

CPYRGHT

Aussprache über

TECHNIK DER ULTRAROT-SPEKTROSKOPIE

0 24987

im Institut f. physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br., Hebelstr. 38

vom 17. bis 18. November 1952.

Montag, 17. Nov. 1952

9<sup>00</sup> - 12<sup>30</sup> h

I. Das Spektrum und seine Auswertung:

Frequenz- und Intensitäts-Auswertung; Integration von Absorptionsbanden; Qualitative und quantitative Analyse; Reproduktion von Spektren; Spektrenkatalog und Atlas; Literaturzusammenstellung.

Bisher vorgesehene Referate:

X Mutter, X Oswald, X Schmid.

- Gemeinsames Mittagessen - (Zähringer Grill, Bertholdstr.)

15<sup>00</sup> - 18<sup>00</sup> h

II. Aufnahmetechnik:

Vorbereitung der Substanzproben im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand; Gas-, Heiz-, Kühlkühvetten; Lösungsmittel; UR-Mikroskopie; Schichtdickenmessung.

Bisher vorgesehene Referate:

X Schiedt, X Rothdurf.

X F. u. n. k.

- Gemeinsames Abendessen - (Im Grossen Bären, Oberlinden)

Dienstag, 18. Nov. 1952

8<sup>45</sup> - 12<sup>30</sup> h

III. Das Spektrometer:

Bisherige und zukünftige Entwicklung; Eichung; Justierung; Leistungsfähigkeit und Reproduzierbarkeit; Zubehör.

Bisher vorgesehene Referate:

X Hausdorff, X Schmid.

- Mittagessen -

Während der Tagung:

Praktische Vorführungen und Institutsbesichtigung.

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 Beispiel einer quantitativen Analyse.

Bei den grossen Genauigkeiten, die bei der UR-Analyse als spezifische Bestimmungsmethode erreicht werden kann, sollte experimentell nachgeprüft werden, welche Genauigkeit speziell in der  $\gamma$ -Isomeren-Bestimmung technischer Rohprodukte möglich ist. Wegen des nur in sehr kleinen Konzentrationen auftretenden  $\epsilon$ -Isomeren und <sup>geringer</sup> geringen Löslichkeit von  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan in Schwefelkohlenstoff, wurde nur das Dreistoffsystem  $\alpha, \gamma, \delta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> untersucht. Damit durch Vorbehandlung der Proben kein  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan verloren gehen kann, wurden die Proben direkt in Schwefelkohlenstoff gelöst und ihre Spektren im Perkin-Elmer - UR-Spektrometer Mod.21 mit Steinsäureoptik aufgenommen (100 mg/5cm<sup>3</sup>, d=1mm). Grössere Konzentrationen sind wegen Erreichung der Löslichkeitsgrenze, grössere Schichtdicken wegen der damit verbundenen stärkeren Absorption durch das Lösungsmittel im zu messenden Bereich (7-15,5  $\mu$ ) nicht von Vorteil.

In den Rohprodukten sind verschiedentlich störende Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung enthalten (Chlorbenzole und höher chlorierte Cyclohexane u.a.), deren Absorptionsbanden sich zum Spektrum der Hauptbestandteile addieren. Damit nun einzelne Störbanden erkannt und eliminiert werden können, werden alle Schlüsselbanden zur Analyse verwendet:

$\gamma$ :	7,85 $\mu$	x10,34 $\mu$	x11,00 $\mu$	x11,84 $\mu$	x14,54 $\mu$	x14,98 $\mu$
$\alpha$ :	7,64 $\mu$	7,95 $\mu$				
$\delta$ :	7,55 $\mu$	8,13 $\mu$	10,17 $\mu$	13,23 $\mu$		

Aus ihnen <sup>werden</sup> wird durch dreigliedrige Determinantenrechnung<sup>1)</sup> die Anteile zunächst näherungsweise berechnet. Mit den so errechneten Isomerenanteilen wird der durch Bandenüberlagerung hervorgerufene Untergrund für die Schlüsselbanden bestimmt und von den gemessenen  $\log I_0/I$  abgezogen. ~~Wählt~~ Wählt man für den  $\gamma$ -Gehalt die obigen 5 Schlüsselbanden (x), so ergeben sich im allgemeinen nur Schwankungen von  $\pm 1$  bis 2%, in sehr ungünstig gelagerten Fällen bis zu  $\pm 3\%$  abs. Bei gereinigten Produkten (Anreicherungen) schwanken die Werte aus den 5 Schlüsselbanden um  $\pm 0,5$  bis 1% abs.

Auf beobachtete Fehlerquellen wurde besonders hingewiesen:

- 1.) in den Apparat eindiffundierte Gase (Lösungsmittel) können durch Eigenabsorption eine zu messende Bande stören und sogar völlig unterdrücken.

2) Einzelne Proben zeigen ein ab etwa 11  $\mu$  zunehmendes Kontinuum das weder durch  $H_2O$  noch durch  $HCl$  verursacht ist, wie die Untersuchungen<sup>en</sup> ergeben haben. Es täuscht bei Banden grösserer Extinktionen einen grösseren Gehalt an  $\gamma$ -Isomeren vor und muss deswegen ausgeglichen werden. Eine Beurteilung ist dadurch möglich, dass die scheinbare Vergrösserung des Gehaltes an  $\gamma$ -Isomeren bei Banden höherer Extinktion kleiner ist als bei Banden mit kleineren Extinktionen. Für die Genauigkeitsangaben muss der ganze Kurvenverlauf im Vergleich mit Spektren eingewogener Gemische der reinen Präparate beurteilt werden, wodurch der Einfluss von Störbanden als neue Banden oder Maximumverschiebungen am besten erkannt werden kann. Aus der Art des Bestimmungsverfahrens geht hervor, dass mit höherem Gehalt an  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan die Relativgenauigkeit grösser wird.

### Intensitätsbestimmungen von UR-Absorptionsbanden.

Bei der Auswertung von UR-Absorptionspektrogrammen zur quantitativen Analyse ist die Gesamtabsorption  $A = \int \log i_0/i \, dv = c \cdot d \int c \, dv$  ein besseres Maß für die Intensität einer Absorptionsbande, als deren Maximalhöhe  $\log (i_0/i)_{\max}$ , da die Gesamtabsorption von den Gerätebedingungen (Spektrale Spaltbreite, Streulicht) nur wenig abhängig ist. Zur Bestimmung von A werden verschiedene Verfahren zusammengestellt und diskutiert:

#### 1) Bourgin, Phys. Rev. 29 (1927) 794.

Registrierende Spektrometer zeichnen in einem Kurvenzug die Durchlässigkeit  $i/i_0$  über der Wellenlänge  $\lambda$  auf. Bei verschiedenen Schichtdicken wird  $1/cd \int (1 - i/i_0) d\lambda$  durch Planimetrieren der Registrierkurve bestimmt. Graphische Ermittlung des Grenzwertes für  $cd \rightarrow 0$  ergibt  $\int c d\lambda$ . Mit ausreichender Genauigkeit gilt dann  $\int c d\lambda = 1/\lambda^2_{\max} \cdot \int c d\lambda$ .

#### 2) D.A. Ramsay, Journ. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 72.

Unter Annahme der Lorentz-Formel für die Bandenform

$$\log \frac{i_0}{i} = \frac{a}{(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2} \quad a, b : \text{Konstanten}$$

und einer dreieckförmigen Energieverteilung infolge endlicher Breite der Spaltspalte gilt:

$$A = K \cdot \log \left( \frac{i_0}{i} \right)_{\max} \cdot \nu_{1/2} \quad \nu_{1/2} : \text{Halbwertsbreite der Absorptionsbande}$$

$K \approx x/2$  ist für verschiedene Maximaldurchlässigkeiten und spektrale Spaltbreiten in der zitierten Arbeit tabuliert.

#### 3) Logarithmische Maßstäbe:

a) Logarithmisch geteiltes Registrierpapier ermöglicht punktweises Ablesen und Umzeichnen der Ordinatenwerte  $i/i_0$  als Extinktionswerte  $\log i_0/i$ ; jedoch nur dann, wenn die Linie für  $i = 0$  und  $i = i_0$  mit den Linien  $\infty$  und 0 des Koordinatennetzes übereinstimmt.

b) Im anderen Falle müssen von der 0-Linie ausgehend die Ordinaten der Kurve und der  $i_0$ -Linie mit einem logarithmischen Maßstab gemessen und subtrahiert werden.

- c) Eine Fluchtentafel mit 50 logarithmischen Maßstäben verschiedener Einheitslänge erspart die Subtraktion.
- d) Ein Zeichennetz mit zwei verschiedenfarbigen, übereinanderliegenden Teilungen (einer linearen und einer logarithmischen) ermöglicht direktes, punktweises Umzeichnen einer Registrierkurve in eine  $\log i_{\sqrt{A}}$ -Kurve, ohne dazwischen die Werte notieren zu müssen.

Die unter b bis d genannten Hilfsmittel sind am hiesigen Institut im Gebrauch.

- 4) H. Janeschitz-Kriegl, *Gas, Chem. Ing. Techn.* 24 (1952) 158.  
Ein Zeichengerät mit logarithmischer Spirale gestattet die kontinuierliche Umzeichnung von Durchlässigkeitskurven in Extinktionskurven.
- 5) E.A. Francis, *Journ. Chem. Phys.* 18 (1950) 861.  
Ein logarithmischer Integrator liefert gleichzeitig den Bandenin-  
halt A
- 6) Die Integrieranlage IPM - Ott  
(Walther und Breyer, *Naturwiss.* 36 (1949) 199 )/  
nimmt nach lichtelektrischer Abtastung der Absorptionskurve die  
genannten Operationen automatisch vor.

Für die Praxis gilt es, einen Kompromiss zwischen Genauigkeit, Zeit- und Geräteaufwand zu finden, und es dürften die Methoden 3 bis 5 die gebräuchlichsten sein.

R. Mecke und E.D. Schmid

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.

CPYRGHT

Seit einigen Jahren finden automatisch registrierende Ultrarotspektrographen in Forschung und Technik mehr und mehr Verwendung. Durch diese Entwicklung, die eine ständig wachsende Produktion von U R - Spektrogrammen zur Folge hat, ist eine ernste Krise in der Dokumentation der Ultrarotabsorptionsdaten entstanden. Die Spektrogramme sind über zahlreiche Institute und Forschungsstellen verstreut und ihre Zahl ist schwer zu schätzen; sie dürfte jedoch 10 000 erheblich überschritten haben. Hieraus erwächst die dringende Notwendigkeit eine Institution ins Leben zu rufen, deren Aufgabe es sein soll, das vorliegende und weiter anfallende Material zu sammeln, zu ordnen und jedem Interessierten zugänglich zu machen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen einmal jene Gesichtspunkte aufzuzeigen, die bei der Ausarbeitung <sup>irgend einer</sup> ~~einer~~ Methode zur Sammlung <sup>von Erkenntnissen</sup> ~~der Ultrarotabsorptionsdaten~~ Beachtung finden müssen, um dann die bisherigen Versuche, das Dokumentationsproblem in der Ultrarotspektroskopie zu lösen, darzustellen. Eine Betrachtung der entwickelten Methoden mögen dazu beitragen die Brauchbarkeit des seither Geleisteten zu erhellen. Bevor in dieser Weise die Dokumentationsorgen- und Wünsche auf dem Gebiet der Ultrarotspektroskopie erörtert werden, wird zunächst die allgemeine, heute herrschende Situation im Bereich der Dokumentation skizziert. Einer solchen Skizze wird man all jene Gesichtspunkte entnehmen können, deren Beachtung eine befriedigende Lösung des Dokumentationsproblems der Ultrarotspektroskopie in Aussicht stellt.

### I. Allgemeines zur Dokumentation.

Die heutige Forschung, nicht nur im Bereich der Naturwissenschaften und Technik, sondern auch in dem der Geisteswissenschaften, wird dadurch wesentlich behindert, dass eine hinreichende Information über die vorhandenen und ständig neu hinzukommenden Erkenntnisse ~~erschwert~~ oder gänzlich unmöglich ist. Dies liegt einmal in dem riesigen Ausmass des vorliegenden Erkenntnisgutes begründet, zum anderen aber in der wenig tauglichen Struktur des internationalen Schrifttums. Dieser Sachverhalt wird durch eine Betrachtung der zur Verfügung stehenden

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 Informationsquellen erhält. Als Informationsquellen werden:

1. Zeitschriften, 2. Handbücher und 3. die laufende Dokumentation, wie sie z.B. durch das Chemische Zentralblatt repräsentiert wird.
  1. Die Zahl der heute erscheinenden Zeitschriften ist sehr gross. Allein im Bereich der Naturwissenschaften und Technik sind etwa 15 000 Zeitschriften vorhanden, in denen jährlich etwa 1 Million Arbeiten publiziert werden<sup>2),3),4)</sup>. Aber auch schon in den engeren Fachdisziplinen ist die Zahl der Publikationen sehr gross. Einem Bericht des Gmelin-Instituts zufolge<sup>2)</sup> beziehen sich etwa 30 000 Einzelveröffentlichungen allein auf den elementaren Schwefel, die Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffverbindungen. Sind nun diese Zeitschriften für den einzelnen Forscher die einzigen Informationsquellen, so ist es ihm grundsätzlich nicht möglich, das in ihnen enthaltene Erkenntnisgut weder zu erfassen noch erkenntnismässig zu bewältigen.
  2. Durch die Schaffung von Sammelwerken auf den verschiedensten Gebieten, wie "Gmelin", "Beilstein", "Landolt-Börnstein", um nur einige zu nennen wurde dieser mangelnden Informationsmöglichkeit entgegengearbeitet. So wertvoll diese Werke auch sind, stellen sie doch keine idealen Informationsquellen dar. Ihr zwangsläufige Unvollständigkeit wird durch das oben erwähnte Beispiel des Schwefels, der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffverbindungen deutlich demonstriert. Dort müssen etwa 30 000 Publikationen aufgefunden, herbeigeschafft, gesichtet, durchgearbeitet und auf den geltenden Erkenntnisstand gebracht werden. Die handbuchmässige Darstellung eines so ungeheuren Materials kann nicht vollständig sein, wenngleich man sich neuerdings hierzu mechanischer Dokumentationsmethoden bedient. Zu diesem Mangel tritt noch der wesentliche Umstand, dass die Handbücher, besonders bei den stark in der Entwicklung befindlichen Fachdisziplinen, relativ schnell veralten.
  3. Referatenorgane, wie "Chemisches Zentralblatt", Chemical Abstracts" u.a., die der laufenden Dokumentation dienen, sind unschätzbare Informationsquellen; aber eine Befragung dieser Organe gewährleistet jedoch, auf Grund ihres grossen und ständig wachsenden Umfanges, keine vollständigen Auskünfte.

Diese kurze Betrachtung zeigt schon, in welchem Masse die zur Verfügung stehenden Informationsquellen nach Ausmass und Struktur für ein Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0 Dies findet seinen Niederschlag in folgender Tatsache: In der Zeit von 1880 bis

1940 sind etwa 1,7 Millionen Patentanmeldungen beim Reichspatentamt eingereicht worden, aber nur 699 000 Patente M.a.W., nur 32% der Anmeldungen führte zu dem gewünschten Erfolg, während 68% der gewiss erheblichen geistigen Energien, die in den Anmeldungen stecken, nutzlos aufgewandt worden sind<sup>5)</sup>. In den meisten Fällen erfolgte die Ablehnung der Patengesuche deshalb, weil der betreffende Gegenstand bereits patentiert wurde. Dies bedeutet, dass die Untersuchungen des einzelnen Forschers häufig auf Teilerkenntnissen basieren, was zur Folge hat, dass immer wieder Untersuchungen begonnen werden, deren Ergebnisse längst gesichert sind; ein Mangel an Oekonomie geistiger Arbeit ist also offenkundig.

Schon seit längerer Zeit sind Bestrebungen im Gange dieser Sachlage, die immer bedrohlichere Formen annimmt, gerecht zu werden. Die bisher erzielten Erfolge sind zwar nicht unerheblich, aber von dem letzten Ziel aller Dokumentationsbemühungen ist man noch weit entfernt. Dies wird erst dann erreicht sein, wenn für den einzelnen Forscher grundsätzlich die Möglichkeit besteht über das, zu einer bestimmten Fragestellung gehörende, bereits vorhandene Erkenntnisgut eine hinreichende Information zu erhalten; ausserdem muss der hierzu erforderliche Zeitaufwand in tragbaren Grenzen bleiben.

Wir selbst konnten auf dem Gebiet der Dokumentation durch unsere Mitarbeit am Landoldt-Börnstein einige Erfahrungen sammeln und meinen einige Gesichtspunkte angeben zu können, die besonders im Hinblick auf das Dokumentationsproblem im Bereiche der Ultrarotspektroskopie ein gewisses Interesse verdienen.

## II. Einige Gesichtspunkte zum Dokumentationsproblem.

Das Sammeln der Einzelveröffentlichungen, das Erfassen, Ordnen und Auswerten des in ihnen enthaltenen Erkenntnisgutes, als die Verfahrensweise der Dokumentation, muss innerhalb jeder einzelnen Fachdisziplin von eigens hierfür geschaffenen Institutionen durchgeführt werden. Nur so wird es überhaupt möglich sein, die gesamten Einzelveröffentlichungen zu sammeln. Wenngleich schon dieses Sammeln bemerkenswerte organisatorische und finanzielle Schwierigkeiten mit sich bringt, dürfte die Aufgabe des Erfassens, Ordners und Auswertens des Erkenntnisgutes ungleich schwieriger sein.

Die Hauptschwierigkeit des Ordners von Erkenntnisinhalten liegt erstens im Wesen der Ordnung selbst begründet und zweitens darin, schwierige geistige Sachverhalte begrifflich zu erfassen. Während man einerseits von jeder "sinnvollen" Ordnung verlangt, dass die



Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 eine Ordnung vorzunehmen, die Kenntnis eines Ordnungsprinzips voraus, welches seinerseits die in die Ordnung aufzunehmenden Sachverhalte nach Art und Umfang bestimmt. Im allgemeinen wird man sich auf Grund des vorliegenden Erkenntnisstandes, zu einem bestimmten Ordnungsprinzip entscheiden können; neue Erkenntnisse werden jedoch hinzukommen und zusammen mit den aus der vorgenommenen Ordnung möglicherweise selbstgewonnenen Erkenntnissen zu einem neuen Ordnungsprinzip Veranlassung geben. So wird nach und nach die Ordnung umgebildet, bis sie eine Form erreicht, die dazu geeignet ist, den nunmehr deutlich erkennbaren gesetzmässigen Zusammenhang befriedigend wiederzugeben.

Hiermit soll unsere Meinung zum Ausdruck gebracht sein, dass alle Ordnungsversuche eines nicht abgeschlossenen Erkenntnisbereiches dynamischen Charakter haben und erst nach und nach statisch werden können. Die notwendige Voraussetzung zu solch einem Prozess ist aber ein Speicher, der eine rasche und zuverlässige Handhabung eines umfangreichen Erkenntnisgutes erlaubt.

Hieraus ergeben sich nun einige wesentliche Hinweise, die beim Aufbau einer Sammlung von Erkenntnisinhalten einer in der Entwicklung befindlichen Fachdisziplin beachtet werden müssen:

1. Zunächst muss der gesamte Erfahrungsinhalt jeder Publikation erfasst und gespeichert werden. Hierbei sollte besonders darauf geachtet werden, dass nicht nur die quantitativen Erfahrungsinhalte in den Speicher aufgenommen werden, sondern möglichst auch jene, die gewissermassen "latent" vorliegen.
2. Das Speichersystem ist so zu wählen, das seine Befragung sicher und schnell durchgeführt werden kann und eine Vollständigkeit der Antworten gewährleistet ist.
3. Mit Hilfe eines solchen Speichers müssen dann Versuche durchgeführt werden, das vorliegende Erkenntnisgut zu ordnen.

Ein solcher Prozess wird zweierlei zur Folge haben: einmal wird er, wie schon oben erwähnt, ständig neue Hinweise auf umfassendere Ordnungssysteme liefern und dadurch die Erkenntnis bereichern, zum anderen aber sicherlich einen nicht unerheblichen Teil der im Speicher aufgenommenen Erfahrungsinhalte als untauglich und unbrauchbar identifizieren können. Dieser wird dann aus dem Speicher entfernt, wodurch in entscheidender Weise die Informationsflut eingedämmt werden kann. Von Fall zu Fall wird man den Gedanken erwägen, auch je-  
 Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 in geschlossener Form gedeutet werden kann, und diesen handbuch-

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
massig zu erfassen. So wird durch Vervollkommnung unter gleichzeitiger Vereinfachung ein immer grösserer Teil des gesamten Erkenntnisgutes informativ werden.

Die heute immer mehr sich durchsetzende Revision der Arbeitsmethode im Bereich der Dokumentation besteht also im wesentlichen darin, dass **v o r** dem Ordnen des Erkenntnisgutes jenes **g e s p e i c h e r t** wird. Diese Methode wird arber nur dann Erfolg haben können, wenn es ein Speichersystem der oben geschilderten Qualität geben kann.

Das menschliche Gedächtnis ist sicher nicht in der Lage, diese Erfordernisse zu erfüllen, und alle Bemühungen mit seiner Hilfe das Dokumentationsproblem entscheidend zu fördern, mussten fehlschlagen. Der Gedanke, das mit dem menschlichen Gedächtnis nicht mehr erfassbare Erkenntnisgut **m a s c h i n e l l** rasch und zuverlässig gegenwärtig zu bringen, ist nicht neu. Bei allen Bemühungen dieser Art wird von Lochkarten, dem bewährten Hilfsmittel moderner Dokumentation, Gebrauch gemacht. In diesen Karten wird das Erkenntnisgut gespeichert und man wird bemüht sein, die Speicherung so durchzuführen, dass die Sortierung nach einem gewählten Ordnungsprinzip maschinell bzw. manuell sicher und rasch durchgeführt werden kann, d.h. sie zu einem Speicher der oben angegebenen Qualität zu gestalten. In welchem Masse dies bei den Dokumentationsbestrebungen der Ultrarotspektroskopie bereits gelungen ist und welche Schwierigkeiten hierbei den Bemühungen entgegentreten, wird im folgenden Abschnitt erörtert. Eine kurze Erwähnung der seither verfügbaren Informationsquellen mögen die Dringlichkeit dieser Bestrebungen hervorheben.

### III. Die Lochkarte als Hilfsmittel zur Dokumentation der Ultrarotabsorptionsdaten.

Die herkömmlichen Informationsquellen über die Ultrarotabsorptionsdaten sind entsprechend dem allgemeinen Brauch: Zeitschriften, Handbücher und handbuchmässige Zusammenfassungen<sup>6)</sup>, und die laufende Dokumentation<sup>7)</sup>. Wie aus dem im Abschnitt II **g e s a g t e n** hervorgeht, erfüllen diese Quellen nicht die aufgezeigten Dokumentationswünsche. Hinzu kommen eine Anzahl von Spektrenkatalogen, wie z.B. der API-Katalog<sup>8)</sup> und der von Samuel P. Sadtler<sup>9)</sup> aufgestellte; sie bestehen aus Kopien registrierter Spektren. Neben einem Vermerk über Herkunft und Aggregatzustand der Substanz, Herstellungsort des Spektrums und Länge der verwendeten Küvette enthalten diese Kopien aber nur noch rohe Angaben über den chemischen Reinheitsgrad. In den meisten Fällen

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

wurden die Spektren der handelsüblichen Materialien aufgenommen, da die Herstellung von Reinstsubstanzen nicht nur zeitraubend, sondern auch sehr kostspielig ist, oder aus chemischen Gründen grundsätzlich nicht möglich. Für analytische Zwecke ist die Güte dieser Spektren ~~vielmals~~ vielmals ausreichend und von grossem Wert; sie sind in kurzer Zeit in vielen Zweigen der Chemie, vor allem in der chemischen Industrie der USA., zu einem unentbehrlichen analytischen Hilfsmittel geworden. In diesem Sinne besteht der häufig zitierte Satz zurecht: "Any spectrum is better than no spectrum". Hat man jedoch das Bestreben, die Spektren zu deuten, d.h. die beobachteten Banden bestimmter Molekülschwingungen bzw. Rotationszuständen zuzuordnen, mit dem Ziel u.a. über Bindungsverhältnisse und Molekülstruktur Kenntnisse zu gewinnen, so sind Spektren reiner Substanzen unentbehrlich. Forschungen dieser Art könnten jedoch auch durch die Spektren der Kataloge eine wesentliche Stütze erfahren, wenn zu diesem entweder quantitative Angaben über den Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen verfügbar wären, oder, sofern dies nicht möglich ist, hinreichende Angaben über deren Präparation; m.a.W., die Möglichkeit der Reproduzierbarkeit der Spektren müsste gewährleistet sein. Dass dies nicht der Fall ist, sehen wir als einen nicht übersehbaren Mangel an. Die Anlage der Kataloge ist derart, dass das Auffinden eines Spektrums bei vorgegebenem Substanznamen ohne grosse Mühe möglich ist. Der hierzu inverse Prozess ist jedoch nicht durchführbar; das Auffinden der zu einem bestimmten Spektrum gehörenden Substanz bzw. Substanzen stösst auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Schon diese Eigenschaft zeigt, dass die Spektrenkataloge die erwähnten Dokumentationswünsche nicht erfüllen können.

Die Lochkarte, deren Verwendbarkeit zur Dokumentation der Ultrarotabsorptionsdaten nunmehr besprochen werden soll, wurde 1880 von Hermann Hollerith zum Zwecke der amerikanischen Volkszählung eingeführt. Hollerith ging dabei von dem Gedanken aus, das für jeden einzelnen Erhebungsfall verwendete Zählkärtchen so zu gestalten, dass es auf irgend eine Weise in die gewünschten statistischen Gruppen zusammengefasst und diese Gruppen maschinell ausgezählt werden konnten. Durch Auslöchen der Zählkärtchen an bestimmten Stellen, entsprechend den zu kennzeichnenden statistischen Merkmalen, wurde dieser Gedanke verwirklicht. Heute sind 2 Kartensysteme im Gebrauch: die I B M - K a r t e mit maschineller und die R a n d l o c h - k a r t e mit manueller Sortierung. Entscheidend bei beiden Karten-

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

systemen 11), muss jedoch einzeln oder vorgegeben (IML-Karte) oder bereits vorgegebenen (Randlochkarte) Löchern definierte Erkenntnisinhalte bzw. Sachverhalte zugeordnet werden können, wie sie z.B. in Veröffentlichungen vorliegen.

Schon vor mehreren Jahren wurde in den USA der Gedanke aufgegriffen, die Lochkarte als Hilfsmittel zur Dokumentation der Ultrarotdaten heranzuziehen <sup>11)</sup>. Als dort 1948 unter der Leitung von S. Carroll Creitz, National Bureau of Standards, ein "punch card committee" gegründet wurde, existierten im Bereich der Spektroskopie bereits 18 verschiedene Kartensysteme. Das Komitee machte es sich zur Aufgabe, diese Systeme, die naturgemäss nicht zu überschende Mängel aufwiesen, in dem Bestreben zu studieren eine Karte zu entwickeln, die den gestellten Forderungen so weit als möglich Rechnung trägt. Die Untersuchungen des Komitees sind heute <sup>12)</sup> abgeschlossen; das Ergebnis ist ein Zwei-Kartensystem <sup>13)</sup>. Es besteht aus einer gelben "compound card" und einer weissen "bibliography card"; beide Karten sind ~~IML~~ Randlochkarten. Die "compound card" enthält ausser den Wellenlängenwerten der Absorptionsbanden u.a. die Funktionalgruppen, Schmelz- bzw. Siedepunkt, ein aufgedrucktes Diagramm des Spektrums und Literaturzitate, die mit einem Zahlenschlüssel versehen sind. Dieser Zahlenschlüssel ist auf der "bibliography card" gelocht, so dass ein Auffinden der betreffenden Karte leicht möglich ist. Die Karten haben eine Grösse von 6 1/2" mal 7 1/2".

#### A) Beschreibung der compound card.

Wie aus der Abb. 1 zu ersehen ist, ist der Rand der Karte in vier Bereiche eingeteilt, in denen folgende Erkenntnisinhalte aufgenommen werden: (1) Lage der Hauptabsorptionsbanden (outside row - wave length - wave number), (2) Schmelz- oder Siedepunkt (outside row - melting or boiling point), (3) molekulare Funktionalgruppen (both rows - functional group), (4) Zahl der Kohlenstoffatome (outside row - No. of C atoms).

Die Bereiche (1) und (2) erlauben eine Verwendung im Fall von unbekanntem Verbindungen, und die Bereiche (3) und (4) im Fall von bekannten Verbindungen.

(1) Die Wellenlängenwerte werden von 2,7  $\mu$  (3700  $\text{cm}^{-1}$ ) bis 40  $\mu$  (250  $\text{cm}^{-1}$ ) in nichtlinearen Intervallen aufgenommen. Bemerkenswert an dieser Einteilung ist, dass in dem Bereich von 1750  $\text{cm}^{-1}$  bis 650  $\text{cm}^{-1}$ , dem sog. "finger - print" - Bereich, der bei der Sor-

tierung am häufigsten verwandt wird, ein enges Intervall von  $50 \text{ cm}^{-1}$  von Loch zu Loch gew hit wurde. Benutzt wird nur die äussere Lochreihe; durch zusätzliche Verwendung der inneren Lochreihe können die Intervalle verkleinert werden, wodurch die Auflösung vergrössert wird.

~~(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)~~

Abb. 1  
Vorderseite der  
"compound card"

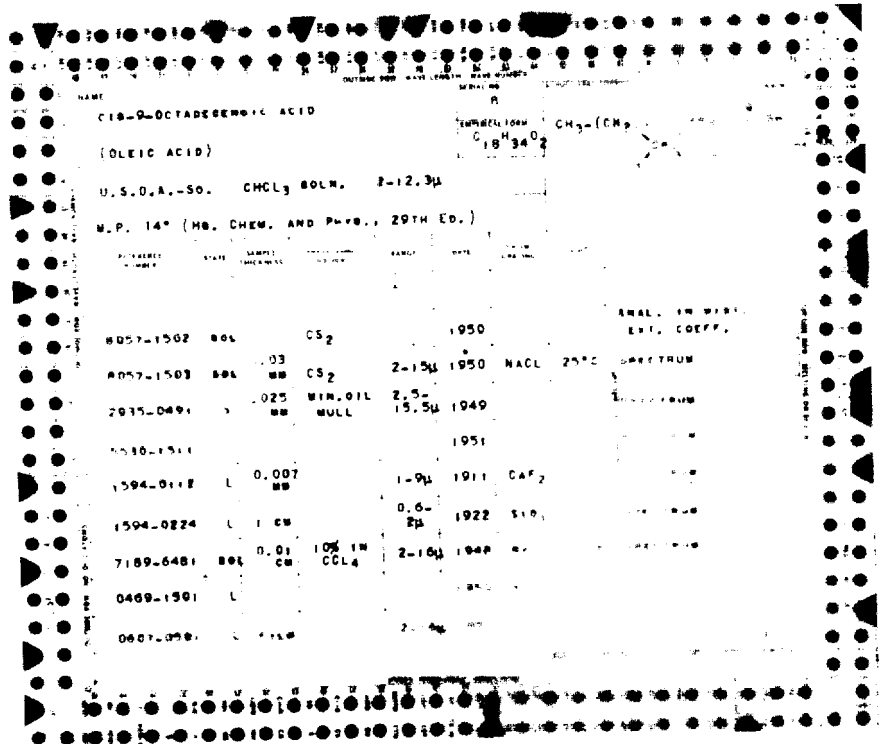
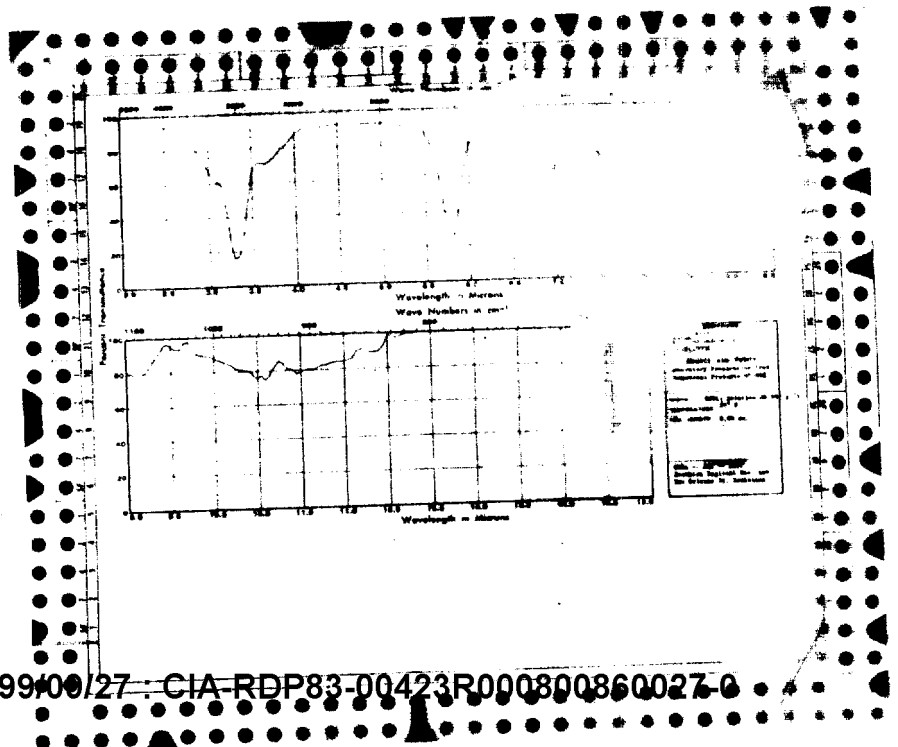


Abb. 2  
Rückseite der  
"compound card"



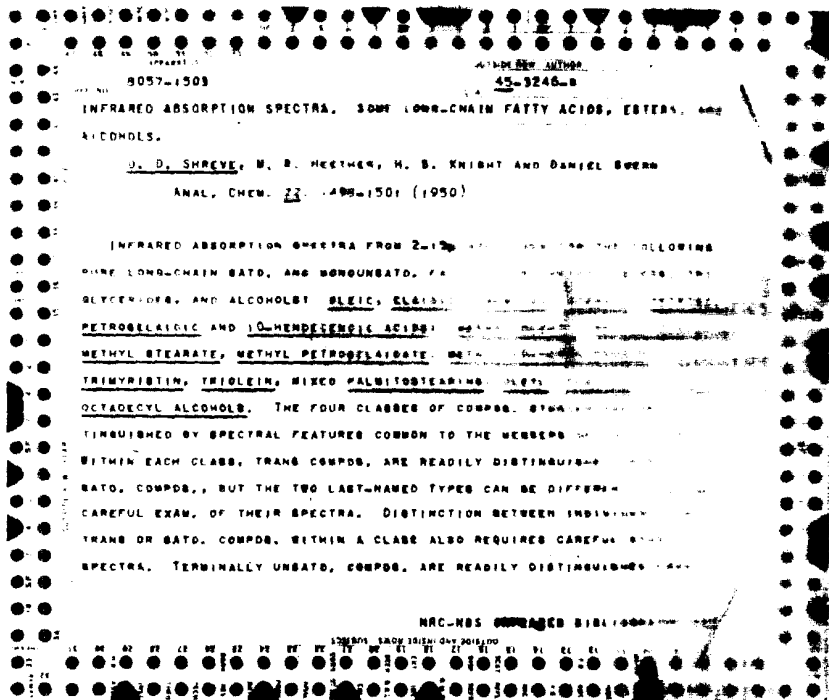


Abb. 3  
"bibliography card"

(2) Die Angaben über Schmelz - oder Siedepunkt erfolgen mit dem Schlüssel 1, 2, 4, 7, SF. Wenn der mitzuteilende Wert kleiner als Null ist, wird das Loch "negativ" gekerbt. Die Unterverzeichneraufnahme der Einer und Zehner enthalten die Null nicht. Für diesen Fall wird die Null durch die Kombination 4 und 7 angezeigt. In jedem der drei Unterbereiche werden stets zwei Löcher gekerbt; ist die zu kerbende Zahl selbst ein Element des Schlüssels, wie z.B. 4, so wird zusätzlich das mit SF bezeichnete Loch gekerbt. Durch die Verwendung dieses Bereiches, werden die Bestimmungen des Spektrum einer unbekanntem Verbindung zu identifizieren, erleichtert.

**KEY**  
(3) Sämtliche Löcher dieses Bereiches, mit den laufenden Nummern 1 bis 31 einschliesslich, werden zur Aufnahme einer Code der Funktionalgruppen verwendet. Dies ist der einzige Bereich, der compound in welchem sowohl die Massere als auch die innere Lochreihe benutzt wird; dadurch ist es möglich sämtliche bekannten Funktionalgruppen in die Karte aufzunehmen.

(4) Die Angabe der Zahl der Kohlenstoffatome erfolgt wieder, wie in (1), unter Verwendung des Schlüssels 1, 2, 4, 7, SF. Die Null im Unterbereich der Einer wird wiederum durch 4 und 7 gekennzeichnet. Ist die Zahl "39" gekerbt, so bedeutet dies, dass die Substanz...  
Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 bekannten Verbindung sehr schnell gefunden werden.

Ausser den durch Kerbung bestimmter Löcher bzw. Lochfolgen in die Karte aufgenommenen Erkenntnisinhalten, sind auf die Karte noch einige allgemeine Informationen gedruckt; im oberen Drittel der Karte u.a. Name der Sustanz, Summenformel, Strukturformel. Die Tabelle auf der Karte dient zur Aufnahme von Literaturdaten. In der ersten Spalte ist die "reference number" angeführt; dies ist die Nummer einer bestimmten bibliography card. Wie schon erwähnt, finden nur zur Aufnahme der Funktionalgruppen sowohl die innere als auch die ussere Lochreihe Verwendung. Die inneren Lochreihen der anderen Bereiche stehen den/ einzelnen Laboratorien zur Aufnahme individueller Informationen zur Verfügung. Diese Löcher sind auf der Rückseite der Karte, siehe Abb. 2, nummeriert.

B) Beschreibung der "bibliography card".

Die Lochreihen dieser Karte, deren wesentlicher Inhalt ein Abstrakt einer publizierten Arbeit ist, sind wie bei der compound card in vier Bereiche eingeteilt: (1) Angabe der "reference number" unter Benutzung der 1, 2, 4, 7, SF - Code, (2) In diesem Bereich wird die innere un die ussere Lochreihe zur subjektiven Klassifizierung benutzt. Der Bereich (4) nimmt eine subjektive Klassifizierung hinsichtlich der Instrumentation auf.

(1) Die ersten fünf Zahlen der "reference number" dienen zur eindeutigen Verschlüsselung der Autorennamen. Die beiden nächsten Zahlen sind die beiden letzten Zahlen des Erscheinungsjahres der Publikation. Die achte und letzte Zahl der "reference number" gibt die Zahl der von dem betreffenden Autor im Erscheinungsjahr publizierten Arbeiten an.

Die drei anderen Bereiche der Karte bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Wenn in dem Bereich "yaer of publication" 18 gekerbtist, so bedeutet dies 1800, ist dies nicht der Fall, so 1900.

Ein/ erster Teil der Karten des Zwei - Kartensystems, deren Verkauf auf Subskriptionsbasis erfolgt, wird in absehbarer Zeit lieferbar sein.<sup>14)</sup> Der Preis beträgt (+ 2 cents) schätzungsweise pro Karte für die compound card 10 cents und für die bibliography card 5 cents. Man kann damit rechnen, dass das Komitee im ersten Jahr seiner Tätigkeit Karten im Werte von 200.-bis 250 liefern kann.

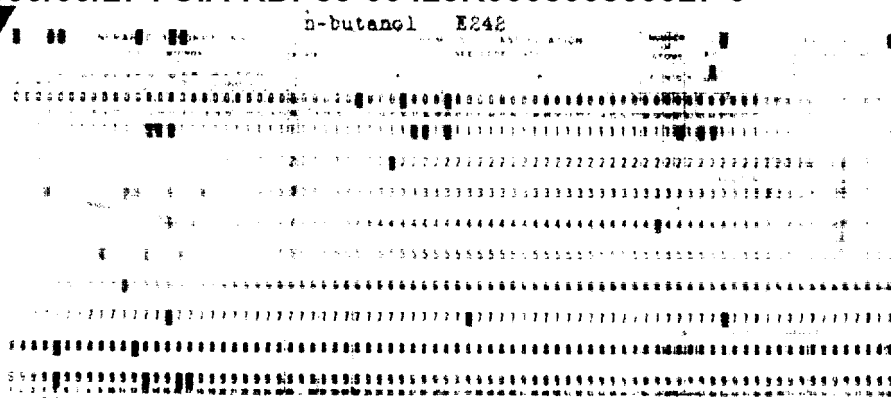
Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

Den Bandlochkarten ist das gegenwärtig vor allem in den USA aktuelle

n-butanol E242

Abb. 4

IBM - Karte



Die Abb. 4 zeigt eine solche IBM - Karte. Bei ihr erfolgt die Speicherung des Erkenntnisgutes durch Lochung der Karte an bestimmten Stellen. Jedes Loch wird durch Angabe von Zeilen - und Spaltenzahl eindeutig lokalisiert. Die Spalten sind von 1 bis 80, die Zeilen von 0 bis 9 nummeriert. Oberhalb der 0 - Zeile befinden sich noch zwei weitere auf der Karte nicht mit Zahlen bedruckte Zeilen, die bei der verwendeten Code mit A und Y bezeichnet werden. Der Code wurde von Lester E. Quenzel entwickelt. Auf diesen Karten beträgt die Auflösung  $0,1\mu$  im Intervall von  $1\mu$  bis  $25,9\mu$  und  $1\mu$  im Intervall von  $25,9\mu$  bis  $49\mu$ . Die Sortierung erfolgt maschinell; in einer Minute können mit der Sortiermaschine 250 bis 650 Karten sortiert werden.

Eine endgültige Aussage darüber, ob die IBM - Karte oder die beschriebene Randlochkarte die Dokumentationswünsche im Bereich der Ultrarotspektroskopie besser erfüllt, wäre bei dem gegenwärtigen Stand der Entwicklung verfrüht. Beide Kartentypen haben ihrer Anlage entsprechende Vor - und Nachteile. Die IBM - Karte, mit ihrer grösseren Speicherkapazität, ist z.B. zur Berechnung von Korrelationskoeffizienten besonders zu bevorzugen, da mit ihr unter Benutzung der entsprechenden IBM - Maschinen sämtliche vier Grundrechenoperationen durchgeführt werden können. Der Hauptwert der Randlochkarte liegt in einer schnellen Gruppiermöglichkeit der Werte, wobei sehr viel Raum für Eintragungen zur Verfügung steht. Diese Eintragungen ermöglichen "latentes" Erkenntnisgut in die Karte aufzunehmen. So gibt beispielsweise die IBM - Karte keine Auskunft über die Feinstruktur der Banden, während die Randlochkarte mit dem aufgedruckten Diagramm des Spektrums (Rückseite der compound card) hierüber eine Information erlaubt. Handelt es sich um reine ja nein Klassifizierungen, so steht die Arbeitsgeschwindigkeit der Randlochkarte der der IBM - Karte praktisch

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

sortierter Stapel ist mit gleicher Geschwindigkeit möglich.



CPYRGHT

- 12 -

Wir möchten es unterlassen, weitere Vor- und Nachteile beider Kartontypen anzuführen, denn jede Untersuchung dieser Art führt zu dem gleichen Resultat: die Leistungsfähigkeit der Lochkarte und damit ihr Wert als Hilfsmittel der Dokumentation wird entscheidend dadurch bestimmt, in welchem Masse es gelingt schwierigere experimentelle und geistige Sachverhalte begrifflich in einsinniger Weise zu erfassen.

- 1) Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 Vortrag eines Vortrages, der von E.D. Schmid, anlässlich der I von Prof. Dr. R. Mecke veranstalteten "Aussprache über Technik der Ultrarotspektroskopie" vom 17. bis 18.11.52 im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.
- 2) E. Pietsch, Umschau 17 (1952) S. 513
- 3) R.S. Schultze, Nachr. f. Dokument. 1 (1950) S.10
- 4) J.W. Perry, R.S. Casey, Encyclopedia of chemical Technology 8 (1952) S. 450
- 5) J. Hansen, Chem.- Ing.- Technik 24, 9, S.492
- 6) Handbücher: Landoldt - Börnstein I. Band 2. Teil Molekeln I, (Maier, Mecke/Kerkhof, Pjenkamp, Seidel) Infrared Determination of organic Structures, (Randall, Fowler, Fuson, Dangl), 1949, D. van Nostrand Company, Inc. , New York.
- Handbüchermässige Darstellungen findet man in:  
 Molecular Spectra and Molecular Structure, II, G. Herzberg, D. Van Nostrand Company, Inc., New York.  
 Vibration Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, F.Y. Wu, (National University of Peking, Kun-ming China, 1939), u.s.a.m.
- 7) Chemisches Zentralblatt, Chemical Abstracts, u.s.a.m.  
 Besonders zu erwähnen ist das jährlich in Analytical Chemistry erscheinende Referat von R.C. Core "Infrared Spectroscopy".
- 8) API : American Petroleum Institute Research Projot 44, National Bureau of Standards, Washington, D.C.
- 9) Samuel P. Sadtler u. Sohn , Inc., 2100 Arch Street, Philadelphia 3, Pa
- 10) Die Perkin - Elmer Corporation, Norwalk Connecticut, USA, hat unter Leitung von V.Z. Williams mit dem Aufbau eines Reinstspektrenkatalogen.
- 11) Das wahrscheinlich zur Zeit beste Buch über die Anwendung von Lochkarten ist jenes von Robert S. Casey and James W. Perry "Punched Cards" published by Reinhold Publishing Corporation, New York, New York.
- 12) Im Juli 1951 wurde das Komitee vom National Research Council  
 Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0  
 übernommen. Die gegenwärtige Leitung hat Dr. Wallace R. Brode, National Bureau of Standards. Sekretär ist W. Connell

National Bureau of Standards.

- 13) Die hier über dieses System gemachten Angaben stammen von Herrn E. Carroll Greitz, der uns freundlicherweise laufend über den Stand <sup>der Arbeiten</sup> des Punch Card Committees unterrichtet hat.
- 14) Bestellungen und Anfragen sind zu richten an: Committee on Infra-red Absorption Spectra, E. Carroll Greitz, Secretary, National Bureau of Standards, Washington 25, D.C.

Seit einigen Jahren finden automatisch registrierende Ultrarotspektrographen in Forschung und Industrie mehr und mehr Verwendung. Durch diese Entwicklung, die eine ständig wachsende Produktion von UR-Spektrogrammen zur Folge hat, ist eine ernste Krise in der Dokumentation der Ultrarotabsorptionsdaten entstanden. Die Anzahl der heute bereits vorliegenden Spektrogramme ist schwer zu schätzen; sie dürfte jedoch 10 000 erheblich überschritten haben. Hieraus erwächst die dringende Notwendigkeit eine Institution in Leben zu rufen, deren Aufgabe es sein soll, das vorliegende und weiter anfallende Material zu sammeln, zu ordnen und jedem Interessenten zugänglich zu machen.

In den USA. wurde 1948 ein Komitee gegründet, dessen Ziel es war, die wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen Grundlagen zur Schaffung einer solchen Institution zu studieren. Die Arbeiten dieses Komitees sind heute abgeschlossen und eine Zentralstelle zum Vertrieb von Ultrarotabsorptionsdaten im National Bureau of Standards ist geschaffen. Ihre Arbeitsmethode basiert auf der Verwendung von Lochkarten als dem bewährten Hilfsmittel moderner Dokumentation. Da das Gelingen des vorliegenden Planes weitgehend von der Leistungsfähigkeit der verwendeten Lochkarte abhängt, wurde das Studium verschiedenartiger Lochkarten mit grosser Sorgfalt betrieben. Das Komitee untersuchte 18 verschiedene Lochkartensysteme mit dem Ergebnis der Schaffung eines Zwei-Kartensystems. Dieses besteht aus einer gelben "compound card" und einer weissen "bibliography card"; beide sind Randlochkarten. Die "compound card" enthält ausser den Wellenlängenwerten der Absorptionsbanden u.a. die Funktionalgruppen, Schmelz- bzw. Siedepunkt, ein aufgedrucktes Diagramm des Spektrums und Literaturzitate, die mit einem Zahlenschlüssel versehen sind. Dieser Zahlenschlüssel ist auf der "bibliography card" gelocht, sodass ein Auffinden der betreffenden Karte leicht möglich ist, deren wesentlicher Inhalt ein Abstrakt der zitierten Arbeit ist.

Ein erster Teil dieser Karten, deren Verkauf auf Subskriptionsbasis erfolgt, wird in absehbarer Zeit lieferbar sein. Bestellungen und Anfragen sind zu richten an: Committee on Infrared Absorption Spectra, E. Carroll Greitz, Secretary, National Bureau of Standards, Washington 25, D.C. Ausser diesen Randlochkarten finden auch I B M - Karten zum Sammeln und Ordnen von Ultrarotabsorptionsdaten Verwendung. Diese Karten können mit gelochten Ultrarotabsorptionsdaten von der Wyandotte Chemicaly Corporation, Michigan bezogen werden.

rotabsorptionsdaten. Es besteht auch kein Plan eine solche in absehbarer Zeit zu schaffen.

Über die Leistungsfähigkeit des Infrarot-Spektrophotometers Mod. 21 der Perkin-Elmer Corporation.

Die durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel quantitative Angaben über die Reproduzierbarkeit und die "förderliche" Registrierzeit des im hiesigen Institut befindlichen Infrarot-Spektrophotometers Mod. 21 der Perkin-Elmer Corporation zu gewinnen. Die mitgeteilten Werte beziehen sich auf die Response-Einstellung 1-1 und einer Verstärkung, die einem Störpegel von etwa 1 % entspricht. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

Die Reproduzierbarkeit ist nur im Bereich von  $2 \mu$  bis  $6 \mu$  geringer als die Messgenauigkeit. So zeigten die Wellenlängswerte der Banden einer geeignet gewählten Substanz in diesem Bereich bei mehreren an einem Tage vorgenommenen Registrierungen Abweichungen bis zu  $0,06 \mu$ . Diese Untersuchung wurde mehrmals wiederholt, sie führte immer zu dem gleichen Ergebnis: die Reproduzierbarkeit in diesem Spektralbereich ist  $0,06 \mu$ .

Unter Zugrundelegung der gemessenen Auslenkungsgeschwindigkeiten des Schreibstiftes und der berechneten spektralen Spaltbreite wurde ein Verfahren entwickelt, welches erlaubt, die "förderliche" Registrierzeit zu berechnen. Unter der "förderlichen" Registrierzeit sei jene kleinste Zeit verstanden, bei der die optimale Messgenauigkeit des Apparates gewährleistet ist; d.h. eine Vergrößerung der Registrierdauer über diese "förderliche" Registrierzeit liefert keinen Beitrag zur Erhöhung der Messgenauigkeit. Für den Fall, dass eine Schwächung der Gesamtstrahlung um 50%, etwa durch das Lösungsmittel, vorliegt, erhält man die "förderliche" Registrierzeit von 1 Stunde. Dies konnte experimentell insofern bestätigt werden als die tatsächliche "förderliche" Registrierzeit sicher nicht grösser ist. Wir haben den Plan, die Abhängigkeit der "förderlichen" Registrierzeit von der Gesamtstrahlungsenergie zu ermitteln. Ein solches Diagramm ermöglicht dann z.B. die einer bestimmten prozentualen Absorption durch das Lösungsmittel entsprechende "förderliche" Registrierzeit anzugeben.

U, Schiedt, Tübingen

CPYRGHT

**Verfahren zur Untersuchung fester Stoffe durch Einbettung in Kaliumbromid.**

Die Schwierigkeiten der Untersuchung fester oder schwer löslicher Stoffe sind allgemein bekannt. Alle Verfahren, die Stoffe in fester Form auf einen geeigneten Träger aufzubringen, liefern normalerweise stark streuende Schichten, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, Konzentration und Schichtdicke zu bestimmen. Da die Ergebnisse der bisherigen Einbettungsverfahren in Kujol, Perfluorkerosin usw. wegen der Eigenabsorption der Einbettungsmittel und der meistens unmöglichen Konzentrationsbestimmung nicht befriedigen, wurde ein bereits publiziertes Verfahren (U.Schiedt, H.Reinwein, Z.Naturforschung 76 1952 278) entwickelt zur Einbettung in Kaliumbromid, das bei hohen Drücken plastisch wird. Ein quantitativ angesetztes Gemisch aus Kaliumbromid und dem zu untersuchenden Stoff wird in einem Präzisionspresswerkzeug zu einer glasklaren Scheibe gepresst. Um Luft einschließen zu vermeiden, muss das Werkzeug während des Pressens evakuiert werden. Der Pressdruck beträgt mindestens 5 Tonnen/cm<sup>2</sup> Scheibenoberfläche. Eine möglichst hochdisperse Verteilung der Substanz im Pressgemisch ist erforderlich, um wirklich zuverlässige Spektren zu erhalten, die eine quantitative Auswertung gestatten. Sie wird erreicht durch intensive Vermahlung des Gemisches in einer Kugelmühle. Die Wirksamkeit der Mahlung lässt sich noch durch einen vorherigen, einer Gefriertrocknung ähnlichen Prozess~~en~~ erheblich steigern.

W. Nothdurft, Höchst  
Flüssigkeitsküvetten.

Es wurden Flüssigkeitsküvetten beschrieben aus kreisrunden Steinsalzplatten. <sup>von</sup> Einer der beiden Steinsalzplatten waren in schwach konischen Bohrungen zwei Kapillaren aus Nickel, V2A-Stahl oder ~~Kunststoff~~ Glas eingepasst. Die Küvetten sind ohne Verkittung dicht.

Registrierkurven wurden gezeigt, die mit auswechselbaren Kugelschreibern statt Tintenfeiern geschrieben waren.



CPYRGHT

**Ernst Funck, Freiburg**  
**Anwendung und Konstruktion von Heiz- und Kühlküvetten.**

Die Hauptaufgabe solcher Zellen ist es, Stoffe in anderen als den bei normaler Temperatur vorliegenden Aggregatzuständen zu untersuchen und die damit verbundenen Veränderungen des Spektrums zu erfassen. Ferner werden sie zu Untersuchung von Gleichgewichten und Reaktionen verschiedenster Art (Association, Isomerie und echte chem. Reaktion), von Veränderungen der Rotationsstruktur von Gasbanden mit der Temperatur und zur Identifizierung von Differenzbanden benötigt.

Ein Ueberblick über die vorhandene Literatur<sup>1)</sup> zeigt das Vorherrschen einiger weniger typischer Konstruktionen. Gasheizzellen werden normalerweise aus Glaszylindern mit aufgekitteten Fenstern gebaut, die in einem rings geschlossenen elektr. Ofen mit entsprechenden Fenstern eingesetzt sind. So wird die ganze Zelle einschliesslich der Fenster gleichmässig geheizt. Bei Flüssigkeitszellen wird die Fassung der Zelle zu einem Rohr erweitert, auf das direkt eine Heizwicklung aufgebracht ist. Bei Kühlzellen kommen vorwiegend die üblichen Kältemittel wie Trockeneis, flüssige Luft und dergl. zur Verwendung, seltener Kühlthermostaten mit Umlauf oder Kältemaschinen. Die eigentlichen Zellen müssen in ein Vakuumgefäss mit Fenstern eingebaut werden, um den Niederschlag von Wasser auf der Zelle oder der festen Probe zu verhindern und die Wärmeleitung zu unterbinden. Zellen für Flüssigkeiten und feste Stoffe werden am Boden eines Gefässes angebracht, das mit Kältemittel gefüllt ist und von oben in den Vakuumraum hineinragt. Gaszellen werden ganz in den Behälter eingebaut, sodass die Wände ringsum mit Kältemittel in Berührung sind. Der Behälter ist wieder vollständig von Vakuum umgeben. Bei Kühlung mit flüssigem Helium ist zwischen der äussersten Wandung und dem Behälter mit flüssigem Helium noch ein Schirm vorgesehen, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Eine ältere Bauart von Kühlzellen sind die Reflexionszellen, bei denen der Strahl an einer gekühlten polierten Metallscheibe reflektiert wird, auf der sich die Substanz befindet.

Eine im Institut gebaute Heizküvette für Gase besteht aus einem 9 cm langen Glaszylinder, auf dem die elektr. Asbestumponnene Heizwicklung direkt aufgebracht ist. Die Steinsalzfenster an beiden Enden werden durch 0,1 mm starke Heizdrähte geheizt, die in 3 mm Abstand von der Aussenseite der Fenster ausgespannt sind. Dadurch wird die Küvette gleichmässig geheizt und verhindert, dass sich in der Küvette verdampfte Flüssigkeiten auf den Fenstern niederschlagen. Zur Temperatur-

CPYRGHT

messung wird in einem besonderen Schliffansatz ein Thermometer oder Thermoelement eingesetzt. Die Zelle kann ohne Aenderung des Strahlenganges im Perkin-Elmer Mod.21 verwendet werden.

- 
- 1) Eine gute Literaturzusammenstellung findet sich bei Lord, McDonald und Miller, J.Opt.Soc.Am.42, 149, 1952

Neuere Entwicklungen bei der Perkin-Elmer-Corporation.

Bei älteren Ausführungen der Perkin-Elmer Mod. 21 (Doppelstrahlgerät) war der Prismenaustausch sehr schwierig, weil wegen der linearen Wellenlängenscala auch die Steuerscheibe und evtl. das Spaltprogramm geändert werden musste. In neueren Ausführungen sind deshalb Prisma, Steuerscheibe und Spaltprogramm zu einer Einheit zusammengefasst, die ein Auswechseln in etwa 15 Min. ermöglicht. Diese Einheit wird für 4 verschiedene Prismenarten geliefert ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CSeBr}$ ) und kann auch in ältere Modelle nachträglich eingebaut werden.

Ein Vergleich der z.Zt. lieferbaren Prismenmaterialien lässt erkennen, dass Calciumfluorid dem Lithiumfluorid wegen seiner bis  $9\mu$  gehenden Durchlässigkeit überlegen ist, wenn es auch die Auflösung des Lithiumfluorids bei kurzen Wellen nicht ganz erreicht. Ähnlich ist die Lage beim Vergleich von Kaliumbromid, CSeiumbromid und KRS 5 im Langwelligen. Das CSeiumbromid ist gegenüber dem Kaliumbromid ( $25\mu$ ) bis  $39\mu$  durchlässig, ohne dass die Auflösung im kurzwelligen Teil wesentlich schlechter als bei Kaliumbromid wäre. Sein einziger Nachteil liegt in der sehr grossen Empfindlichkeit gegen Wasserdampf. Lagegen ist das bis  $40\mu$  reichende KRS 5 feuchtigkeitsunempfindlich. Sein Auflösungsvermögen liegt aber weit unter dem Wert der beiden anderen, ausserdem ist es leicht plastisch und stark reflektierend. Im Zusammenhang mit den Bestrebungen, einheitliche Spektrenkataloge zu schaffen, ist die Zahl der zu verwendenden Prismen aus den oben angedeuteten Gesichtspunkten heraus auf die Kombination Calciumfluorid, Steinsalz und CSeiumbromid, mit der man den Bereich von  $1-39\mu$  mit befriedigender Auflösung bestreichen kann, gefallen.<sup>1)</sup>

Die Bestrebungen der letzten Zeit gehen immer mehr darauf hin, die Spektren direkt in frequenzlinearen Scalen aufzunehmen und zu publizieren. Dadurch werden jedoch die Gebiete kleiner Wellenzahlen zu Gunsten grosser Wellenzahlen stark zusammengedrängt, sodass es nötig wird, die Übersichtsspektren in Gebiete mit verschiedenem Frequenzmassstab zu unterteilen. Infolgedessen ist bei neueren Perkin-Elmer-Geräten mit frequenzlinearer Scala ein Umschaltpunkt bei  $5\mu$  eingeführt worden, an dem die Übersetzung zwischen Papiervorschub und der Bewegung der Steuerscheibe für den Littrowspiegel im Verhältnis 4:1 geändert wird. Trotz dieser Schwierigkeiten scheint sich jedoch die Aufzeichnung in frequenzlinearer Scala weitgehend durchzusetzen.

1) Alle 3 Prismen liegen im Preis zwischen 1000 und 1250,- \$

Approved For Release 1999/09/27 : CIA-RDP83-00423R000800860027-0

Unter den neu entwickelten Zubehörtteilen ist zunächst die Vorrichtung zur Messung von Reflexionsspektren zu nennen. Der Strahl wird durch 2 gekrümmte Spiegel (wegen des Ausgleich<sup>66</sup> der Fokussierung) auf die Fläche gelenkt, deren Reflexion gemessen werden soll. Zur Aufrechterhaltung der Kompensation sind in Zweistrahlgeräten 2 solche Vorrichtungen notwendig, um die Verlängerung des Strahlengangs auszugleichen. Die ursprünglich für die Messung von Gläsern und ähnlichen Stoffen vorgesehene Anordnung erwies sich ebenfalls als sehr brauchbar für die Untersuchung von dünnen ~~Film~~ Filmen organischer Herkunft, z. B. Lacken, die direkt auf der Metallfläche untersucht werden können, auf der sie ursprünglich aufgebracht sind. Auch wasserhaltige Substanzen können auf diese Weise gemessen werden. — Ein schon länger bekanntes aber inzwischen verbessertes Zubehörtteil ist die Zelle mit veränderlicher Schichtdicke (Bereich von 5  $\mu$  bis 2 mm). Sie dient hauptsächlich zur Kompensation der Lösungsmittelabsorption im Vergleichsstrahl, in dem man die Schichtdicke so lange verändert, bis die Banden des Lösungsmittels im Spektrum verschwinden. Hierbei ist zu beachten, dass oft die völlige Kompensation aller Banden nicht möglich ist, weil die verschiedenen Banden in verschiedener Weise durch den gelösten Stoff beeinflusst werden. — Die schon länger in Gebrauch befindliche Mikrozelle wurde konstruktiv verbessert und mit Zwischenringen aus Teflon statt Blei ausgerüstet. — Das Prinzip der bereits bekannten 1 m Gaszelle wurde dahingehend erweitert, dass durch Verstellen der Spiegel die Anzahl der Reflexionen in der Zelle verändert werden kann. Auf diese Weise lässt sich die Weglänge in der Küvette auf maximal 10 m (32 Reflexionen) erhöhen. — Ein besonders brauchbares Zubehörtteil wurde mit der Horizontalzelle entwickelt. Hierbei tritt der Strahl mit Hilfe zweier Umlenkspiegel durch eine horizontal liegende Steinsalzplatte, die heizbar ist. In einem besonderen Gehäuse ist ein Regelwiderstand und ein Galvanometer mit Umschaltvorrichtung für 2 Thermoelemente eingebaut. Eine besondere Anwendung findet diese Einrichtung bei der Untersuchung von Polymerisationsvorgängen, die wegen der dabei auftretenden Verklebung und Verhärtung nicht in geschlossenen Zellen beobachtet werden können. Hierbei spielt die Heizmöglichkeit zur evtl. Beschleunigung der Reaktion eine grosse Rolle, auch kann durch eine besondere Umschaltung der Apparat veranlasst werden, das gleiche Spektrum automatisch in bestimmten Zeitabständen mehrmals hintereinander auf das gleiche Papier zu registrieren und so zeitliche Veränderungen

sichtbar zu machen. — Zu erwähnen ist schliesslich noch das Ultrarotmikroskop, das durch 28-facher Vergrösserung sehr kleine Proben zu untersuchen gestattet und ein Cassegrain-System, das an der Austrittsöffnung des Modell 12 angebracht werden kann und ein etwa 8-fach verkleinertes Spaltbild liefert. — Zur Entwicklung der Geräte ist zu sagen: das aus dem Monochromator nach der Baustein-Methode entwickelte Gerät 12 bzw. 112\* (~~mit doppelter Durchlaufung des Monochromators~~) findet nach wie vor, vor allem für wissenschaftliche Zwecke Anwendung. — Ein nach der Savitzky-Halford-Methode gebautes Zweistrahlgerät, Mod. 13 muss sich noch bewähren. — Für Betriebsanalysen-Zwecke wird z.Bt. ein Gerät entwickelt, das ~~es~~ durch Aufteilung des Strahlengangs in 2 übereinanderliegende Hälften und Teilung des Littrow-Spiegels in 2 entsprechenden getrennte bewegliche Teile, gestattet, direkte Intensitäten zweier fest einstellbarer Wellenlängen laufend zu vergleichen. — Auch ein Spektrometer mit schnell beweglichem Littrow-Spiegel und Oszillographischer Aufzeichnung des ganzen Spektrums ist noch in der Entwicklung. Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass das Gerät 21 nunmehr auch mit der Scala in Zentimeterteilung geliefert werden kann. Auch der Umbau bereits gelieferter Geräte ist möglich.

, mit doppelter Littrowanordnung - single beam, double pass -)

V.v.Keussler, Freiburg

16

Ueber Herstellung extrem dünner Flüssigkeitsschichten für Absorptionsmessungen im Ultraviolett.

Auf eine der beiden mit hoher Präzision geschliffenen, das Absorptionsgefäß bildenden Quarzplatten wird eine dünne ringförmige Metallschicht (Alluminium) im Hochvakuum aufgedampft, die als Abstandring dient. Auf diese Weise wurden Schichten von einigen  $\mu$  Dicke bis herab zu  $0,94 \mu$  hergestellt. Messungen der bei leerem Gefäß durchgelassenen Lichtintensität mit Hilfe des lichtelektrischen Beckmann-Spektralphotometers gestatten, aus dem Abstand der Interferenzstreifen im Spektrum den Plattenabstand mit sehr grosser Genauigkeit (genauer als 1%) zu bestimmen. Es ist möglich, noch dünnere als die erreichten Schichtdicken nach der gleichen Methode messbar zu erzeugen. Durch Verwendung auf dieser Weise hergestellter dünnster Schichten, konnte das UV-Absorptionsspektrum des reinen Benzols erstmalig gemessen werden.

Die UR-Spektroskopie findet in den USA. ein zunehmend grösseres Anwendungsfeld. Während es 1939 etwa 20 UR-Spektrographen gab, waren es 1947 bereits über 1000; diese Zahl dürfte inzwischen noch erheblich gestiegen sein. Im Jahre erscheinen etwa 400 wissenschaftliche Arbeiten ultrarot-spektrographischen Inhalts. Als Strahlungsempfänger werden ausser den wesentlich verbesserten Vakuum-Thermoelementen neuerdings vielfach Halbleiterzellen verwandt, die sehr viel empfindlicher als Thermoelemente, jedoch in ihrem spektralen Anwendungsbereich beschränkt sind; Bolometer sind selten zu finden. Neuerdings wird auch Germanium als Photokathode benutzt. Der sehr empfindliche pneumatische Empfänger von Golay erwies sich als sehr brauchbar, wenn auch der wesentliche Teil, die Membrane, nach langer Betriebsdauer Ermüdungserscheinungen zeigt. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Ultraschallabsorption bei Ultrarotbestrahlung ergab sich ein neuer Empfängertyp, bei dem ein mit Ultraschallfrequenz modulierter Strahl in einem mit Gas gefüllte geschlossene Zelle eintritt, in der sich ein Mikrophon befindet. - An neuen optischen Materialien stehen seit einiger Zeit Cäsiumbromid (bis  $39 \mu$ ), Cäsiumjodid (bis  $50 \mu$ ) und Bariumchlorid (bis  $10 \mu$ ) zur Verfügung. Die beiden letzteren gibt es jedoch noch nicht in genügend grossen Kristallen, um Prismen daraus herzustellen. Sie werden hauptsächlich zu Kvettenfenstern verwandt, wobei Bariumchlorid durch seine Wasserfestigkeit besonders wertvoll ist. Cäsiumbromid ist als Prismenmaterial dem nicht formbeständigen KRS 5 ( $\text{Pb}(\text{Br}, \text{J})$ ) in verschiedener Hinsicht überlegen, jedoch noch stärker hygroskopisch als Kaliumbromid. - Neue Wege in der Registrierung von Spektren wurden in der magnetischen Aufzeichnung eines Vergleichsspektrums im Beckmann IR5 -Spektrophotometer beschrieben (memory-Prinzip). Auch die Aufzeichnung von ganzen Spektren auf Elektronenstrahloszillographen mit Hilfe eines oszillierenden Littrowspiegels ist nunmehr möglich geworden. Die Schwierigkeiten liegen hier auf mechanischem Gebiet und in der Auffindung von Empfängern genügend geringer ~~Ärger~~ Trägheit, sodass die Anwendung z.Zt. noch auf den Bereich der Halbleiterzellen bis etwa  $8 \mu$  beschränkt ist. - Seit gute Kopien von Bechelette-Gittern erhältlich sind, die nahezu die gesamte reflektierte Intensität in einer Ordnung konzentrieren, werden im langwelligen Ultrarot bis  $700 \mu$  gute Fortschritte gemacht. Die Gitter haben  $10\text{-}30$  Linien/cm und gestatten in Extremfällen Auflösungen von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Strahlung wird von selektiv emittierenden Quecksilberlampen und durch <sup>die</sup> Quarzlinienmethode gewonnen. Bei Bechelette-Methoden

kann die Unterbrechung durch einen rotierenden Sektor aus Natriumchlorid vorgenommen werden. Dadurch bleibt alle Strahlung bis 15  $\mu$  unmoduliert und wird dadurch nicht mitverstärkt. - Die Untersuchung besonders kleiner Proben ist durch die Verwendung von Reflexionsmikroskopen ( bei kleinen Vergrößerungen bis etwa 10-fach mit sphärischen Spiegeln) möglich geworden. Für Gasmessungen stehen Zellen mit mehrfacher Reflexion an gekrümmten Spiegeln nach Herzberg zur Verfügung; die Anzahl der Reflexionen und damit die Weglänge kann durch Bewegen der Spiegel verändert werden. Eine besondere Konstruktion dieser Art ist bis 500°C heizbar.