

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 18 (1945)

Heft: VII

Artikel: Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke

Autor: Ganz, E.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111621>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke

von E. Ganz.

(17. XI. 1945.)

Zusammenfassung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, mit verhältnismässig einfachen Mitteln eine betriebssichere, automatische Apparatur herzustellen, mit welcher Ultrarot-Spektren für qualitative und quantitative organische Analysen durch Hilfspersonal rasch ermittelt werden können.

Die Ultrarot-Spektroskopie hat sich im Lauf der letzten Jahre zu einem wertvollen Instrument der organischen Chemie entwickelt. Durch Vereinfachung der apparativen und messtechnischen Methodik werden die Ultrarot-Geräte den praktischen Bedürfnissen angepasst, wobei weitgehend schon seit langem bekannte Einzelteile zum Aufbau Verwendung finden.

Die Anordnung der Apparatur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Zur spektralen Zerlegung der ultraroten Strahlung wird ein Spiegelmonochromator von Zeiss mit einem nutzbaren Öffnungsverhältnis 1 : 7 und Wadsworth-Spiegel verwendet. Die Daten der vier leicht auswechselbaren, je 5 cm hohen Prismen sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Material	Benutzt im Bereich	Brechender Winkel φ	Basislänge b	Mit Spalten eingestelltes Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$
Glas . . .	0,8— 2,7 μ	60°	70 mm	0,02 μ
LiF . . .	2,2— 6 μ	82°	75 mm	0,05 μ
NaCl . . .	5 —16 μ	67°	73 mm	0,1 μ
KBr . . .	14 —24 μ	60°	70 mm	0,2 μ

Der aus dem Austrittsspalt eines optisch idealen Monochromators fallende Wellenlängenbereich $\delta\lambda$ beträgt bei endlichen Spaltbreiten und einmaliger Durchsetzung des Prismas im Minimum der Ablenkung (Wadsworth-Anordnung) näherungsweise:

$$\delta\lambda = \left(\frac{S_1}{f_1} + \frac{S_2}{f_2} \right) \frac{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \varphi / 2}}{-2 \frac{dn}{d\lambda} \sin \varphi / 2} + \frac{\lambda}{-b \frac{dn}{d\lambda}} .$$

Dabei bedeuten S_1 und S_2 die Breiten des Eintritts- bzw. Austritts-Spalt; f_1 und f_2 die Brennweiten des Kollimator- bzw. des „Kamera“-Spiegels; φ der brechende Winkel und b die Basisbreite des Prismas; n dessen Brechungsindex und $\frac{dn}{d\lambda}$ dessen Dispersion für die Wellenlänge λ . Der erste Summand von $\delta\lambda$ stellt den durch die Dispersion bei endlichen Spaltbreiten bedingten Anteil, der zweite Summand den Einfluss der Beugung am Prisma (nach RALEIGH) dar.

Die Gesamtintensität des aus S_2 tretenden Wellenlängenbereiches $\delta\lambda$ ist dem Produkt $S_1/f_1 \times S_2/f_2$ proportional. Sie wird bei gleichbleibender Unreinheit ($\delta\lambda = \text{const.}$) maximal, wenn $S_1/f_1 = S_2/f_2$ gewählt wird. Sind noch, wie meist üblich, beide Brennweiten gleich gross ($f_1 = f_2 = f$), so ergeben sich gleiche Breiten des Ein- und Austrittsspalt ($S_1 = S_2 = S$).

Nach der Definition des Auflösungsvermögens $\Delta\lambda$ können nun zwei Banden gerade nicht mehr getrennt werden, wenn ihr Abstand $\delta\lambda/2$ beträgt. Das theoretische Auflösungsvermögen des symmetrischen Wadsworth-Monochromators¹⁾ ist demnach

$$\Delta\lambda = \frac{\delta\lambda}{2} = \frac{1}{-2 \frac{dn}{d\lambda}} \left(\frac{S}{f} \cdot \frac{\sqrt{1 - n^2 \cdot \sin^2 \varphi/2}}{\sin \varphi/2} + \frac{\lambda}{b} \right).$$

Nach dieser Formel wurden als Funktion der Wellenlänge die Spaltbreiten berechnet, welche je über den ganzen benutzten Bereich der vier Prismen die in Tabelle 1 angegebenen Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$ ergaben. Dabei zeigte sich, dass diese Spaltbreiten in erster Näherung der Drehung des Prismas proportional sind, welche zur Einstellung der zugehörigen Wellenlängen erforderlich ist. (Ausnahme: Gebiet 0,8—1,7 μ mit Glasprisma.) Die Einstelltrommeln der Spalte wurden deshalb durch geeignete Untersetzungen mit dem Antrieb des Prismentischchens gekuppelt, sodass das Auflösungsvermögen über den ganzen benutzten Spektralbereich jedes Prismas automatisch annähernd konstant gehalten wird. Diese kontinuierliche Verbreiterung der Spalte mit steigender Wellenlänge hat zudem den Vorteil, dass die Intensitätsabnahme

¹⁾ R. B. BARNES, R. S. McDONALD, V. Z. WILLIAMS und R. F. KINNAIRD (Journ. appl. Physics **16**, 77, 1945) haben diese Formel für den Littrow-Monochromator angegeben, wobei die Verdoppelung der Dispersion offenbar unberücksichtigt blieb, wenn das Prisma zweimal vom Strahlengang durchsetzt wird. Werden die halbierten berechneten Werte in Tabelle I (Seite 82 ebendort) eingesetzt, so ergibt sich eine vernünftige Beziehung mit den experimentell gefundenen Auflösungsvermögen.

der aus dem Monochromator fallenden Strahlung weitgehend kompensiert wird, welche durch die Emissionsverteilung der Strahlungsquelle und durch die Dispersion des Prismas bedingt ist. Dadurch wird das sonst unvermeidliche stufenweise Öffnen der Spalte hin-fällig. Eine Steigerung des Auflösungsvermögens war wegen der verhältnismässig geringen Empfindlichkeit des Radiomikrometers nicht möglich. Wie die Erfahrung zeigte, genügt das mit dieser Anordnung erzielte Auflösungsvermögen, ausgenommen im kurz-welligsten Bereich des Steinsalz-Prismas, zur Aufnahme von Ab-sorptionskurven für analytische Zwecke.

Als Strahlungsquelle Q (Fig. 1) wird ein elektrisch beheizter Siliziumkarbidstab von 50 mm Länge und 5 mm \varnothing verwendet. Er nimmt bei einer Wechselspannung von ca. 30 Volt 200—250 Watt auf und erreicht dabei Temperaturen von 1100—1200°. Die Enden des ziemlich spröden Stabes werden mit einigen Lagen 0,1 mm dicken Aluminiumbleches umwickelt und zwischen je zwei Mes-singklötzen festgeklemmt. Diese Art der Elektrodenbefestigung

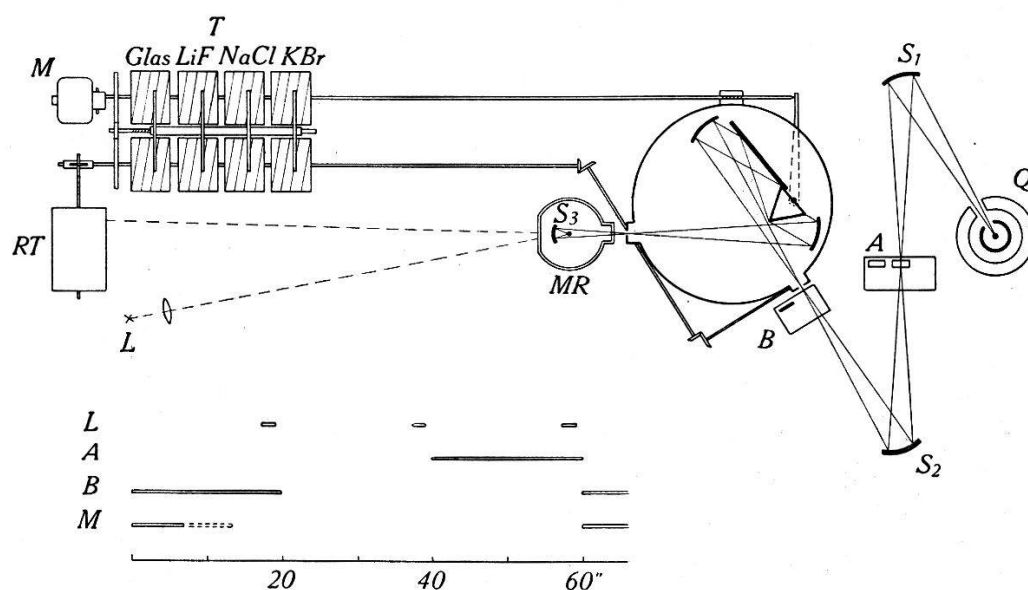


Fig. 1. Apparatur.

A : Absorptionstrog, B : Blende, L : Registrierlampe, M : Antriebsmotor,
 Q : Strahlungsquelle, MR : Radiomikrometer, RT : Registriertrommel,
 S_1 — S_3 : Abbildungsspiegel, T : Steuertrommeln.

ergab einen zuverlässigeren Kontakt als das von BONNER¹⁾ be-schriebene Hart-Einlöten. Der Siliziumkarbidstab hängt frei im Zentrum eines von LEVIALDI²⁾ empfohlenen zylindrischen Alumi-niumspiegels, welcher durch Reflexion eines grossen Teiles der nach

¹⁾ Rev. Sci. Instr. **8**, 264, 1937.

²⁾ Rev. Sci. Instr. **11**, 429, 1940.

allen Richtungen emittierten Strahlung das mittlere Stück des Glühstiftes auf höhere Temperaturen bringt als die Elektroden. Die ganze Anordnung ist zur Beseitigung störender Strahlung mit einem von Wasser durchflossenen Kühlmantel umgeben. Diese Siliziumkarbidstäbe sind dem Nernst-Stift als Ultrarotstrahler etwa gleichwertig; sie besitzen aber eine wesentlich grössere Lebensdauer und sind weniger heikel.

Mit dem Spiegel S_1 ($f = 20$ cm) wird der Glühstab in natürlicher Grösse abgebildet und das Zwischenbild mit dem zweiten Spiegel S_2 ($f = 15$ cm) auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Die Absorptionströge A werden am Ort des Zwischenbildes in den Strahlengang gebracht. Dadurch können die Dimensionen der Tröge für Flüssigkeiten klein gehalten und Absorptionsrohre für Gase bis zu 20 cm Länge ohne Umstellen der Spiegel verwendet werden. Auch für die Untersuchung fester Substanzen in Form dünner kristallisierter Schichten ist diese Anordnung zweckmässig.

Die Absorptionströge für Flüssigkeiten werden aus zwei Steinsalz- oder Kaliumbromid-Platten gebildet, zwischen welche eine durchlochte Metallfolie und ein Tropfen des zu untersuchenden Stoffes gebracht wird. Wegen der intensiven Ultrarot-Absorption aller organischer Körper genügen meistens Schicht-(Folien)-Dicken von etwa 0,01—0,2 mm. Zur Aufnahme leicht flüchtiger Flüssigkeiten werden die Tröge mit Vorteil durch amalgamierte Bleifolien gedichtet¹⁾. Die so vorbereiteten Tröge werden mit starken Federn in die eine Öffnung des Probenhalters gepresst. Die zweite Öffnung enthält eine leere Platte zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Grenzflächen Luft-Kristallplatte. Der Probenhalter steht auf einem elektrisch gesteuerten Schlitten, mit welchem wahlweise eine der Öffnungen in den Strahlengang gebracht werden kann.

Die Blende B zur Bestimmung der Nullpunktlage des Radiomikrometers befindet sich auf einem gleichgebauten Schlitten unmittelbar vor dem Eintrittsspalt. Zur Beseitigung des Einflusses der relativ intensiven kurzwelligen Streustrahlung werden solche Blendenmaterialien benutzt, welche bei grösstmöglicher Durchlässigkeit für die Streustrahlung die zu messenden längeren Wellenlängen vollständig absorbieren (vgl. Tabelle 2).

Die aus dem Austrittsspalt des Monochromators fallende Strahlung wird mit dem Spiegel S_3 ($f = 3$ cm) auf die ca. 1,5 mm² grosse Lötstelle des von Prof. Dr. M. WEHRLI gebauten Radiomikro-

¹⁾ L. GILDART und N. WRIGHT, Rev. Sci. Instr. **12**, 204, 1941.

meters¹⁾ konzentriert. Das Instrument steht in einem schweren luftdichten, aber nicht evakuierten Metallbehälter. Dieser ist von einem in Fig. 1 nicht gezeichneten Luftthermostaten umgeben, dessen Temperatur wenige Grade über der Raumtemperatur liegt. Durch diese Massnahme kann der Nullpunktsgang auch bei beträchtlichen Schwankungen der Raumtemperatur hinreichend klein gehalten werden.

Tabelle 2,

Prisma	Blenden-	
	-Material	-Dicke
LiF . . .	Schott-Glas BG 19	2 × 2 mm
NaCl . . .	Quarz	2 × 1 mm
KBr . . .	Flußspath	2 × 1,5 mm

Eine manuelle Ausmessung ganzer Absorptionsspektren durch Ablesung der Radiomikrometerauslässe kommt wegen des Zeitaufwandes praktisch nicht in Frage. Das Messverfahren wurde deshalb so entwickelt, dass die zu messenden Größen ohne Bedienung automatisch registriert werden. Dabei waren folgende drei Fälle zu berücksichtigen:

1. Für qualitative Analysen genügt es oft, den allgemeinen Verlauf der Absorption einer Probe in einem gewissen Spektralbereich zu kennen.

2. Für quantitative Bestimmungen muss dagegen die Extinktion mit grösstmöglicher Genauigkeit für eine wenige Wellenlängen ermittelt werden.

3. Zur Charakterisierung bestimmter Substanzen sollen vollständige Extinktionskurven aufgenommen werden.

Diese drei Verfahren können durch Drehen eines Schalters des Steuergerätes wahlweise eingestellt werden, wobei sich folgende Funktionen der Apparatur ergeben:

1. Die mit gewöhnlichem lichtempfindlichem Papier versehene Registriertrommel *RT* dreht sich synchron mit dem Prisma, und der Lichtzeiger des Radiomikrometers zeichnet die von der Probe bei jeder Wellenlänge durchgelassene Strahlungsintensität kontinuierlich auf. Solche Registrierungen (Fig. 2, links oben) erfordern am wenigsten Zeit; sie geben aber nicht den wahren Verlauf der Durchlässigkeit, da einerseits infolge der Emissionsverteilung der Strahlungsquelle sowie der Wasserdampf-(6—7 μ)- bzw. Kohlen-

¹⁾ R. FICHTER, H. P. A. 13, 309, 1940.

säure-(15 μ)-Absorption der Intensitätsverlauf ohne absorbierende Substanz (Fig. 2, links unten) wellenlängenabhängig ist und andererseits die Aufzeichnung der Kurve wegen der Trägheit des Radiomikrometers der vom Monochromator eingestellten Wellenlänge nachhinkt (z. B. CO₂-Bande 14,97 μ !).

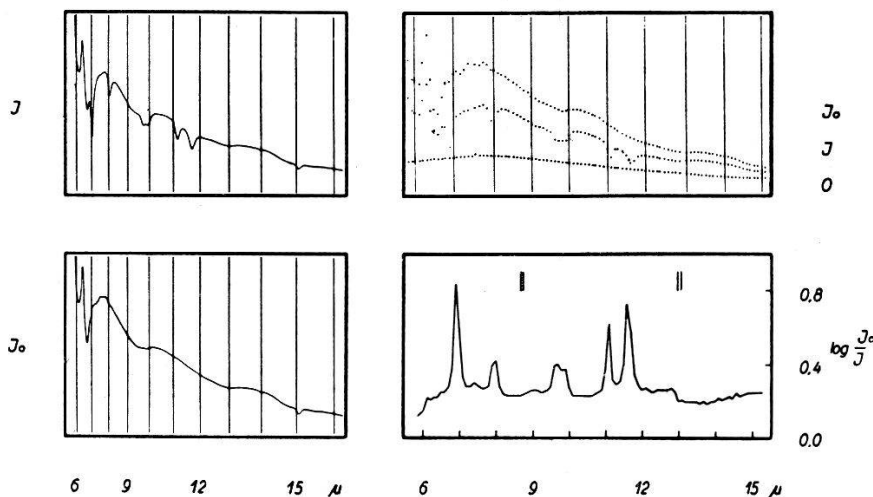


Fig. 2.

Oben: Kontinuierliche und punktweise Registrierungen der Absorption einer ca. 0,06 mm dicken Zyklohexan-Schicht.

Unten: Kontinuierliche Registrierung der Intensitätsverteilung ohne absorbierende Probe; daneben Auswertung der punktweisen Registrierung.

2. Die gewünschten Wellenlängen (z. B. die Stellen maximaler Absorption der Komponenten eines Gemisches¹⁾) werden manuell eingestellt. Ein Synchronmotor steuert in Anlehnung an das Verfahren von GERSHINOWITZ und WILSON²⁾ Registrierlampe, Absorptionstrog und Blende nach dem in Fig. 1 unten angegebenen Programm. Dadurch entsteht auf dem Registrierpapier ein Punkte-Tripel, aus welchem sich die Extinktion einfach ermitteln lässt. Diese Aufnahmen können zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit wiederholt werden.

3. Dieses Aufnahmeverfahren unterscheidet sich vom Vorhergehenden nur dadurch, dass auch die Einstellung der Wellenlängen automatisch erfolgt (Fig. 2 rechts oben). Der Abstand zwischen je zwei Messpunkten wird gleich dem konstanten, von den Spalten eingestellten Auflösungsvermögen $\Delta\lambda$ (Tabelle 1) gewählt. Da das effektive Auflösungsvermögen den nach der Formel berechneten Wert von $\Delta\lambda$ nicht erreicht, wird das Spektrum in etwas übereinandergreifenden Wellenlängenbereichen abgetastet. Die in $\Delta\lambda$ äqui-

¹⁾ E. GANZ, *Helv. chim. acta*, **28**, 1580, 1945.

²⁾ *Journ. Chem. Physics* **6**, 197, 1938.

distante Folge der Messpunkte erleichtert die Auswertung sehr, sie bedingt aber, dass das Prisma des Monochromators von Messpunkt zu Messpunkt um verschiedene Beträge gedreht wird. Deshalb wurde auf der Antriebsachse des Monochromators für jedes der vier Prismen eine Trommel T angebracht, auf welcher längs einer Spirale von etwa 4 m Länge die Meßstellen durch Einbohren von kleinen Löchern markiert wurden. Diese betätigen Kontakte, welche der Spirallinie nachfolgend den Antriebsmotor M an den vorbestimmten Meßstellen anhalten. Nach Aufzeichnung eines Punkte-Tripels (Nullpunkt, I_0 und I) wird der Antriebsmotor M durch einen Impuls des Steuergerätes in Gang gesetzt und zugleich die Registriertrommel mit einem Schrittrelais etwas gedreht.

Die zweite, jedem Prisma zugehörige Trommel erzeugt analog die auf den Registrierungen sichtbaren Wellenlängenmarken. Die aus den Brechungsindizes berechneten Dispersionskurven wurden mit einigen der von SHEARIN und PLYLER¹⁾ angegebenen Eichwellenlängen geprüft und an wenigen Stellen etwas korrigiert. Die mechanische Reproduzierbarkeit der Meßstellen ist besser als die bei Schwankungen der Raumtemperatur entstehenden Fehler infolge der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex. Diese sind bei genauen Messungen an steil abfallenden Banden zu beachten, stören aber im allgemeinen wegen des relativ geringen Auflösungsvermögens nicht.

Der Zeitbedarf für die Aufnahme des ganzen Spektralbereiches eines Prismas nach dem ersten und dritten Verfahren sowie für die Auswertung ist in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

Prisma	Automatische Aufnahme		Manuelle Auswertung
	Kontinuierlich qualitativ	Punktweise quantitativ	Punktweise quantitativ
Glas . . .	5'	2 h 15'	25'
LiF . . .	18'	1 h 20'	15'
NaCl . . .	13'	2 h 05'	25'
KBr . . .	7'	50'	10'

Durch Begrenzung der Bereiche mit separaten Einstelltrommeln können auch beliebige Spektralausschnitte untersucht werden. Das Gerät läuft nach Beendigung der Aufnahme in die Ausgangsstellung zurück und schaltet sich automatisch aus.

¹⁾ Journ. opt. Soc. Am. **28**, 61, 1938.

Die punktweisen Registrierungen nach dem zweiten und dritten Verfahren werden manuell mit einem einfachen Gerät ausgewertet, dessen Prinzip schon wiederholt beschrieben worden ist¹⁾. Die damit direkt ermittelten Werte von $\log I_0/I$ werden als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet und ergeben die in Fig. 2 unten rechts dargestellte Absorptionskurve.

Bei der Behandlung recht verschiedenartiger Probleme hat es sich gezeigt, dass die Kombination der drei verschiedenen Aufnahmeverfahren zweckmässig ist.

Der Verfasser ist der K.T.A. für die Freigabe dieser Arbeit zur Publikation zu bestem Dank verpflichtet.

Wimmis, Laboratorium der Kriegstechnischen Abteilung.

¹⁾ H. GERSHINOWITZ und E. B. WILSON, l. c.; H. A. WILLIS und A. R. PHILPOTTS, Trans. Faraday Soc. **41**, 187, 1945.