

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 1607

Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten (Mehrkomponentengemischen) auf Grund ihrer selektiven Absorption im infraroten Spektralbereich

Siebold

Verfaßt bei

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt E. V.

Institut für Bildwesen

Berlin-Adlershof

6431

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen
der Luftfahrtforschung des Generalluftzeugmeisters (ZWB)
Berlin-Adlershof

3.1

Zur Beachtung!

Dieser Bericht ist bestimmt für die Arbeiten im Dienstbereich des Empfängers. Der Bericht darf innerhalb dieses Dienstbereichs nur an Persönlichkeiten ausgehändigt werden, die aus dem Inhalt Anregungen für Ihre Arbeiten zu schöpfen vermögen.

Verwendung zu Veröffentlichungen (ganz oder teilweise) sowie Weiterleitung an Persönlichkeiten außerhalb des Dienstbereichs des Empfängers ist ausgeschlossen.

**Der Bericht ist unter Stahlblechverschluß
mit Patentschloß zu halten.**

Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung
von Flüssigkeiten (Mehrkomponentengemischen)
auf Grund ihrer selektiven Absorption
im infraroten Spektralbereich.

Übersicht: Der Besitz einer Methode zur einwandfreien und schnellen Charakterisierung von Flüssigkeiten - in hohem Maße aber auch von Betriebsstoffen - ist bei der Bedeutung dieser Stoffe für die Luftfahrt zu einem dringenden Bedürfnis geworden. In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß die selektive Durchlässigkeitsanalyse im infraroten Spektralbereich zur Untersuchung von chemisch reinen Flüssigkeiten und von Mehrkomponentengemischen eingesetzt werden kann. Nach Beschreibung der angewendeten Meßmethode wird an Hand von Beispielen auseinandergesetzt, in welcher Weise man durch Bestimmung der selektiven infraroten Absorption die quantitative Zusammensetzung von Zwei- und Dreikomponentengemischen ermittelt.

Der Bericht umfaßt:

34 Seiten mit
28 Abbildungen

Institut für Bildwesen
der

Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, e.V.

Der Bearbeiter:

Der Institutsleiter:



Siebald

Ges.:



Schmieschek

Berlin-Adlershof, den 8. Juni 1942
Ff 300/9

6433

Gliederung.

A. Einleitung

B. Gang der Versuche

I. Versuchseinrichtung

II. Prüfung der Versuchseinrichtung

III. Versuchsstoffe

IV. Abhängigkeit der selektiven Durchlässigkeitskurven im infraroten Spektralbereich von der Temperatur, der Meßflüssigkeiten und der Lage der Meßküvetten im Strahlengang.

V. Schnellmethode zur Charakterisierung einer Stoffart bzw. ihres Anteiles in Gemischen.

1. Beschreibung der Methode

2. Untersuchung von verschiedenen Flüssigkeiten sowie von Mischungen aus willkürlich zusammengesetzten Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffgemische.

C. Zusammenfassung.

A. Einleitung.
=====

Im Zusammenhang mit Messungen über die selektive Absorption von Gelatine im infraroten Spektralbereich und in dem Bestreben, eine Vereinfachung in die vielfach recht verwickelten Analysenverfahren der Flüssigkeiten, vor allem der Betriebsstoffe, durch Inanspruchnahme optischer Untersuchungsmethoden, herbeizuführen, wurde der Gedanke zur Ausführung gebracht, die infrarote selektive Absorptionsanalyse zur Untersuchung der genannten Stoffe zu verwenden. Nach Aufbau und Eichung eines Infrarotmonochromators der Firma Zeiss wurden eine Reihe orientierender Messungen durchgeführt, bei denen sich die grundsätzliche Eignung des vorgeschlagenen Meßverfahrens zur quantitativen Untersuchung von Zwei- und Dreikomponentengemischen herausstellte.

B. Gang der Versuche.
=====

I. Versuchseinrichtung.

Zur Untersuchung der selektiven Infrarotabsorption wurde der in Abb.1a dargestellte Spiegelmonochromator der Firma Zeiss verwendet, der sich technisch durch seinen geschlossenen Aufbau und seine relativ große Lichtstärke auszeichnet. Da das Gerät vornehmlich zu Untersuchungen im nahen ultraroten Spektralbereich (bis ca. 3μ) verwendet werden sollte, wurde bei allen Untersuchungen ein Quarzprisma benutzt.

Der Aufbau und die Wirkungsweise des Monochromators (Abb.1b) seien in folgendem kurz beschrieben:

Ein von einer Lichtquelle ausgehendes und durch den Spalt (1) einfallendes Lichtbündel trifft zunächst auf einen Hohlspiegel (2). Parallel gerichtet, gelangt das Licht über einen Planspiegel (3) auf ein Prisma (4), um dort spektral zerlegt zu werden. Von dem im weiteren Durch-

gang auf einen zweiten Hohlspiegel (5) auffallenden Licht wird ein Spektrum am Ort des Austrittsspalt (6) entworfen. Auf einem schwenkbaren Tisch sind Planspiegel (3) und Prisma (4) gemeinsam befestigt. Das Verschwenken des Prismen-tisches, der mit einer Tangentenschraube (9) durch einen Hebelarm von etwa 180 mm Länge verbunden ist, erlaubt die Einstellung auf eine bestimmte Wellenlänge. Das auswechselbare Prisma befindet sich bei jeder Einstellung im Minimum der Ablenkung für die Wellenlänge, die durch den Austrittsspalt hindurchgelassen wird. Die Ausbildung der Tangentenschraube erlaubt eine einwandfreie Einstellung des Prismen-tisches. Sie besitzt außerdem eine Teiltrommel, die in 100 Teile unterteilt ist. Eintritts- wie Austrittsspalt sind symmetrische Präzisionsspalte und in der zylindrischen Wandung des Gehäuses unter einem Winkel von 122° zueinander fest eingebaut.

Folgende Zusatzgeräte fanden als Ausrüstung für Messungen im infraroten und sichtbaren Spektralbereich Verwendung:

- a) ein Thermoelement mit Wärmeschutzpanzer, Baumuster Zeiss, als Strahlungsempfänger (Abb.2)
- b) ein Linear-Vakuum-Thermoelement der Fa. Müller (Abb.3)
- c) ein Schleifengalvanometer der Firma Zeiss (Abb.4)
- d) Lichtquelle mit Optik und Küvettenhalter (Abb.5)

II. Prüfung der Versuchseinrichtung.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen mußte eine Eichung des Spiegelmonochromators vorgenommen werden, das heißt, es mußte die Zuordnung der Wellenlänge der den Austrittsspalt verlassenden monochromatischen Strahlung zur jeweiligen Trommeleinrichtung bestimmt werden. Diese Messungen wurden, soweit sie den sichtbaren Spektralbereich betreffen, in der DVL mit Hilfe von Quecksilber- und

Rubidium-Lampen durchgeführt. Die Eichung im infraroten Spektralbereich, die mangels einer geeigneten Vorrichtung in der DVL nicht vorgenommen werden konnten, wurden lebenswürdigerweise durch Herrn Oberregierungsrat Dr. W e t t - h a u e r von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit Hilfe eines zusätzlichen Monochromators der PTR durchgeführt. Das Ergebnis der Messungen ist in der Eichkurve (Abb.6) niedergelegt, aus der also die Zuordnung der Wellenlänge der den Austrittsspalt des Infrarotmonochromators verlassenden Strahlung zur Trommeleinteilung zu ersehen ist.

Weiterhin wurde das unter B Ia aufgeführte Thermo- element einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Der durch die auffallende Strahlung entstehende Thermostrom wurde mit dem unter B Ic bezeichneten Galvanometer gemessen. Die Empfindlichkeit dieses aperiodisch arbeitenden Schleifengalvanometers beträgt bei aufrecht stehender Anordnung der Schleife ca. $7,5 \cdot 10^{-9}$ Ampere pro Skalenteil. Zwecksbequemerer Ablesung wird der Ausschlag der Schleife über eine Optik mit 650facher Vergrößerung betrachtet. Die späteren Untersuchungen zeigten, daß die Empfindlichkeit eines derartigen Schleifengalvanometers durchaus genügte, wenngleich für Präzisionsmessungen und insbesondere bei auftretenden sehr kleinen Thermokräften bzw. sehr kleinen Ausschlägen einem empfindlicheren Spiegelgalvanometer der Vorzug gegeben werden muß.

Bei der Prüfung des von der Firma Zeiss mitgelieferten Thermo- elementes stellte sich zunächst heraus, daß die Thermosäule nicht das gewünschte Höchstmaß an Empfindlichkeit aufweist. An ihre Stelle sollte daher ein zur Empfindlichkeitssteigerung in einer zylindrischen Hülle befindlicher hochevakuiertes Thermostreifen, der auch zugleich den Austrittsspalt ersetzen sollte, treten. Auf Grund der in der PTR mit einem von der Firma Müller, Zehlendorf, hergestellten Thermo- element gemachten Erfahrungen wurde von der DVL ein Linear-Thermo- element,

Baumuster Type Fh 2 (s. Abb. 3) angeschafft. Es handelt sich hierbei um ein Thermoelement von erhöhter Stoßfestigkeit in zylindrischer Glashülle mit 2 eingeschmolzenen und, um eine verbesserte Einstellung zu gewährleisten, sich gegenüberliegenden Quarzglasplanfenstern. Das Thermoelement ist mit einem besonders empfindlichen, langen schmalen Empfängerstreifen ausgestattet.

Bei der Untersuchung des letztgenannten Zusatzgerätes und beim Vergleich mit dem von der Firma Zeiss entwickelten Strahlungsempfänger stellte sich heraus, daß bestenfalls eine Empfindlichkeitssteigerung von etwa 20 - 25 % zu erwarten ist. Dafür machte aber der Anbau an den Spiegelmonochromator und der Gebrauch eine weitere Anbringung von zum Teil recht komplizierten Zusatzhaltergeräten erforderlich. Nach den bei der Untersuchung der beiden Einrichtungen gesammelten Erfahrungen wurde daher weiterhin stets mit dem Zeiss'schen Thermoelement gearbeitet.

III. Versuchsstoffe.

Für die Untersuchungen der selektiven Absorption im infraroten Spektralbereich und bei den späteren Versuchen mit der neuen Meßmethode wurden Versuchsstoffe von im allgemeinen chemisch reiner Form gewählt. Sie sind aus der graphischen Darstellung der Abb. 7 zu entnehmen. Zu den dort aufgeführten Flüssigkeiten kommen dann noch Kraftstoffe wie: Benzin, Benzol, Hexan, Heptan und Pentan, sowie Mischungen aus willkürlichen Zusammensetzungen der chemisch reinen Stoffe und der Kraftstoffe. Als Kraftstoff mit einem Zusatz fand ein gebleites Benzin Verwendung, und zwar ein Benzin, das mit der Bezeichnung B₄ bereits in den Flugbetrieb Eingang gefunden und sich bewährt hatte. Außerdem wurden Mischungen verwendet, die geflogen werden.

Da vorausgesetzt wird, daß der chemische Aufbau, wie auch die physikalischen Daten der chemisch reinen Versuchs-

stoffe und der Kraftstoffe hinreichend bekannt sind, kann in diesem Bericht, der die Untersuchungen an den Vielkomponentengemischen nur streift, auf eine umfangreiche Erläuterung der Ein-, Zwei- und Mehrkomponentengemische verzichtet werden. Ebenso erscheint es überflüssig, das den graphischen Darstellungen zugrunde liegende Zahlenmaterial in Form von Zahlentafeln mitzuteilen.

IV. Abhängigkeit der selektiven Durchlässigkeitskurven im infraroten Spektralbereich von der Temperatur der Meßflüssigkeiten und der Lage der Meßküvetten im Strahlengang.

Es wurden zunächst die prozentualen selektiven Durchlässigkeitskurven im infraroten Spektralbereich für eine Reihe von Flüssigkeiten in der Weise bestimmt, daß die Küvetten mit den Flüssigkeiten sich im parallelen Strahlengang (s. Abb. 8) vor dem Eintrittspalt des Monochromators befanden. Dabei wurde in bestimmten Wellenlängenintervallen jeweilig der Ausschlag am Schleifengalvanometer bei leerer Küvette im Strahlengang (Galvanometerausschlag bzw. Intensität = I_0) und bei gefüllter Küvette (Galvanometerausschlag bzw. Intensität = I) ermittelt, woraus sich die prozentuale selektive Durchlässigkeit zu

$$D_\lambda = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

ergab. Die auf diese Weise für eine Reihe von Stoffen bei einer Schichtdicke von 10 mm erhaltenen prozentualen Durchlässigkeitskurven sind in den Abbildungen 9-17 niedergelegt. Die Stoffe, deren selektive Durchlässigkeitskurven in den Abbildungen 9-15 gezeigt werden, wurden in ähnlicher Weise bereits von anderer Seite untersucht.¹⁾²⁾

1) Landolt Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

2) E. Trabert u. K. Schaum, Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten im nahen Ultrarot. Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie Bd. 35, Heft 7, Juli 1936

Das Kurvenmaterial in den Abbildungen 16 und 17 dagegen, das sich auf Schmieröle sowie auf Mischungen von Kraftstoffen bezieht, wird in dieser Arbeit zum ersten Mal veröffentlicht. Zu dem gesamten Kurvenmaterial (s. Abb. 9-17) sei noch bemerkt, daß man natürlich durch Erhöhung der Meßgenauigkeit (feinerer Spalt, geringere Wellenlängenintervalle, empfindlicheres Thermoelement usw.) eine noch größere Genauigkeit, was die Feingestalt der Kurven anbetrifft, erzielen kann.

Bei der Bestimmung der selektiven Durchlässigkeitskurven, die in den Abbildungen 9-18 wiedergegeben sind, befand sich, wie bereits erwähnt, der Küvettenträger vor dem Eintrittsspalt des Monochromators. Bei den Messungen zeigte es sich, daß die Meßergebnisse sich stetig und allmählich veränderten, wenn die Messungen unter Benutzung derselben Flüssigkeit bei dauernd eingeschalteter Strahlungsquelle mehrere Male wiederholt wurden. Dies erklärt sich zwanglos durch die Tatsache, daß bei Anordnung der Meßküvette vor dem Eintrittsspalt der gesamte unzerlegte Lichtstrom das zu messende Medium durchdringt, wobei ganz allmählich eine Temperaturerhöhung der Meßflüssigkeit und Änderung ihrer selektiven Durchlässigkeit eintritt. Um deutlich vor Augen zu führen, daß die selektive Durchlässigkeit eine Funktion der Temperatur des absorbierenden Mediums ist, wurde eine mit Benzin gefüllte Küvette, dessen Temperatur einmal 20°C , ein anderes Mal dagegen 50°C betrug, in den parallelen Strahlengang vor den Eintrittsspalt des Monochromators gebracht und die selektive Durchlässigkeitskurve bestimmt. Aus Abbildung 18 geht hervor, daß die Gestalt der selektiven Durchlässigkeitskurven eine Funktion der Temperatur des absorbierenden Mediums ist, was beweist, daß man bei der Durchführung der Messungen auf die Temperaturkonstanz des absorbierenden Mediums zu achten hat.

Da nun die Konstanthaltung der Temperatur bei Lage der Küvette vor dem Eintrittsspalt des Monochromators einen erheblichen zusätzlichen apparativen Aufwand erfordert, erschien es zweckmäßig, die Küvetten hinter dem Austritts-

spalt des Monochromators anzuordnen, wie es bei Arbeiten mit anderer Zielsetzung bereits von anderer Seite geschehen ist.²⁾

Der Vorteil der letzteren Anordnung besteht darin, daß an Stelle des unzerlegten gesamten Lichtstromes (Anordnung der Küvette vor dem Eintrittsspalt) in diesem Falle nur noch jeweilig die geringe monochromatische, den Austrittsspalt verlassende Strahlung die Meßflüssigkeit durchdringt und somit deren Erwärmung auf ein Minimum herabgedrückt wird.

Demgemäß wurde aus Gründen der besseren Handhabung bei allen folgenden Untersuchungen mit der Anordnung gearbeitet, bei der sich die Küvetten mit der zu untersuchenden Flüssigkeit h i n t e r dem Austrittsspalt des Monochromators befanden.

V. Schnellmethode zur Charakterisierung einer Stoffart bzw. ihres Anteiles in Gemischen.

1. Beschreibung der Methode.

Bei der Bestimmung der prozentualen selektiven Durchlässigkeitskurven wurde im Prinzip derartig verfahren, daß in bestimmten Wellenlängenintervallen einmal der Galvanometerausschlag (I_0) bei leerer Küvette im Strahlengang und ein anderes Mal der Galvanometerausschlag (I) bei mit der Meßflüssigkeit beschickten Küvette bestimmt wurde. Der rein rechnerische Anteil bestand weiter darin, daß das Verhältnis $\frac{I}{I_0}$ gebildet und mit 100 multipliziert wurde. Der rein experimentelle Arbeitsaufwand bei betriebsfertiger Apparatur besteht also zur Festlegung eines Meßpunktes auf der Durchlässigkeitskurve aus zwei

2) E.Trabert u. K. Schaum, Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten im nahen Ultrarot. Ztschr.f.wissensch.Photographie Bd.35, Heft 7, Juli 1936.

Messungen. Da nun zur vollständigen Aufstellung einer selektiven Durchlässigkeitskurve für eine größere Anzahl von Meßpunkten im Spektrum derartige Messungen durchzuführen sind, wäre es eine beträchtliche Arbeitersparnis, wenn man die Zahl der Messungen verringern könnte, ohne dabei die Zahl der Meßpunkte, aus denen man die endgültige Kurve konstruiert, zu verringern. Dies ist aber offenbar dadurch möglich, daß man nicht die prozentualen selektiven Durchlässigkeitskurven bestimmt, sondern nur noch an Stelle der D_λ -Werte, die sich aus der Beziehung

$$D_\lambda = 100 \frac{I}{I_0}$$

errechnen, die I-Werte bestimmt. Dies bedeutet also, daß man bei konstant gehaltener Stromstärke des Strahlers nur noch für eine Reihe von Punkten im Spektrum die Galvanometerausschläge bestimmt, wobei die Küvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit sich zwischen dem Austrittsspalt des Monochromators und dem Thermoelement befindet. Die so erhaltenen Kurven, zu deren Aufstellung nur die Hälfte des experimentellen Zeitaufwandes benötigt wird, seien im folgenden als "Intensitätskurven" oder als "relative Durchlässigkeitskurven" bezeichnet. Die so bestimmte Kurve ist nicht nur eine Funktion der selektiven Durchlässigkeit des gemessenen Stoffes, sondern auch von der spektralen Energieverteilung abhängig, die am Austrittsspalt des Monochromators herrscht. Außerdem ist noch zu bemerken, daß bei der Lage der Meßküvetten hinter dem Austrittsspalt nicht darauf geachtet wurde, daß die Strahlen die Küvette parallel durchsetzen, so daß bei den nach der Schnellmethode aufgenommenen Kurven auch eine Abhängigkeit von der Größe des selektiven Brechungsindex der Flüssigkeit besteht. Im folgenden soll gezeigt werden, daß durch Bestimmung der I-Werte teils für eine bestimmte, teils für mehrere Wellenlängen sich die quantitative Zusammen-

setzung von Flüssigkeiten rasch und mit ausreichender Genauigkeit bestimmen läßt.

2. Untersuchung von verschiedenen Flüssigkeiten sowie von Mischungen aus willkürlich zusammengesetzten Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffgemische.

Bei den Untersuchungen wurde zunächst die relative Durchlässigkeit einer Reihe von chemisch reinen Flüssigkeiten im infraroten Spektralbereich bei konstant gehaltener Wellenlänge ($\lambda = 1775 \mu$) untersucht. Es wurden also aus Gründen der Einfachheit bei konstant gehaltener Stromstärke des Strahlers die Galvanometerausschläge bei Anordnung der mit den Flüssigkeiten beschickten Küvetten hinter dem Austrittsspalt des Monochromators ermittelt. Aus diesen Untersuchungen, deren Ergebnis in der Abb.7 bereits niedergelegt ist, geht hervor, daß die untersuchten Stoffe, die im sichtbaren Gebiet praktisch farblos sind, sich - was ihre relative Infrarotdurchlässigkeit anbetrifft - mehr oder weniger voneinander unterscheiden. Es unterliegt keinem Zweifel und geht mit Sicherheit aus den spektralen Intensitätskurven der gleichen untersuchten reinen Stoffe (s. Abb.19) hervor, daß das Verhältnis der relativen Durchlässigkeit zweier Stoffe im infraroten Strahlungsbereich sich von Wellenlänge zu Wellenlänge ändert. Auf Grund dieses experimentellen Sachverhaltes lassen sich folgende Aussagen über die Durchführung und den Arbeitsaufwand bei der Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung einer Flüssigkeit aus zwei unterschiedlichen Anteilen machen.

- a) Falls die relative Durchlässigkeitskurve für eine bestimmte infrarote Wellenlänge, welche die relative

Durchlässigkeit eines Zweikomponentengemisches als Funktion des prozentualen Anteiles der einen Komponente wiedergibt, bei stetigem Verlauf weder ein Maximum oder ein Minimum aufweist, kann man an Hand einer Eichkurve die quantitative Zusammensetzung bei unbekanntem Mischungsverhältnis auf Grund der Bestimmung eines einzigen Galvanometerausschlages ermitteln.

Der Anwendungsbereich der Schnellmethode sei an Hand von zwei Beispielen beschrieben: Die Kurven-darstellung der Abbildungen 20 und 21 gibt die Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit eines Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches vom Tetrachlorkohlenstoffgehalt und eines Alkohol-Acetongemisches vom Acetongehalt bei konstant gehaltener Wellenlänge ($\lambda = 1775 \text{ m}\mu$) wieder.

Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung eines Alkohol-Tetrachlorkohlenstoffgemisches oder eines Alkohol-Acetongemisches auf dem Wege der optischen Schnellmethode erfordert also bei vorliegender Eichkurve nur die Bestimmung eines Galvanometerausschlages, wenn bei bestimmter Stromstärke des Strahlers sich die Küvette mit der zu untersuchenden Lösung hinter dem Austrittsspalt des Monochromators befindet und die Trommelstellung auf die den Eichkurven zugeordneten Wellenlängen gestellt ist. Nach Bestimmung des Galvanometerausschlages läßt sich sodann die quantitative Zusammensetzung des Gemisches aus dem Testdiagramm ablesen. Die Genauigkeit der Methode entspricht dabei der Genauigkeit, die sich bei einer chemischen Analyse erzielen läßt.

- b) Falls die unter a) beschriebenen Kurven ein Minimum oder Maximum aufweisen, benötigt man zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung eines Zweikomponentengemisches zweier Eichkurven für zwei unterschiedliche Wellenlängen, die möglichst unterschied-

liche Gestalt haben. Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung eines Zweikomponentengemisches an Hand zweier Eichkurven für zwei unterschiedliche Wellenlängen und einem Arbeitsaufwand von zwei Messungen (Galvanometerausschläge) sei in folgendem an einem Benzin-Benzol-Gemisch erläutert. Es sei angenommen, daß für das Benzin-Benzol-Gemisch die Kurven vorlägen, welche die Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit eines Benzin-Benzol-Gemisches vom Benzolgehalt für infrarote Strahlen von beispielsweise der Wellenlänge $\lambda = 1775 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 1650 \text{ m}\mu$ (s. Abb. 22) darstellen. Besteht das zu untersuchende Gemisch aus 80 Anteilen Benzin und 20 Anteilen Benzol, dann würden wir bei Anordnung der beschickten Küvette hinter dem Austrittsspalt des Monochromators bei einem λ von $1650 \text{ m}\mu$ einen Galvanometerausschlag (Intensität) von 58 Skalenteilen erhalten. Auf Grund dieser Einzelmessung könnten wir jedoch nicht entscheiden, ob nun ein Gemisch von 80/20 Benzin-Benzol oder ein solches von 20/80 Benzin-Benzol vorliegt. Wir führen also eine zweite Durchlässigkeitsmessung des Gemisches unter Verwendung der Wellenlänge $\lambda = 1775 \text{ m}\mu$ durch. Der erhaltene Galvanometerausschlag von 17 Skalenteilen besagt nun für sich, daß (ohne Berücksichtigung der ersten Kurve) das Gemisch aus 80/20 bzw. aus 60/40 bestehen kann. Da die Werte 20/80 beiden Kurven gerecht werden, kann das Gemisch nur eine Zusammensetzung von 80/20 Anteilen Benzin-Benzol besitzen haben.

Stellt man für ein Zweikomponentensystem eine Reihe von Eichkurven, welche die relative Durchlässigkeit als Funktion des prozentualen Anteiles einer Komponente in Zweikomponentengemisch bei konstanter Wellenlänge darstellen, für unterschiedliche infrarote λ -Werte her, dann besitzt oft ein Teil von Eichkurven ein Maximum oder Minimum, während ein anderer Teil dagegen diese charakteri-

stischen Merkmale nicht aufweist (Abb. 23 u. 24). Wenn man laufende Untersuchungen über die Zusammensetzung von Zweikomponentengemischen durchführen will, wird es demgemäß zweckmäßig sein, einmalig Eichkurven für verschiedene λ -Werte herzustellen, um später für den Fall, daß unter den ermittelten Eichkurven maxima- bzw. minimafrei sich befinden, nur noch mit diesen zu arbeiten.

Natürlich kann man die beschriebenen Messungen auch in der Weise durchführen, daß man bei Aufstellung der Eichkurven an Stelle der I -Werte die $\frac{I}{I_0}$ -Werte einträgt. Wenngleich derartige Eichkurven auch eine andere Gestalt besitzen als die ermittelten, so bleibt die Art der Auswertung die gleiche und führt demgemäß auch zu gleichen Ergebnissen. Mit Eichkurven letzterer Art wird man zweckmäßigerweise dann arbeiten, wenn eine hinreichende Konstanz der Temperatur des Strahlers schwer zu erreichen ist bzw. wenn die Gefahr der Dejustierung bei der Abbildung des Strahlers auf den Eintrittsspalt des Monochromators besteht.

Während sich die quantitative Zusammensetzung beliebiger Zweikomponentengemische auf die beschriebene Weise rasch und mit einer der langwierigeren chemischen Analyse zum mindesten entsprechenden Genauigkeit durchführen läßt, ist ihr Anwendungsbereich gemäß den wachsenden Schwierigkeiten bei Vorliegen von Mehrkomponentengemischen beschränkter. Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn bei Dreikomponentengemischen der prozentuale Anteil einer Komponente bekannt ist bzw. sich auf analytischen Wege (Titration, Destillation usw.) rasch bestimmen läßt. In diesem Falle läuft die Aufgabe und ihre Lösung im Prinzip auf die Untersuchung eines Zweikomponentengemisches (siehe Fall a und b) hinaus. Das heißt, man wird Dreikomponenten-Testlösungen herstellen, wobei der Anteil der einen Komponente (nämlich der analytisch am leichtesten bestimmbar) mit dem Anteil dieser Komponente in

zu untersuchenden Dreikomponentengemisch übereinstimmt. Die einzelnen Testlösungen werden sich also bei konstantem Anteil einer Komponente nur durch unterschiedlichen Anteil der beiden übrigen Komponenten unterscheiden. Auf Grund einer bzw. zweier Eichkurven, in denen der Galvanometerausschlag bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion des Anwesenheitsverhältnisses der zweiten und dritten Komponente bei konstantem Anteil der ersten Komponente wiedergegeben ist, läßt sich also die quantitative Zusammensetzung eines Dreikomponentengemisches auf Grund einer Durchlässigkeitsmessung für eine bestimmte Wellenlänge (Fall a) oder auf Grund zweier Durchlässigkeitsmessungen auf zwei verschiedenen Wellenlängen (Fall b) bestimmen.

Größer ist der Arbeitsaufwand, wenn die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung eines Dreikomponentengemisches auf rein optischem Wege gefordert wird, d.h. also, wenn es unzulässig ist, den Anteil der einen Komponente auf chemischem Wege zu bestimmen. In diesem Falle hat man die infraroten spektralen Intensitätskurven für eine Reihe von Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse aufzunehmen, wie es beispielsweise in den Abbildungen 25 - 26 für ein Dreikomponentengemisch Tetrachlorkohlenstoff - Aceton - Alkohol dargestellt ist. Es liegen also eine Reihe von Kurvenscharen vor, die jeweilig einem konstant gehaltenen Anteil der einen Komponente und unterschiedlichen sich in gesetzmäßiger Weise ändernden Anteilen der anderen Komponenten entsprechen. Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung eines unbekanntes Gemisches aus den drei Komponenten ist es nötig, nach Aufstellung der spektralen Intensitätskurve festzustellen, zwischen welchen Testkurven diese Kurve verläuft, wobei sich zunächst die ungefähre Zusammensetzung des unbekanntes Dreikomponentengemisches ergibt und wobei eine genauere Bestimmung durch graphische Inter-

polation zu erfolgen hat.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, in welcher Weise sich Zwei- und Dreikomponentengemische durch Bestimmung ihrer infraroten relativen Durchlässigkeit quantitativ untersuchen lassen. Aus den Ausführungen geht hervor, daß Zweikomponentengemische sich mit geringstem Arbeitsaufwand und genügender Genauigkeit rasch analysieren lassen. Weiterhin zeigte sich, daß bei - natürlich größerem - Arbeitsaufwand auch Dreikomponentengemische auf optischem Wege bestimmt werden können. Es ist zu erwarten, daß die Schwierigkeiten der quantitativen Bestimmung mit der Zahl der Komponenten wachsen werden. Ob gemäß einem derartigen Sachverhalte eine genügend genaue Bestimmung von Vielkomponentengemischen (Schmieröle, Dieseltreibstoffe usw.) möglich ist, kann nur auf Grund mehrerer Versuche, bei denen eventuell ein noch größerer infraroter Spektralbereich (z.B. von 1 - 15 μ) benutzt werden muß, entschieden werden.

D. Zusammenfassung.

Nach Untersuchungen über die Abhängigkeit der selektiven Durchlässigkeitskurven im infraroten Spektralbereich von der Temperatur der Meßflüssigkeiten und der Lage der Meßküvetten im Strahlengang wurde das angewendete Meßverfahren besprochen. Nachdem ferner nachgewiesen wurde, daß eine Reihe farbloser Flüssigkeiten eine unterschiedliche Absorption für eine bestimmte infrarote Strahlenart besitzen, wurde gezeigt, in welcher Weise an Hand von Testkurven die quantitative Zusammensetzung von Zweikomponentengemischen ermittelt werden kann. Darüber hinausgehend wurde an Beispielen auseinandergesetzt, wie man die Zu-

sammensetzung eines Dreikomponentengemisches auf optischem Wege bei Kenntnis des prozentualen Anteiles einer Komponente bestimmt. Die Ausführungen schließen mit der Erläuterung, in welcher Weise man die Zusammensetzung eines Gemisches aus drei bekannten Komponenten ohne jegliche chemische Analyse nur an Hand der selektiven infraroten Durchlässigkeitskurven ermitteln kann.

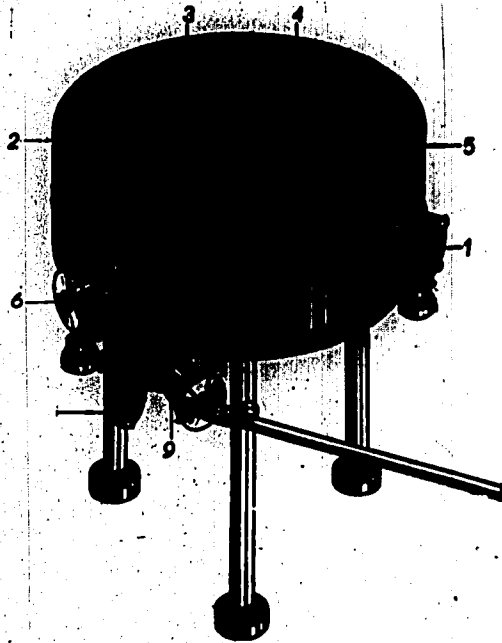


Abb.1a Spiegel-Monochromator von Zeiss
(etwa $\frac{1}{7}$ nat.Größe) Gehäuse geöffnet

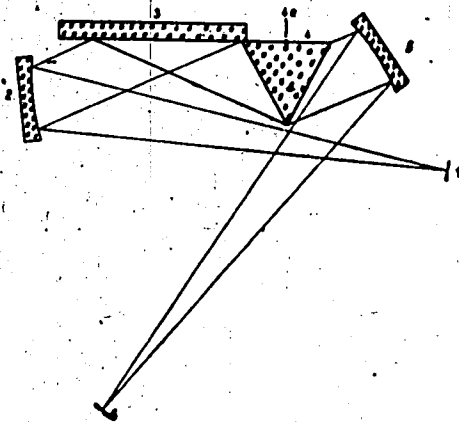


Abb.1b Strahlengang im Spiegel-Monochromator
(schematische Wiedergabe)



Abb.2 Thermoelement, Baumuster Zeiss
(Anordnung hinter dem Austrittsspalt
des Monochromators)



Abb.3 Linear-Vakuum-Thermoelement
Type Ph 2 der Firma Müller

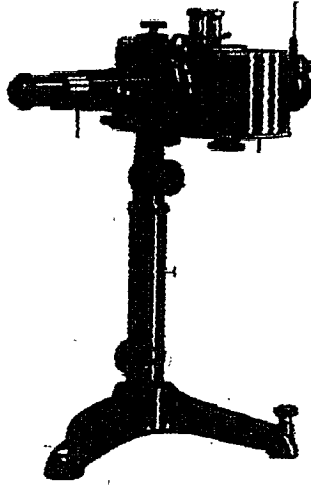


Abb.4 Schleifengalvanometer von Zeiss

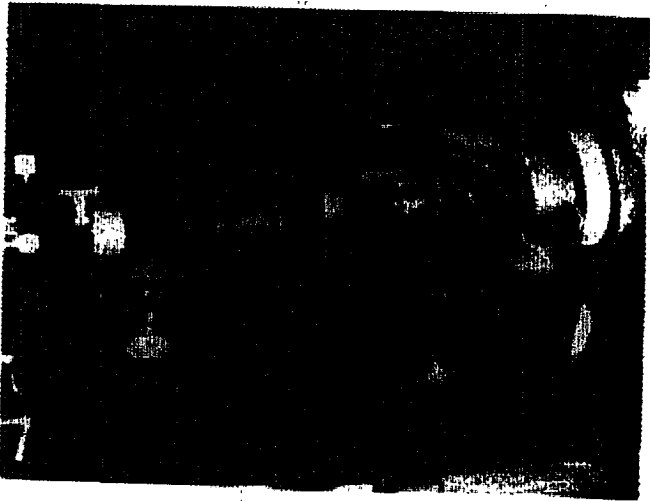


Abb.5 Lichtquelle mit Optik und Küvettenhalter

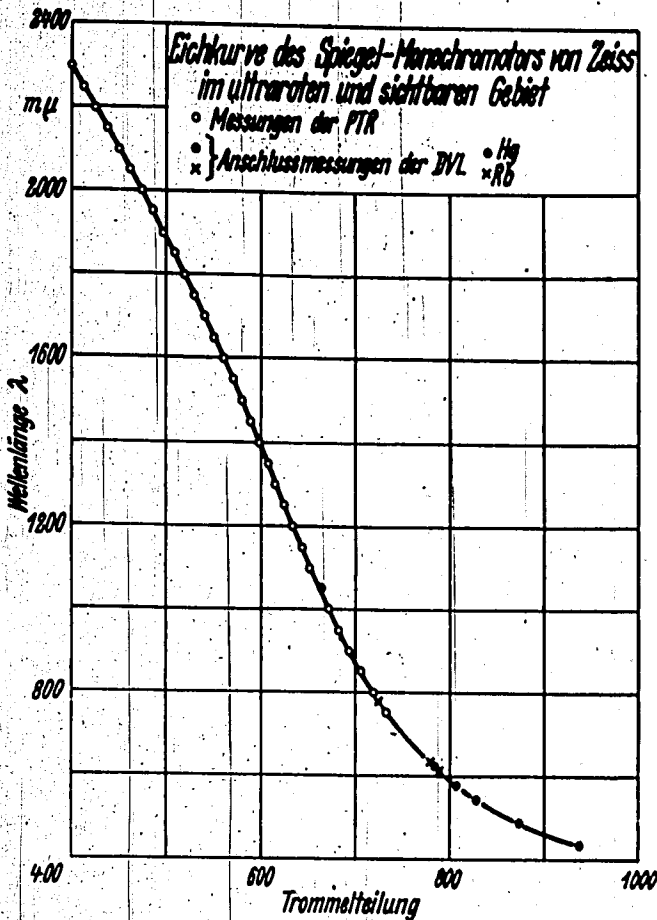


Abb.6 Eichkurve des Spiegelmonochromators von Zeiss im ultraroten und sichtbaren Gebiet

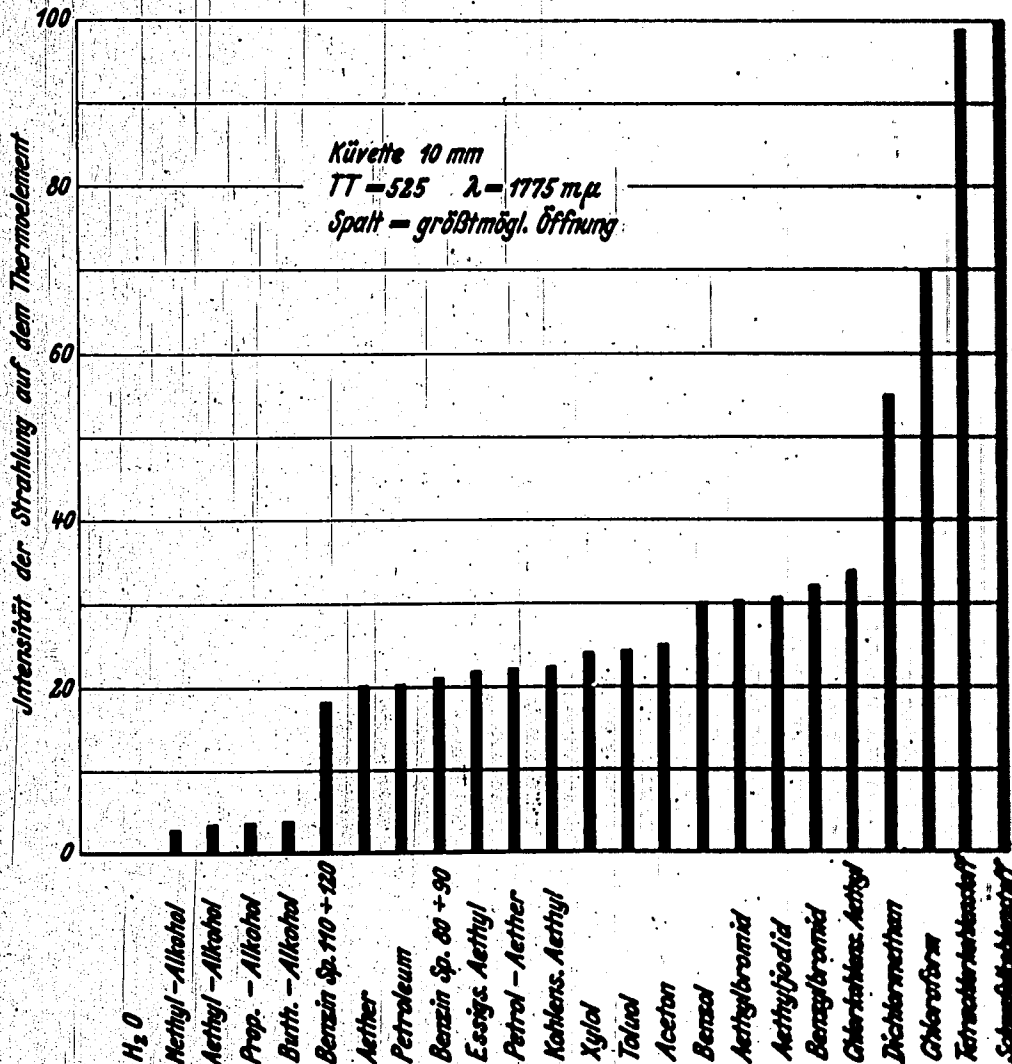


Abb.7 Graphische Darstellung der Galvanometerausschläge bei Anordnung der mit verschiedenen Flüssigkeiten beschickten Meßküvetten hinter dem Austrittsspalt des Monochromators

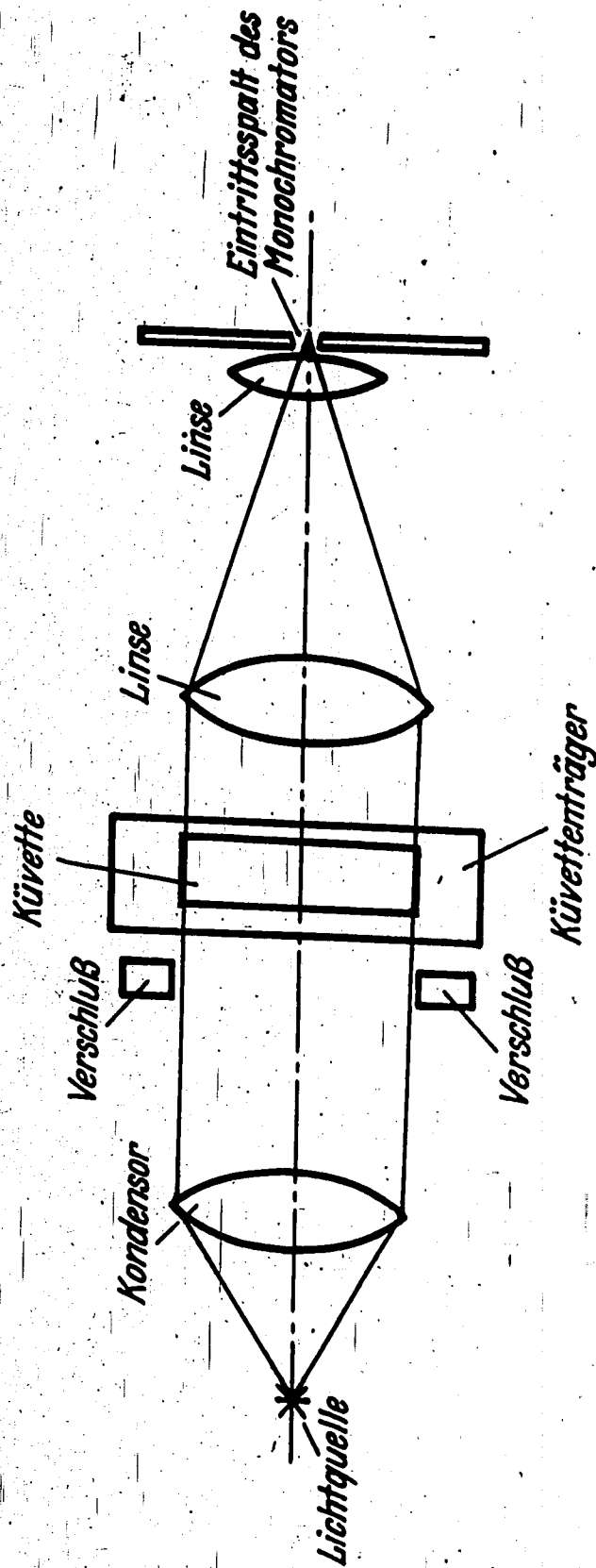


Abb. 8 Optischer Aufbau zur Erzeugung eines parallelen Strahlenganges durch die Küvette (schematische Wiedergabe)

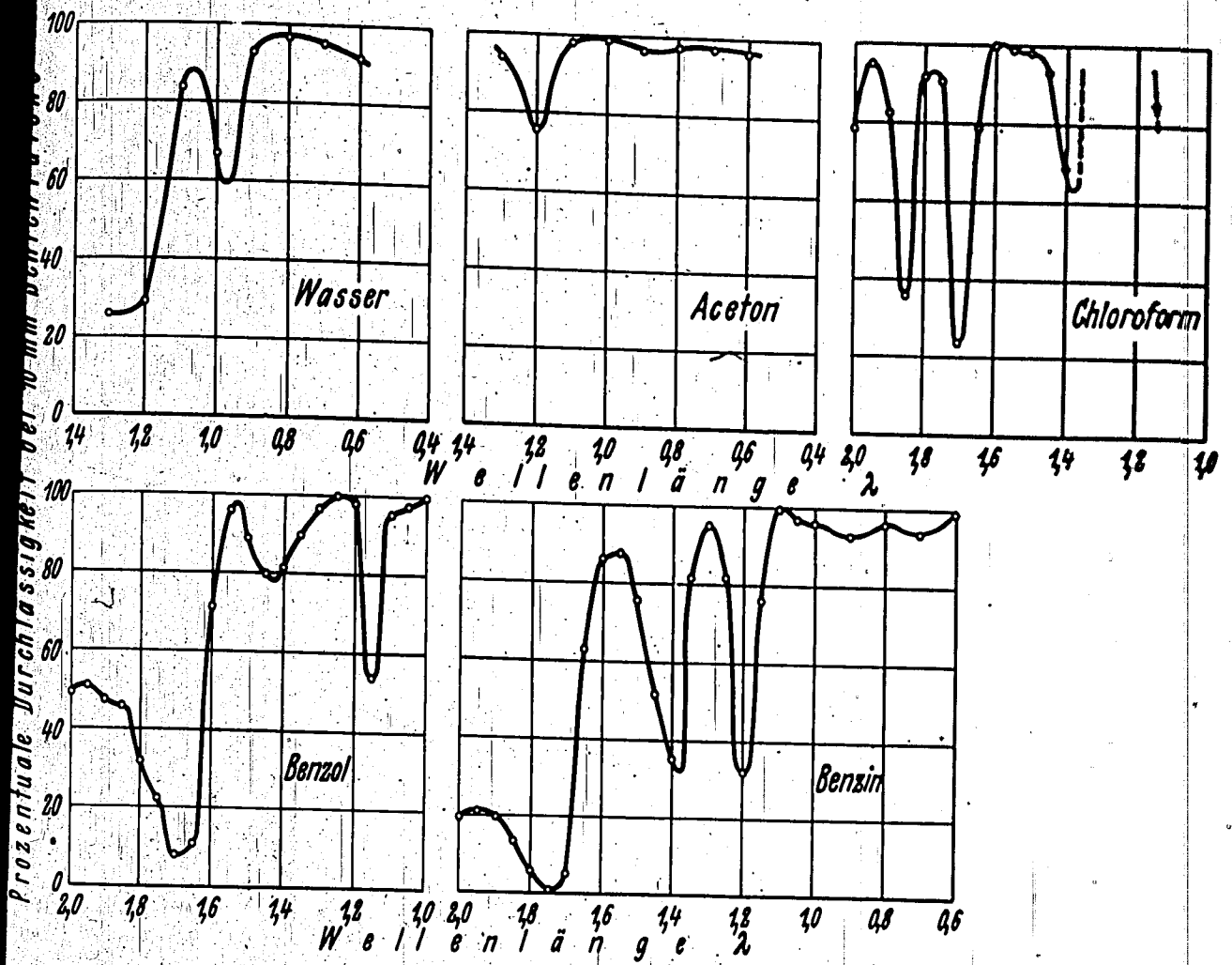


Abb.9 - 13 Selektive Durchlässigkeitskurven
verschiedener Stoffe

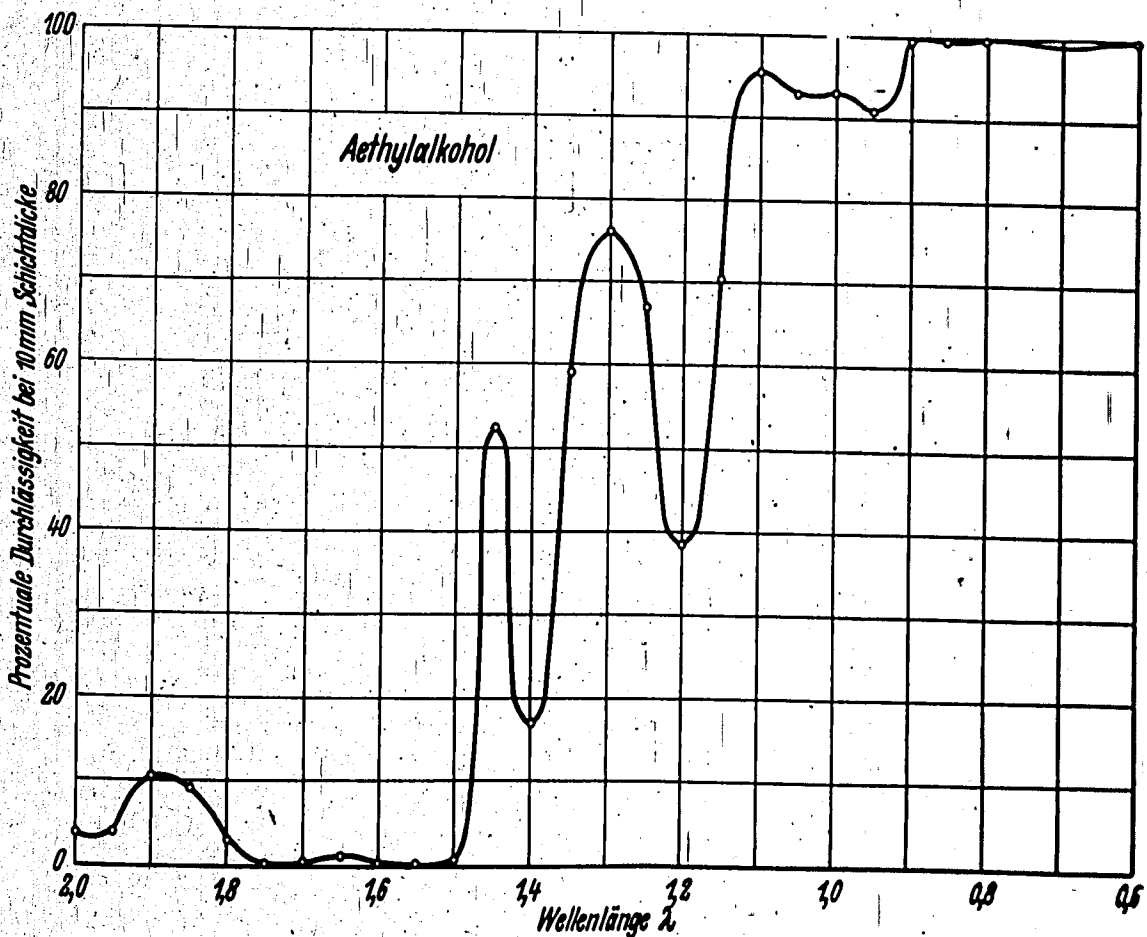


Abb.14 Selektive Durchlässigkeitskurve von Aethylalkohol

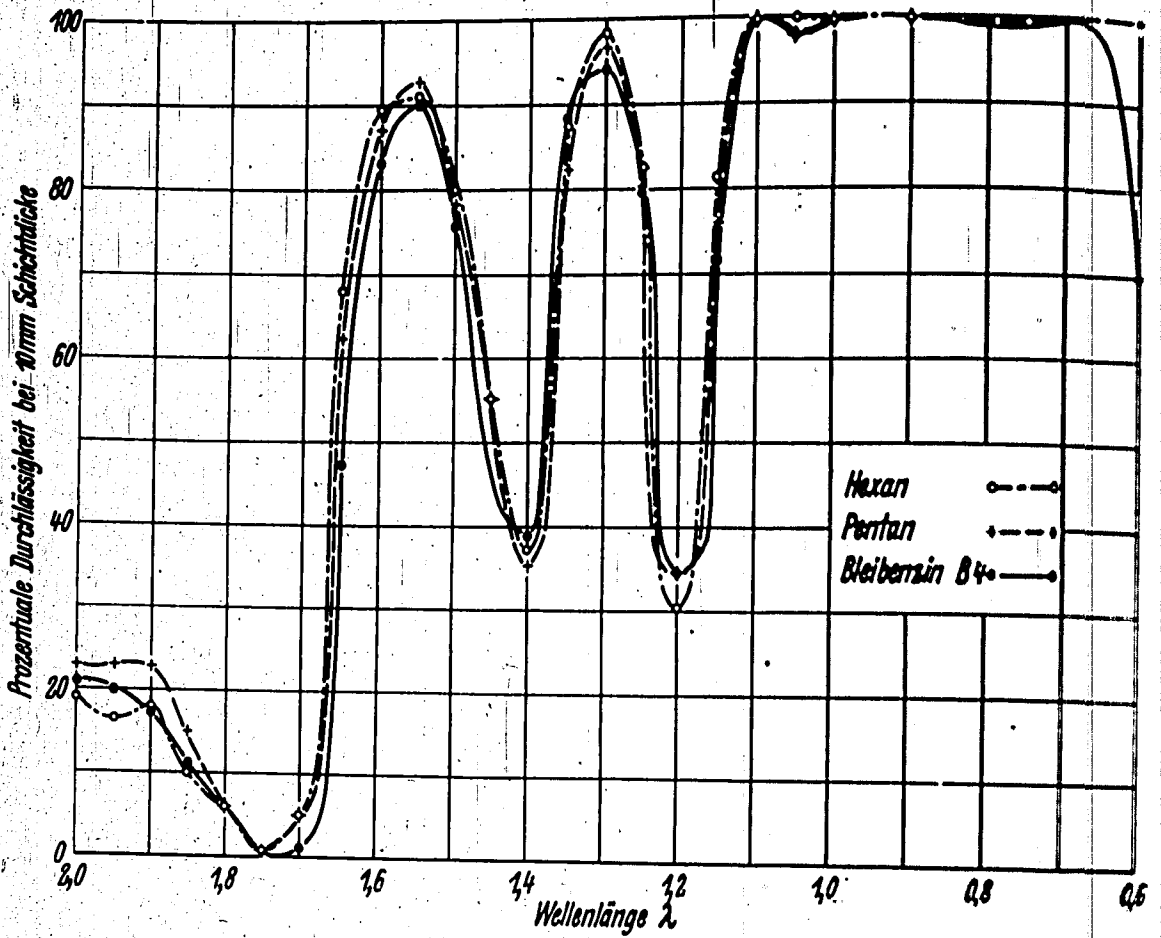


Abb.15 Selektive Durchlässigkeitskurven von Hexan, Pentan und Bleibenzin

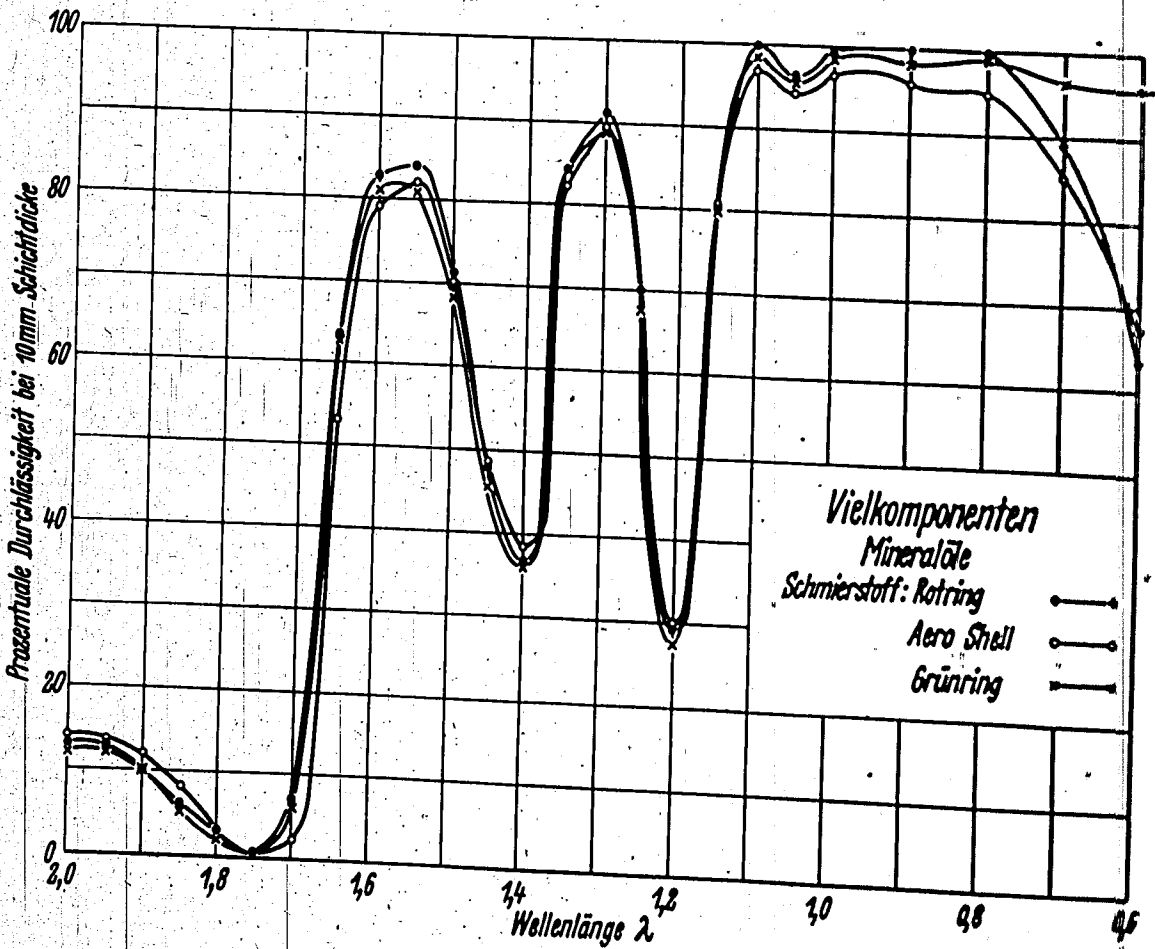


Abb.16 Selektive Durchlässigkeitskurven verschiedener Schmieröle.

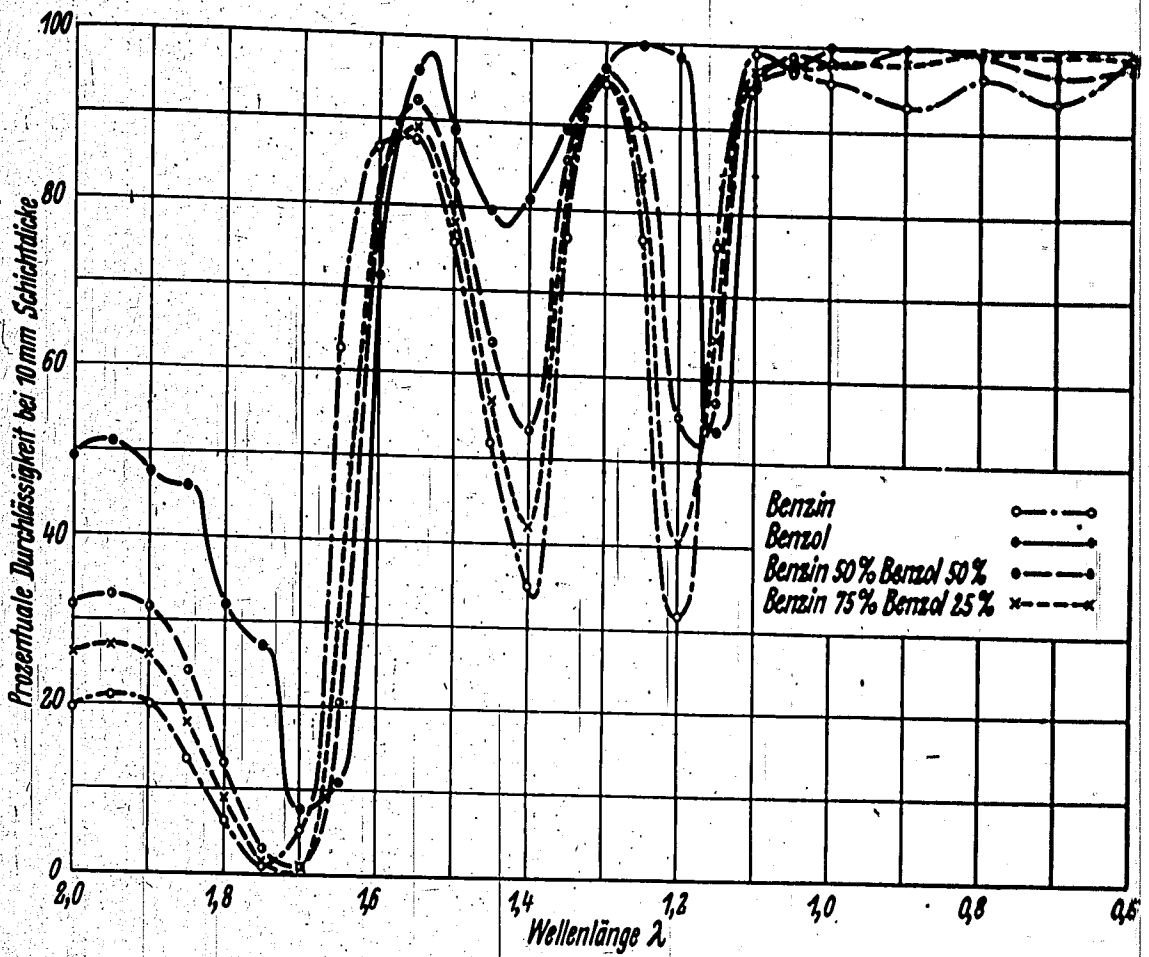


Abb. 17 Selektive Durchlässigkeitskurven von Benzol, Benzol und ihren Mischungen

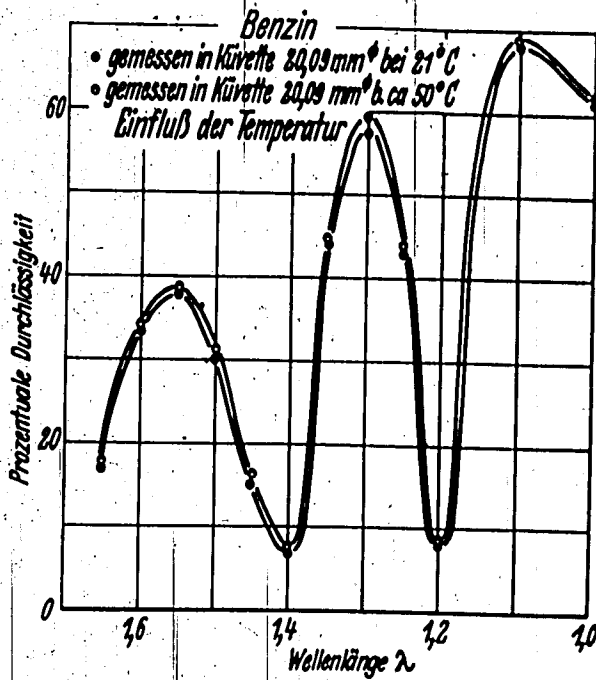


Abb. 18 Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der selektiven Durchlässigkeitskurven

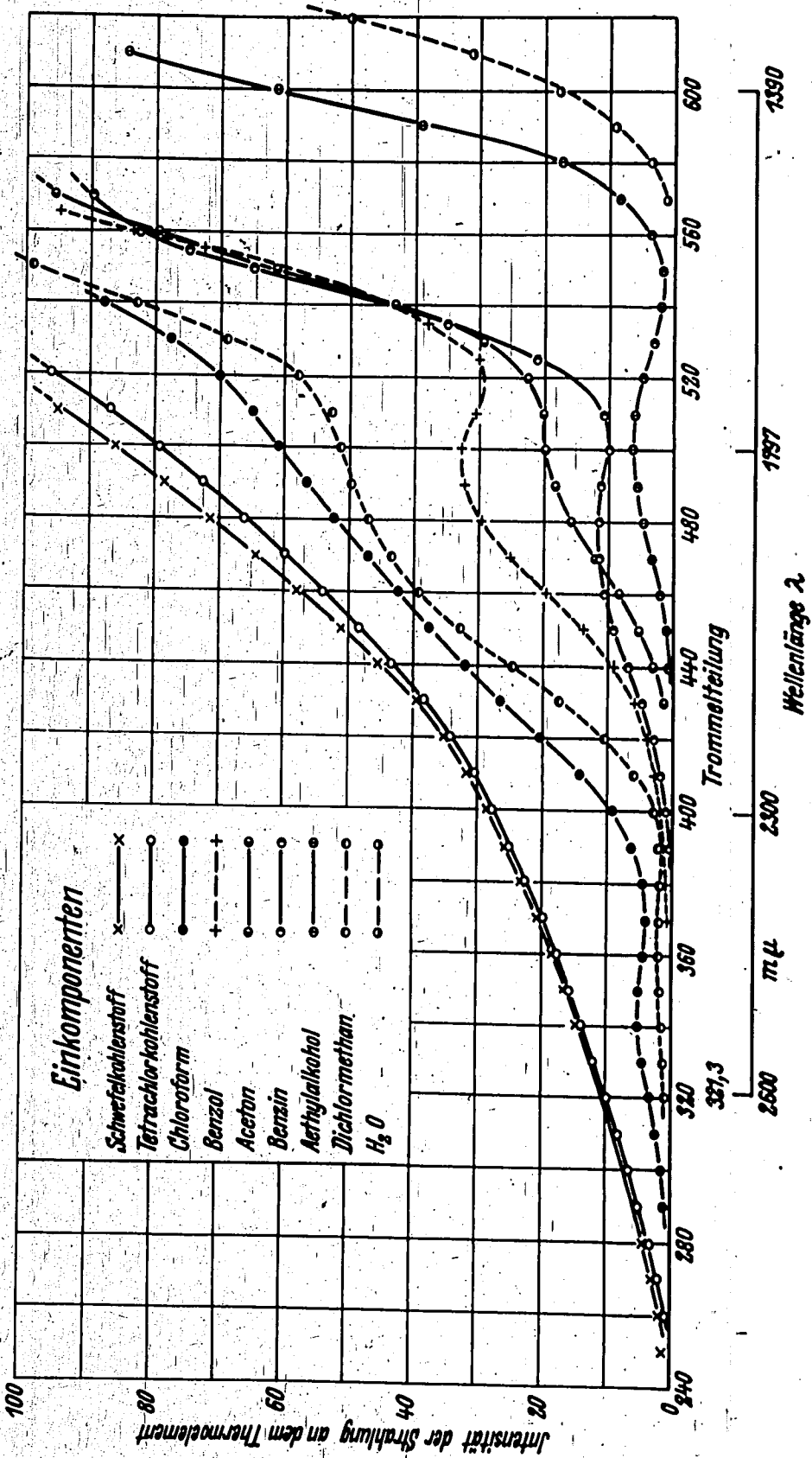


Abb. 19 Spektrale Intensitätskurven verschiedener chemisch reiner Flüssigkeiten und Kraftstoffe

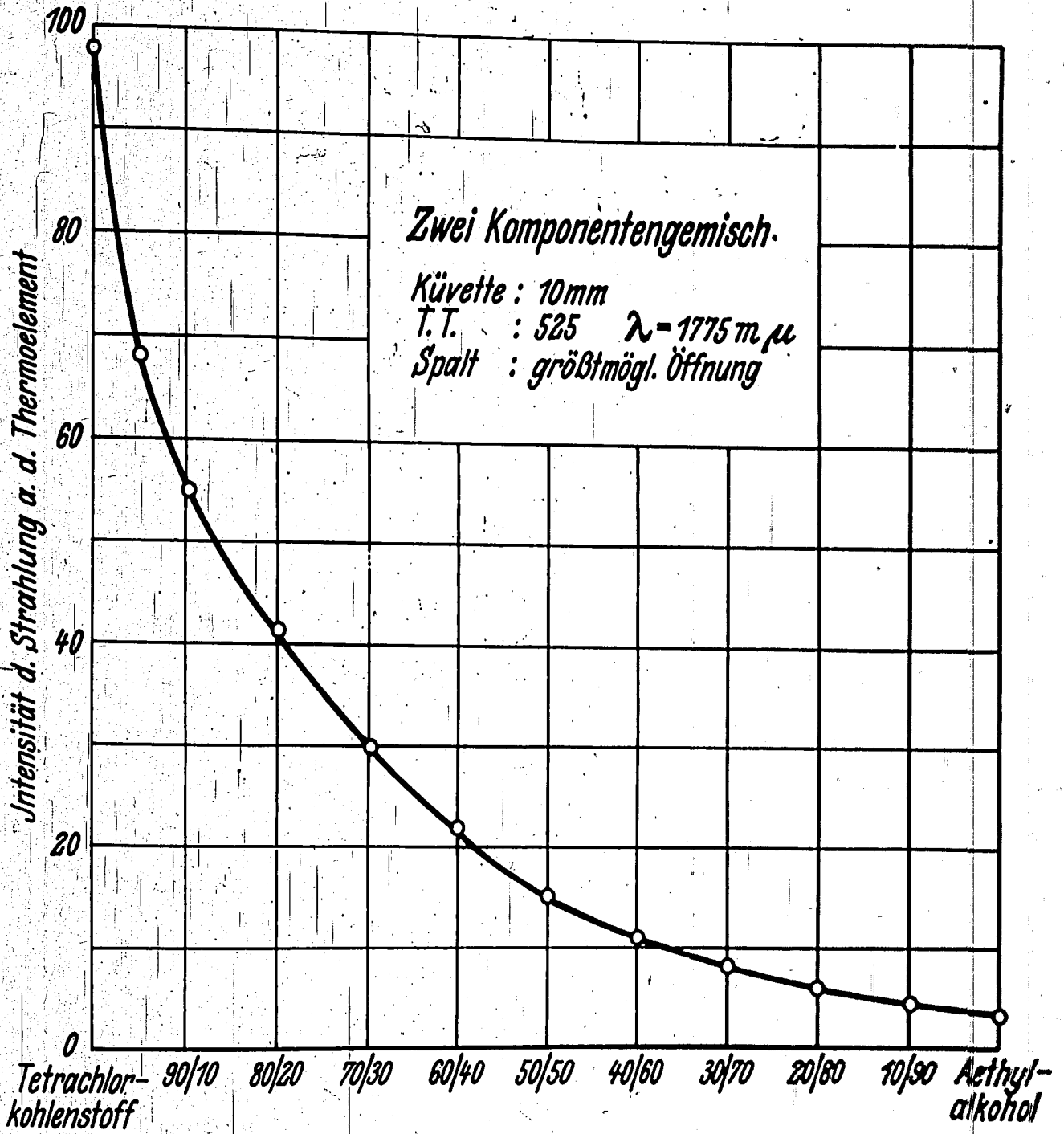


Abb.20

Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit eines Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches vom Tetrachlorkohlenstoffgehalt bei konstantgehaltener Wellenlänge ($\lambda = 1775 \text{ m}\mu$)

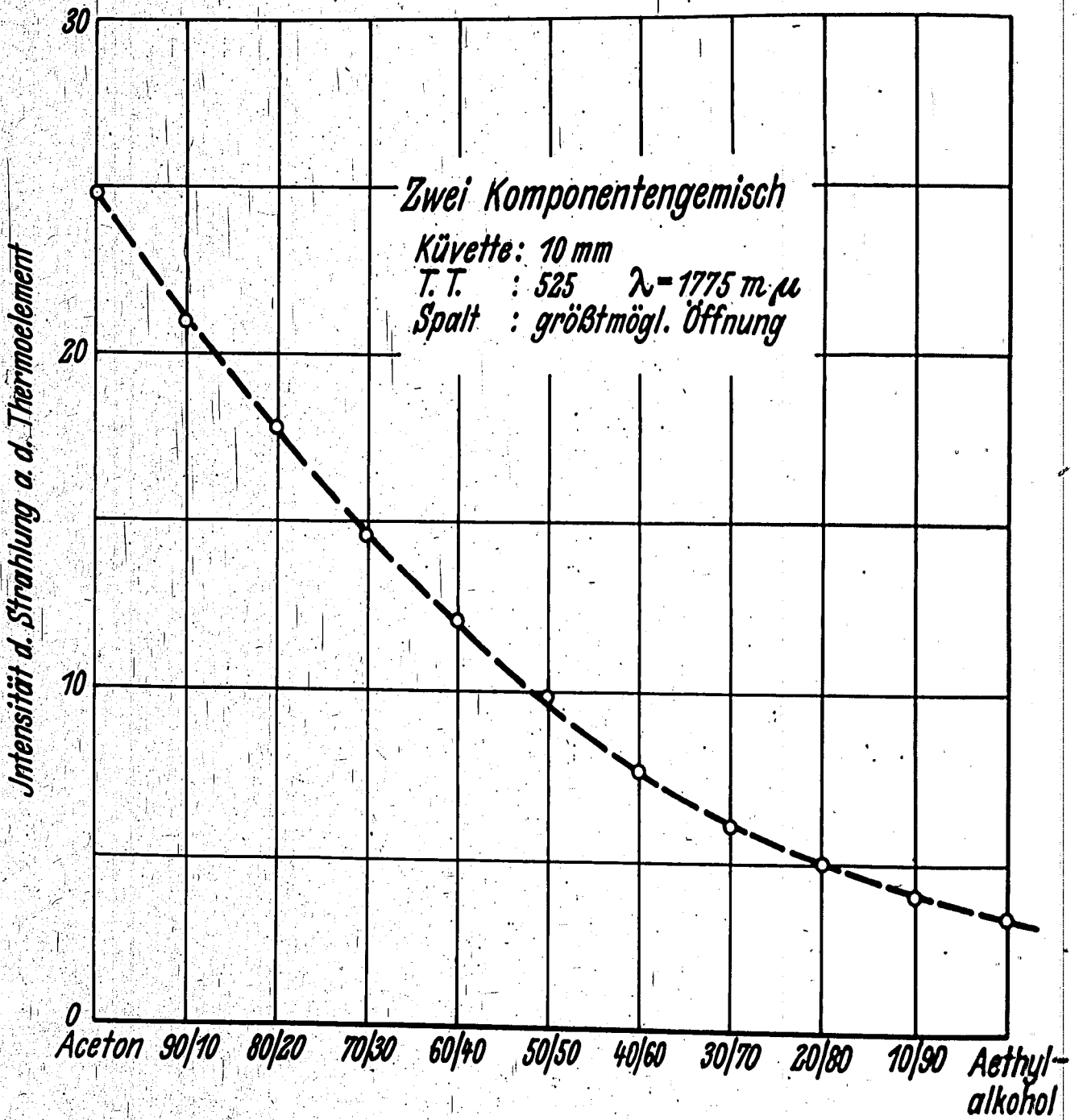
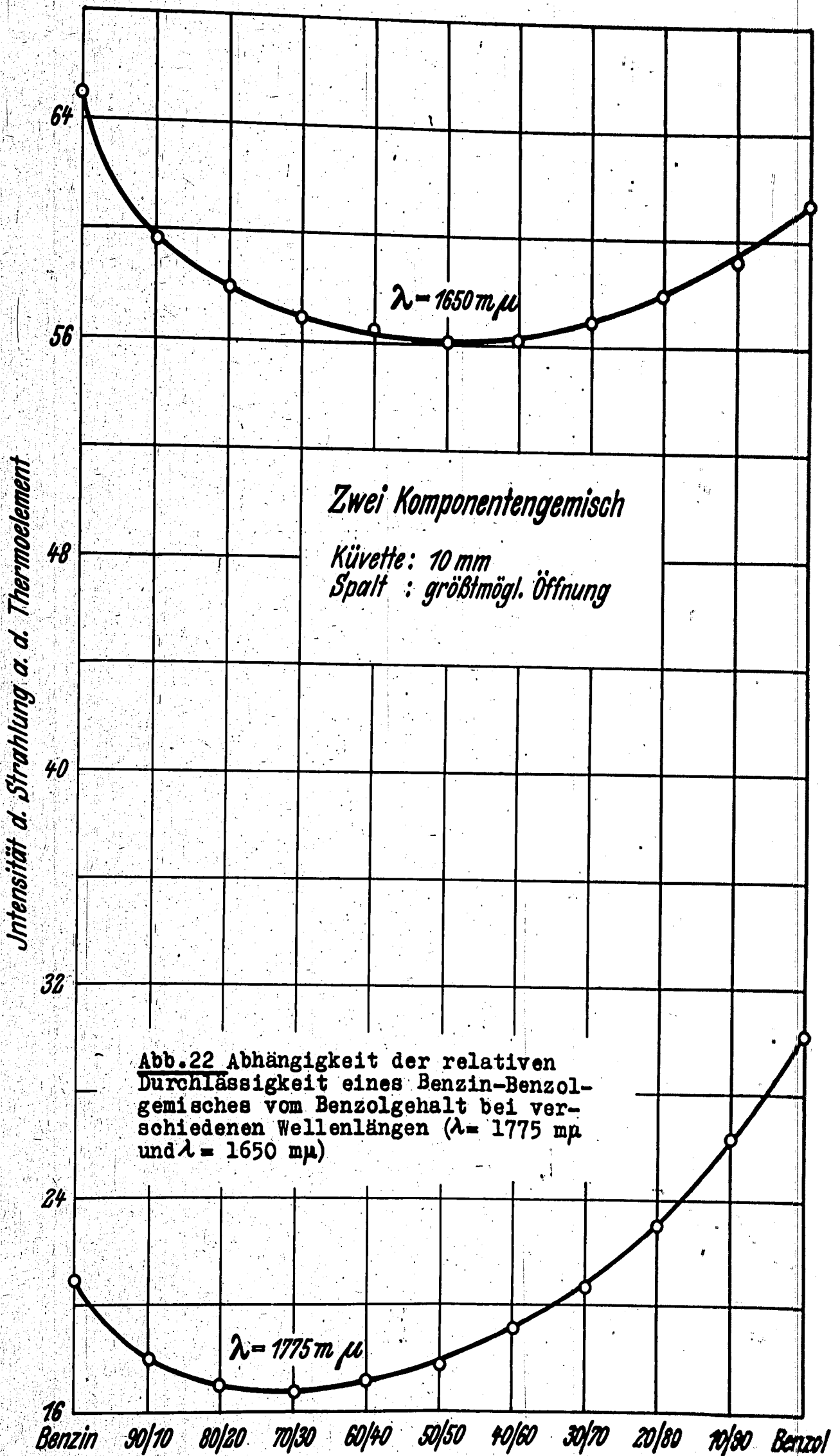


Abb.21 Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit eines Alkohol-Acetongemisches vom Acetongehalt bei konstantgehaltener Wellenlänge ($\lambda = 1775 \text{ m}\mu$)



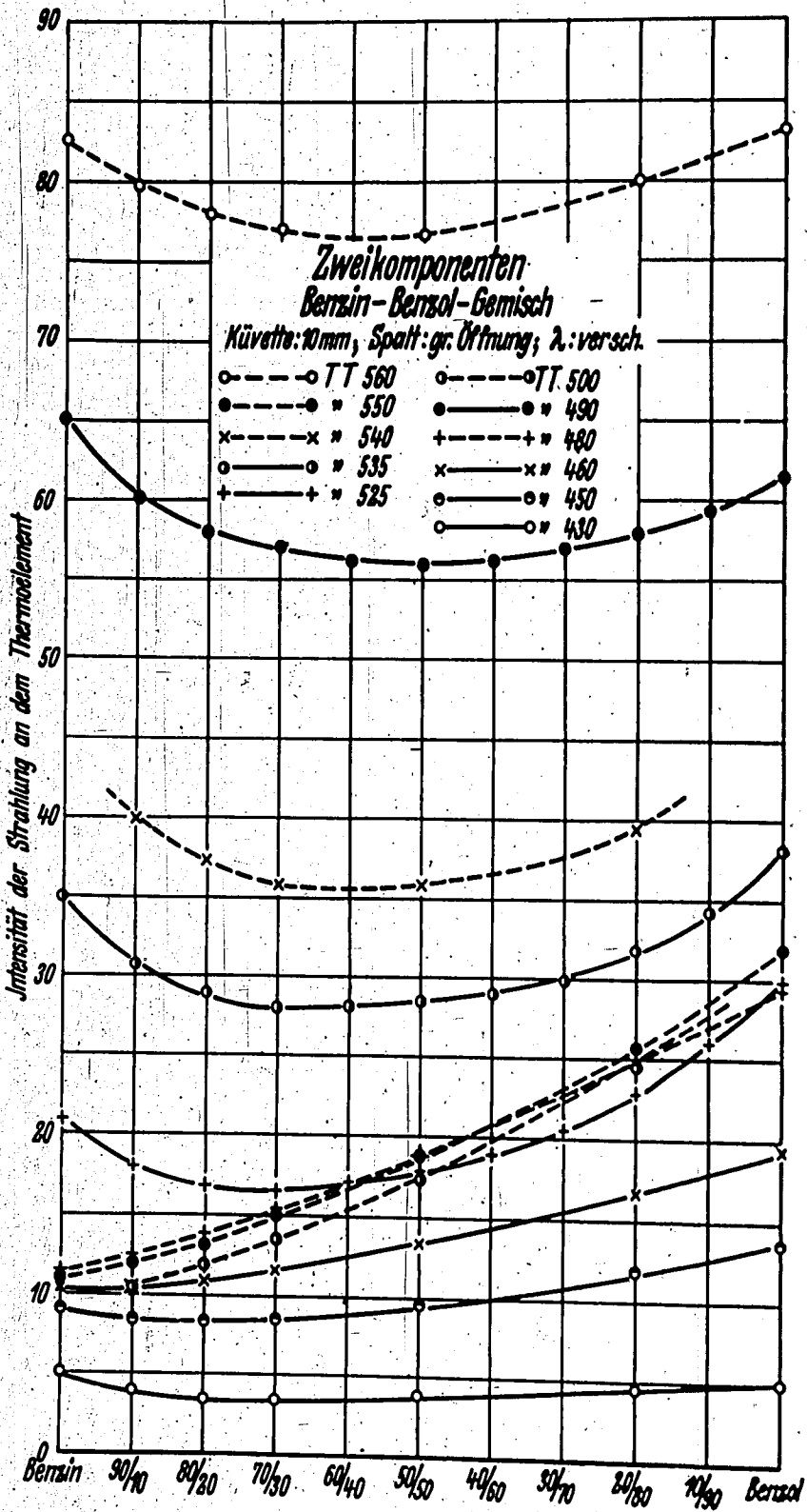


Abb.23 Abhängigkeit der relativen Durchlässigkeit eines Benzin-Benzolgemisches vom Benzolgehalt bei verschiedenen Wellenlängen.

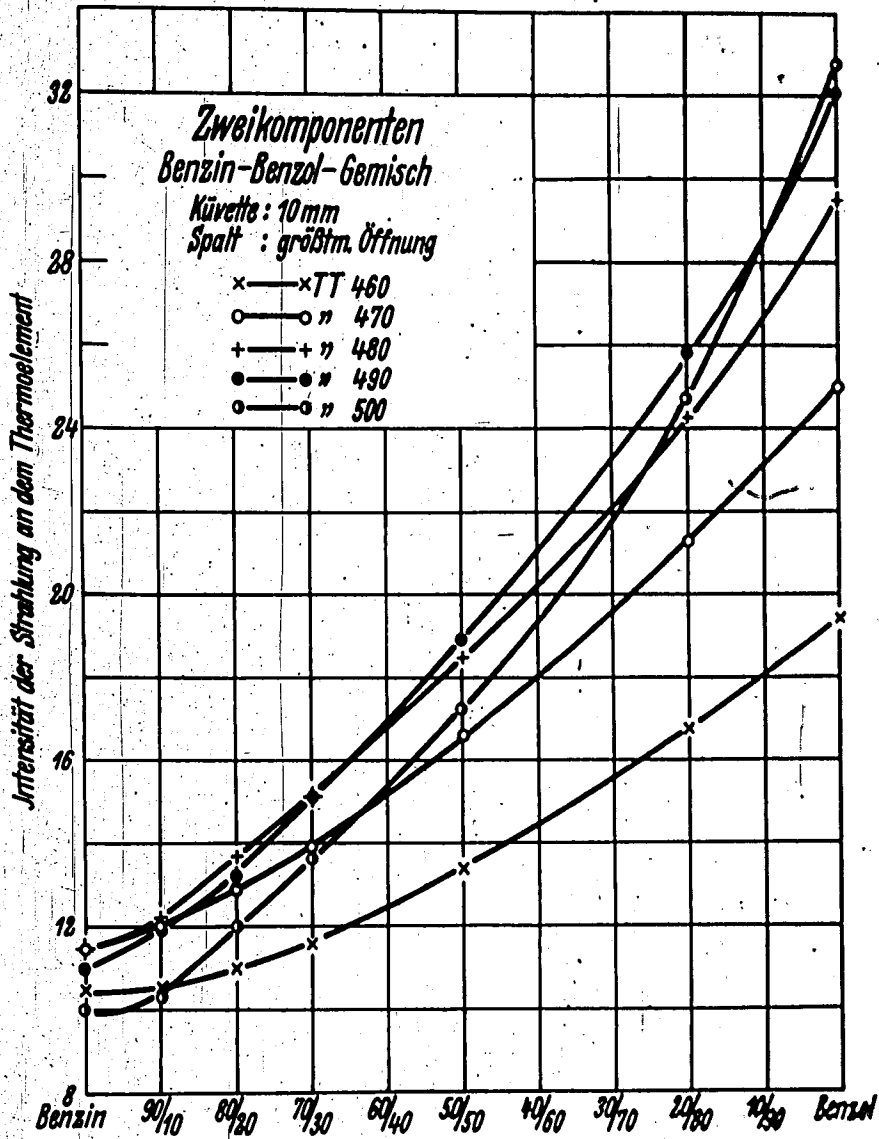


Abb.24 Ausschnitt aus der **Abb.23**
Eichkurven ohne die charakteristischen
Merkmale der Maxima und Minima.

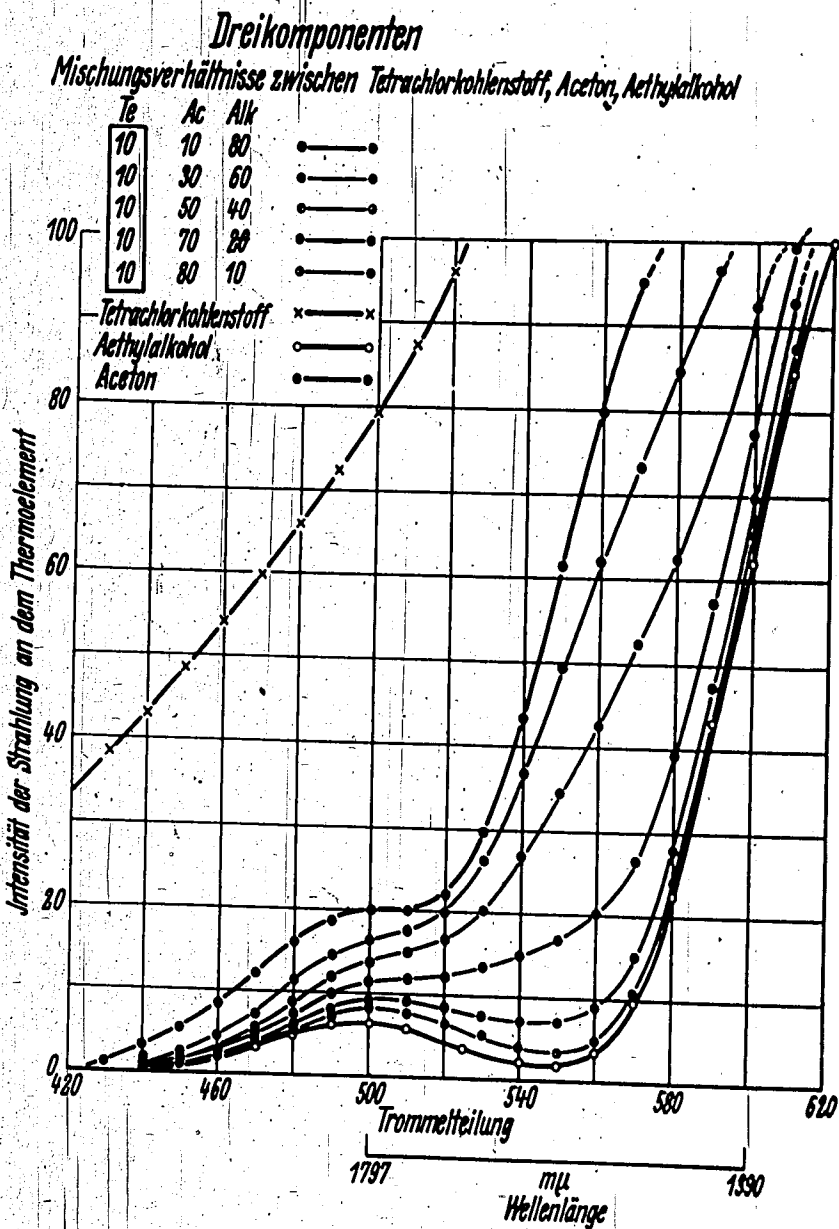


Abb.25 Spektrale Intensitätskurven für eine Reihe von Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse für das Dreikomponentengemisch: Tetrachlorkohlenstoff - Aceton - Aethylalkohol (Tetrachlorkohlenstoff 10%)

Dreikomponenten

Mischungsverhältnisse zwischen Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Äthylalkohol

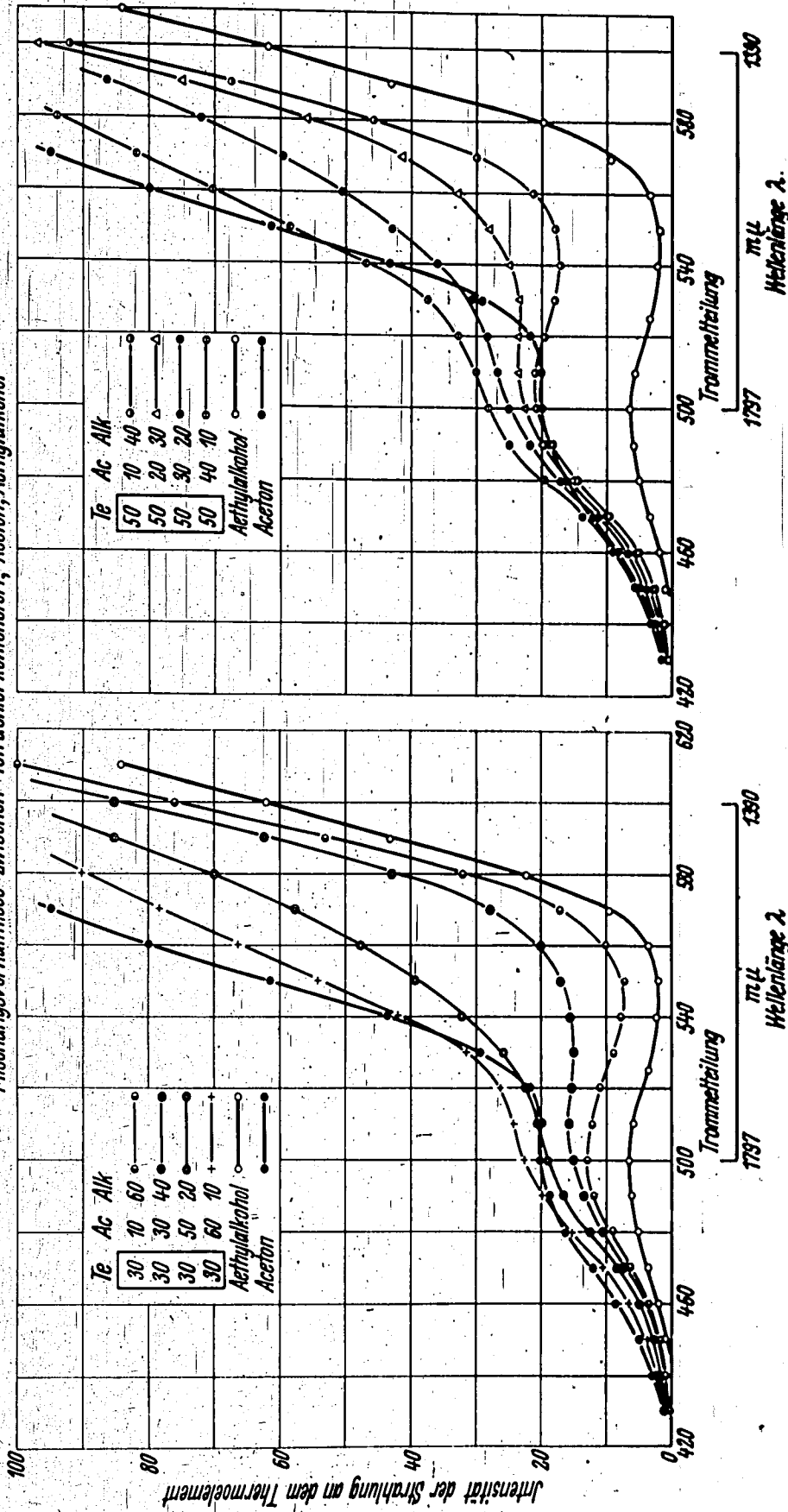


Abb.26 Spektrale Intensitätskurven für eine Reihe von Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse für das Dreikomponentengemisch: Tetrachlorkohlenstoff-Aceton-Äthylalkohol (Tetrachlorkohlenstoff 30%)

Abb.27 Spektrale Intensitätskurven für eine Reihe von Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse für das Dreikomponentengemisch: Tetrachlorkohlenstoff-Aceton-Äthylalkohol (Tetrachlorkohlenstoff 50%)

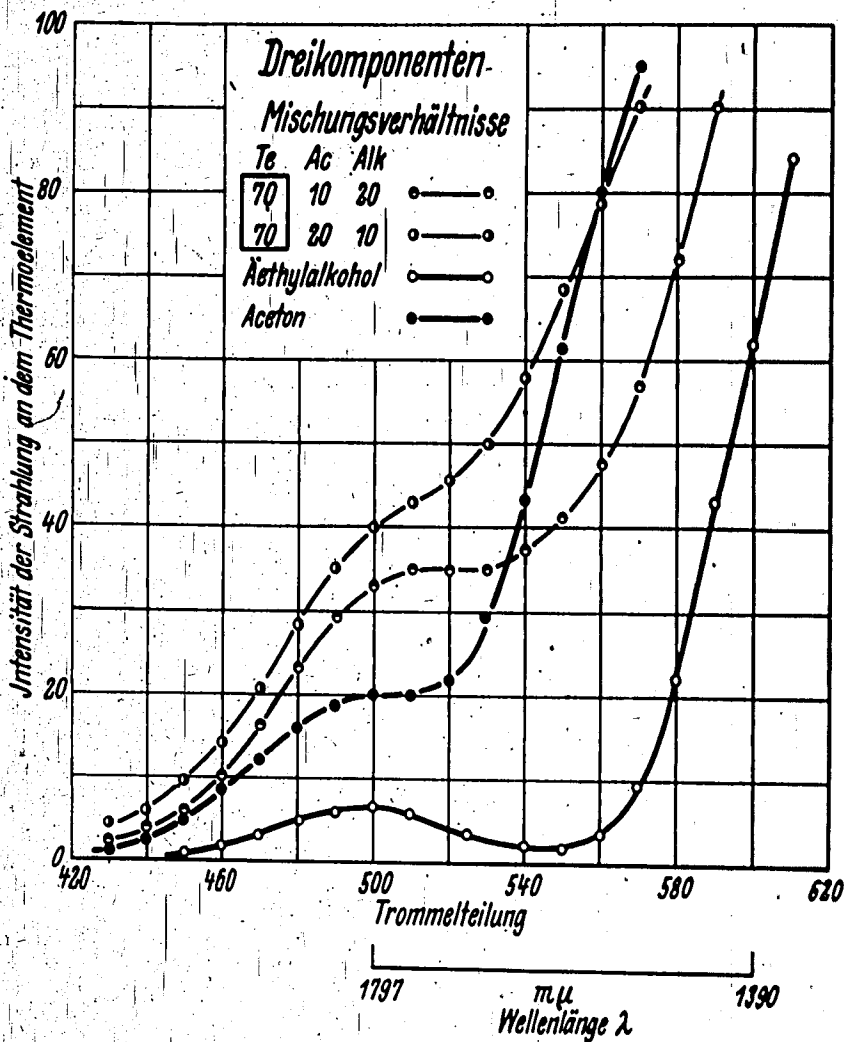


Abb. 28 Spektrale Intensitätskurven für eine Reihe von Lösungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse für das Dreikomponentengemisch: Tetrachlorkohlenstoff - Aceton - Äthylalkohol (Tetrachlorkohlenstoff 70%)