschlechterung des Verhältnisses Signal zu Rauschpegel mit sich. Diese Verschlechterung wird durch Verkleinerung der Bandbreite mit Hilfe elektrischer Filter ausgeglichen.

Als Beispiel ist in Abb. 12 das UR-Spektrum im Bereich von 3500 bis 700 cm^{-1} von Dicyandiamid aufgezeichnet.

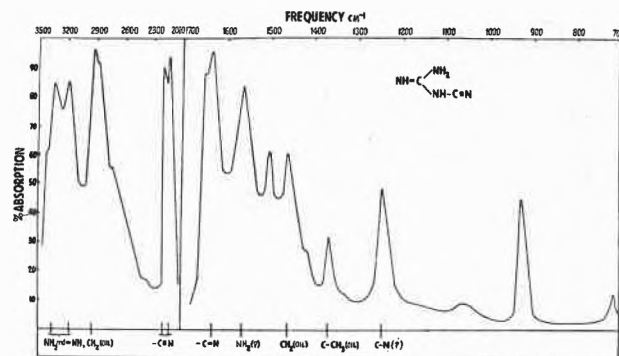
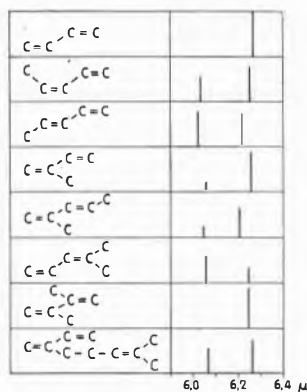


Abb. 12. Dicyandiamid

In Abb. 13 ist als weiteres Beispiel die Lage der C=C-Valenzschwingungsbanden in konjugierten Olefinen nach RASMUSSEN²² schematisch dargestellt.

Abb. 13. Lage der C=C-Valenzschwingungsbanden in konjugierten Olefinen



²⁰ Kurze Einführung: W. OTTING, *Der Raman-Effekt*, Berlin 1952.

²¹ Hersteller: Perkin-Elmer Co., Norwalk (USA).

²² A. S. RASMUSSEN, *Fortschr. Chem. Naturst.* 5 (1948) 331.

In Abb. 14 ist der Einfluß der Konjugation an Polyäthylendiphenyl-Derivaten dargestellt.

Mit zunehmendem n erkennt man eine Verschiebung nach kürzeren Wellenzahlen.

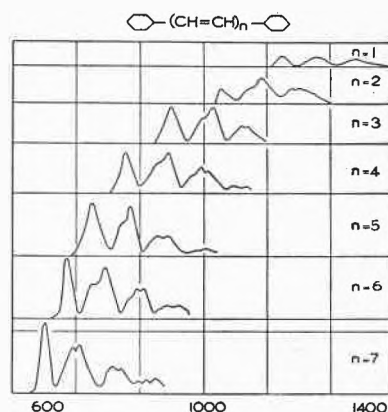


Abb. 14. Konjugationseffekt an Polyäthylendiphenyl-Derivaten

In Abb. 15 sind einige charakteristische Absorptionen für aromatische Substitutionstypen dargestellt.

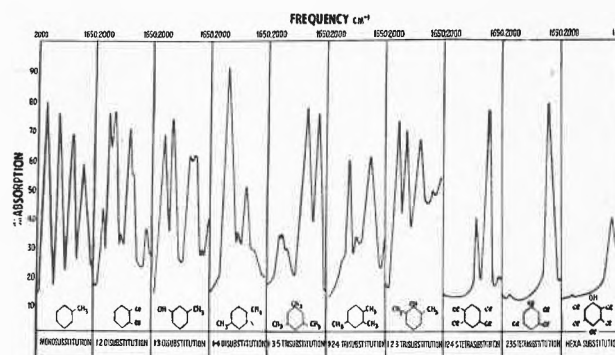


Abb. 15. Aromatische Substitutionstypen

Leider können wir in diesem Zusammenhang nicht weiter auf die mannigfachen Probleme der UR-Spektroskopie eingehen und müssen auch hier auf die Literatur²³ verweisen.

Eine Arbeit von BUSING²⁴ im Jahre 1952 über eine neue Raman-Apparatur beginnt mit folgenden Worten:

„Perhaps the greatest single advance in experimental Raman Spectroscopy since its discovery in 1928 has been the introduction of photoelectric methods for the detection and recording of the spectrum.”

Das «perhaps» können wir heute entschieden streichen. Bedenkt man, daß bei photographischen Aufnahmen der zum Teil sehr schwachen Raman-Linienintensitäten oft tagelang, ja sogar wochenlang exponiert werden mußte, so bedeutet es einen wesentlichen Fortschritt,

²³ L. J. BELLAMY, *Infra Red Spectra of Complex Molecules*, London 1954 (übersetzt von W. BRÜGEL, Darmstadt 1955). – H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON und J. R. DANGLER, *Infrared Determination of Organic Structure*, New York 1949.

²⁴ W. R. BUSING, *J. Opt. Soc. Amer.* 42 (1952) 774.

daß mit photoelektrischen Geräten die Expositionszeit auf Minuten oder höchstens Stunden herabgesetzt werden konnte.

In Abb. 16 sehen wir ein Blockschema eines modernen Raman-Spektrographen.

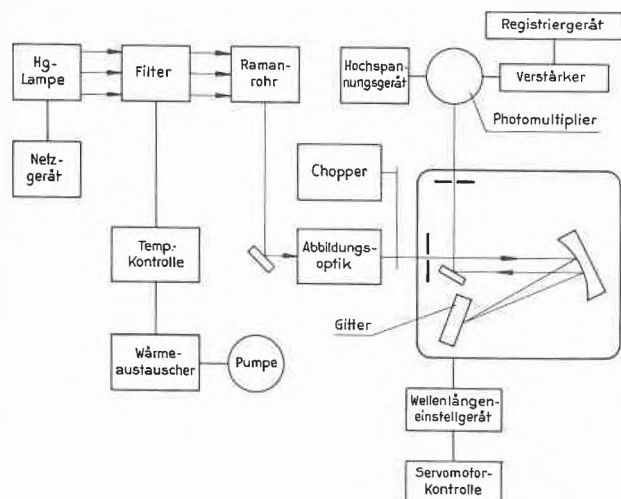


Abb. 16. Ramanspektrograph

Wie beim UR-Gerät wird der Lichtstrahl moduliert, was eine Wechselstromverstärkung ermöglicht. Als besonders intensive Lichtquelle wird immer mehr die Toronto-Lampe von WELSH²⁵ verwendet, diese kann auch selbst angefertigt werden, wie dies Professor GÜNTARD an der ETH kürzlich tat.

Wesentlich ist hier die Stabilisierung der Lampen- speisung, was wieder mit einem elektronischen Regulator geschieht.

f) Röntgenfluoreszenzspektrometer

Die Grundlagen der Röntgenfluoreszenzspektroskopie sind schon sehr lange bekannt²⁶. Es brauchte jedoch mehr als zwanzig Jahre, bis sich diese Methoden ins Programm der Analysenlaboratorien eingeführt haben.

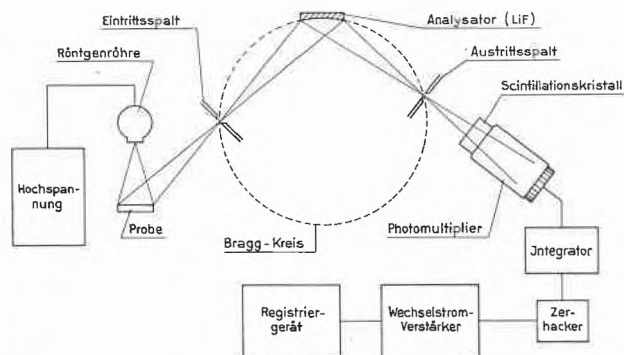


Abb. 17. Schematische Darstellung eines X-Ray-Spektrometers

²⁵ H. L. WELSH (University of Toronto), beschrieben in J. W. KEMP et al., *J. Opt. Soc. Amer.* 42 (1952) 811.

²⁶ J. W. DU MOND und H. A. KIRKPATRICK, *Rev. Sci. Instr.* 1 (1930) 88. — G. HEVESY, *Chemical Analysis by X-Ray and Its Application*, New York 1932.

In Abb. 17 finden wir eine schematische Darstellung eines solchen Spektrometers²⁷. Der Photomultiplier wird hier als Szintillationszähler mit Anthracen als Leuchtkristall verwendet. In andern Ausführungen sind GEIGER-MÜLLER-Zählrohre montiert.

Prinzipiell können Elemente der Atomnummer 20 und höher nach dieser Methode nachgewiesen werden, da der Wirkungsquerschnitt der leichten Atome zu klein ist bzw. die Sekundärstrahlung zu weich.

Die gegenwärtig wichtigste Anwendung findet die Röntgenfluoreszenzspektroskopie in der Analyse von Schwermetallverbindungen, hochtemperaturfesten Stählen und Speziallegierungen für die Atomreakorteknik²⁸. Ebenfalls können organische Substanzen auf bestimmte Elemente untersucht werden²⁹.

g) Magnetische Kernresonanz

Die magnetische Kernresonanz, deren Grundlagen von F. BLOCH³⁰ geschaffen wurden, ist eines der jüngsten Werkzeuge des Chemikers. Im Kernresonanzversuch wird die Larmorpräzessionsfrequenz von Atomkernen, herrührend von ihrem Spin und dem damit zusammenhängenden magnetischen Moment, in einem homogenen Magnetfeld gemessen.

Die Präzessionsfrequenz, die praktisch durch die Größe der Kernmomente und des Magnetfeldes bestimmt ist, wird in geringem Maße durch die Wechselwirkung mit Nachbaratomen modifiziert. Diese Beeinflussung kann sich als Verschiebung, Verbreiterung oder Aufspaltung der Resonanz äußern. Die Anwendung in der Chemie beruht auf der Beobachtung dieser Effekte. In Abb. 18 ist die schematische Meßanordnung nach BLOCH dargestellt. Um das Resonanzsignal beobachten zu können, wird die Frequenz des zusätzlichen Hochfrequenzfeldes, erzeugt vom Sender, in dem interessierenden Bereich variiert.

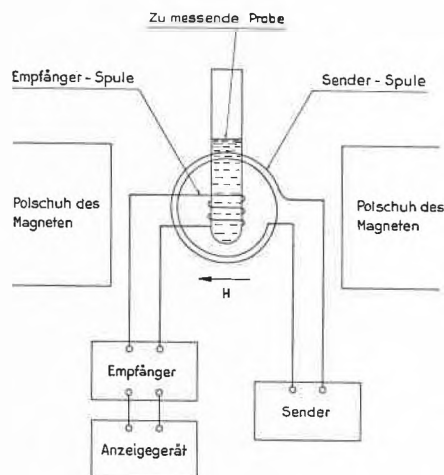


Abb. 18. Schema nach BLOCH (*Physic. Rev.* 70 [1946] 460)

²⁷ Hersteller: Philips, Eindhoven; General Electric, Schenectady; Applied Research Laboratories, Glendale.

²⁸ W. J. CAMPBELL und H. F. CARL, *Anal. Chem.* 26 (1954) 800.

²⁹ E. LÜSCHER, *Microchim. Acta* 1955, Heft 2-3, S. 696.

³⁰ F. BLOCH, *Physic. Rev.* 70 (1946) 460.

Auf Abb. 19 ist der Aufbau einer solchen Anlage von MANUS und BOREL³¹ an der Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne ersichtlich.

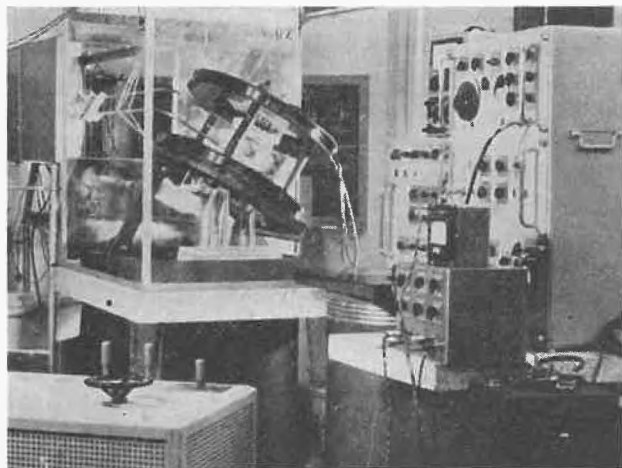


Abb. 19

Verschiebungen der Kernresonanzfrequenz können die Folge von Abschirmungen des äußern Magnetfeldes am Kernort durch die Elektronenhülle sein. Diese kleinen diamagnetischen Abschirmungen sind für gleiche Kerne in verschiedenen Bindungskonfigurationen, d. h. an chemisch verschiedenen Orten im Molekül, etwas verschie-

³¹ C. MANUS und J. P. BOREL (Institut de Physique technique de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne), vgl. auch *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 617.

den, wie wir es auf Abb. 20 für das Sauerstoffisotop ^{17}O erkennen.

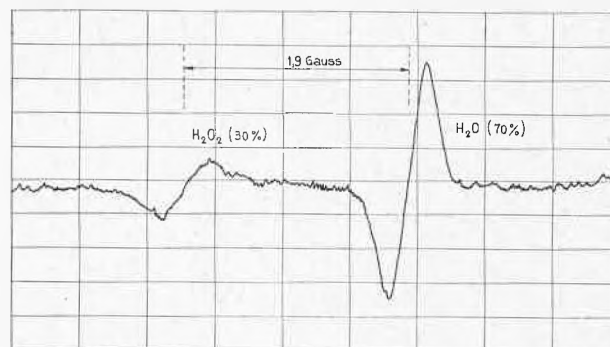


Abb. 20. ^{17}O -Shifts in H_2O und H_2O_2
Volumen: 3 cm³. Feld: 10000 Gauß (5,77 MHz)

Die Verschiebung des Signals zwischen H_2O und H_2O_2 beträgt 1,9 Gauß. Die Häufigkeit des Isotopes ^{17}O im normalen Sauerstoff beträgt $3,7 \cdot 10^{-2}$ Prozent, also eine genügende Menge, um ein Kernsignal zu beobachten. Das Kernmoment von ^{17}O ist $-1,8930$ Bohr'sche Magneton ($e/2Mc \cdot \hbar$) und der Spin $5/2 \hbar$.

Die Methoden der Kernresonanz sind ein wertvolles Hilfsmittel zur Abklärung der Elektronenverteilung im Molekül, Strukturbestimmungen und Identifikation von bestimmten organischen Gruppen.

Mit dieser sehr bescheidenen Auswahl von elektronischen Hilfsmitteln im chemischen Laboratorium sollen diese Ausführungen schließen.