

102. Selbstregistrierendes Mikrophotometer für Absorptions- und Emissionsspektren

von H. Mohler.

(29. VI. 42.)

Bei der absorptionsspektrophotometrischen Methode von *V. Henri* werden die Spektren der zu untersuchenden Lösung bei einer bestimmten Schichtdicke (z. B. 2 mm) und zwei verschiedenen Belichtungszeiten (z. B. 40 und 60 Sekunden) aufgenommen. Zwischen diesen zwei Spektren misst man das Lösungsmittel in der gleichen Schichtdicke, aber einer kleineren Expositionszeit (z. B. 10 Sekunden)¹⁾. Die gleiche Arbeitsweise wird bei zunehmender Schichtdicke (z. B. 3, 5, 8, 12, 20, 32, 50 mm) wiederholt²⁾. Da eine Lösung nicht in allen Spektralbereichen gleich absorbiert, sondern für gewisse Wellenlängen noch stark durchlässig sein kann, ergibt sich, dass das Spektrum einer solchen, bei der Expositionszeit von 60 Sekunden erhaltenen Lösung, in den Spektralbereichen geringer Lichtabsorption intensiver ist als das bei einer Expositionszeit von 10 Sekunden erhaltene Spektrum des Lösungsmittels im gleichen optischen Gebiet. Im Bereiche der Absorptionsbanden der Lösung wird hingegen deren Spektrum selbst bei 60 Sekunden Expositionszeit ausgelöscht, oder es ist jedenfalls weniger intensiv als das in diesem Gebiet bei 10 Sekunden Expositionszeit aufgenommene Spektrum des Lösungsmittels. An der Grenze der Absorptionsbanden kann somit eine Wellenlänge angegeben werden, bei welcher die Intensität des Lösungsspektrums gleich ist der Intensität des Spektrums des Lösungsmittels. Zur Ausmessung der Platte sind auf ihr für jede Schichtdicke die Wellenlängen festzustellen, bei welchen das Spektrum des in 10 Sekunden (= t_0) aufgenommenen Lösungsmittels die gleiche Schwärzung aufweist wie das Spektrum der in 60 bzw. 40 Sekunden (= t) aufgenommenen Lösung. Für jeden dieser Punkte gleicher Schwärzung ist auf Grund der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t}{t_0}$$

der Wert des Extinktionskoeffizienten ε zu ermitteln ($n = Schwarzschild'sche$ Konstante).

Das Ausmessen der Platten, das entweder mit dem unbewaffneten Auge gegen eine helle Unterlage oder in geringer Vergrösserung

¹⁾ Die *Henri*-Methode setzt eine konstante Lichtquelle voraus; vgl. auch *A. Lambrechts*, Bull. Soc. chim. biol. **21**, 122 (1939).

²⁾ *H. Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).

(6—10fach) auf einem Messtisch erfolgt, ist sehr ermüdend und mit subjektiven Fehlern behaftet. Ein objektives Verfahren ist daher wünschenswert.

Da auf dem Negativ im Gebiet der Punkte gleicher Schwärzung die Schwärzungsintensitäten von Lösungsmittel und Lösung verschieden verlaufen, sollte es möglich sein, Schnittpunkte zu erhalten, wenn man die von Lösung und Lösungsmittel herrührenden Streifen des Negativs durch ein Strahlenbüschel hindurchzieht, dessen Intensität über Thermoelement oder Sperrsichtzelle und Galvanometer auf photographischem Papier registriert wird. Diese, den Punkten gleicher Schwärzung entsprechenden Schnittpunkte würden dadurch objektiv gewonnen.

Beschreibung des Photometers.

Auf Grund dieser Überlegungen hat Herr *H. Eglin*, Basel¹⁾, auf meine Veranlassung das in Fig. 1 wiedergegebene Instrument konstruiert. Es lehnt sich an das bekannte *Moll'sche* Registrier-Mikrophotometer²⁾ an, zeigt jedoch im mechanischen Teil gegenüber diesem Instrument einige wesentliche Abänderungen. Das Licht der auf der Rückseite des Instrumentes montierten Photometerlampe L tritt von unten durch das Negativ, das auf einem waagrechten Plattentisch T mit einem Elektromotor M durch den Lichtstrahl hindurchgezogen wird. Der beleuchtete Teil des Negativs wird vergrössert, durch ein Prisma P reflektiert und auf dem Spalt S abgebildet. Von hier gelangt der Lichtstrahl auf ein Vakuum-Thermoelement V nach *Moll* und *Burger*³⁾, an welches ein über dem Photometer aufgestelltes Mikrogalvanometer nach *Moll*³⁾ angeschlossen ist. Die Ausschläge des durch sehr kurze Schwingungsdauer ausgezeichneten Galvanometers werden auf einem Streifen photographischen Papiers, der um eine Trommel R gelegt ist, registriert. Die Registriertrommel wird mit der Plattenverschiebung gedreht. Durch eine Potentiometerschaltung Po ist es möglich, den Nullstand des Galvanometers zu verlegen. Dies gestattet das Aufnehmen mehrerer Kurven von verschiedenen Null-Linien auf demselben Bromsilberpapier.

Das Photometer zeigt verschiedene Übersetzungsverhältnisse (vgl. unten)⁴⁾.

¹⁾ Techniker an der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität. Herrn *Eglin* sei auch an dieser Stelle für seine überaus geschickte Arbeit bestens gedankt, ebenso für die Photographie des Apparates (Fig. 1).

²⁾ *Ornstein-Moll-Burger*, Objektive Spektralphotometrie, Braunschweig (1932); vgl. auch Druckschriften der Firma *Kipp & Zonen*, Delft.

³⁾ Geliefert von *Kipp & Zonen*, Delft.

⁴⁾ Auf weitere technische Einzelheiten und im besonderen auf das Vorgehen bei der Justierung des Instrumentes kann hier nicht eingetreten werden. Der Übersetzungsmechanismus lehnt sich an die Konstruktion des Instrumentes von *A. Krüss*, Hamburg, an.

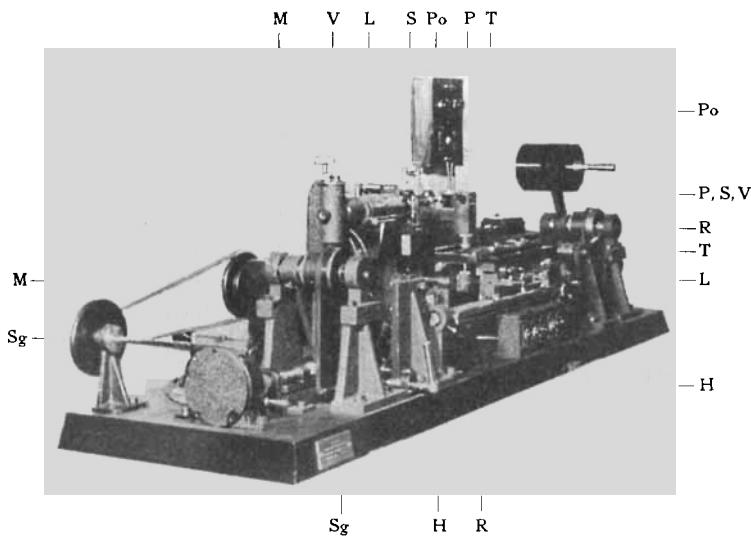


Fig. 1.
Photometer.

L-L: Lampe (nicht ersichtlich).

T-T: Plattentisch.

P-P: Prisma.

S-S: Spalt.

V-V: Vakuum-Thermoelement.

R-R: Registriertrommel (nicht ersichtlich).

Po-Po: Potentiometerschaltung.

M-M: Motor (nicht ersichtlich).

H-H: Hebel.

Sg-Sg: Segment.

Galvanometer über dem Instrument angeordnet (nicht ersichtlich).

Ausmessung von Absorptionsspektren.

Für absorptionsspektrophotometrische Zwecke wird der Lichtstrahl bei konstantem Nullpunkt des Galvanometers nacheinander durch die drei Streifen einer bestimmten Schichtdicke hindurchgeschickt und hierauf nach jeweiligem Verlegen des Nullstandes des Galvanometers die Spektren der folgenden Schichtdicken ausgemessen. Figg. 2 und 3 zeigen die Ausmessung des Absorptionsspektrums von Aceton und Benzol, beide in Hexan.

Die deutlich erkennbaren Schnittstellen sind umso schärfer, je kleiner der Winkel zwischen den beiden Schnittgeraden ist¹⁾.

Die Lage der Schnitte im Spektralbereich wird durch eine Eichkurve bestimmt, die auf Grund eines Bezugsspektrums konstruiert werden konnte. Mit einem scharfen Messer wurde unterhalb charakteristischer Linien des Spektrums die Gelatineschicht durchschnitten

¹⁾ Die kleinen Zacken sind auf die Granulierung der Platte zurückzuführen.

und der Lichtstrahl des Photometers durch diese Schnittlinien hindurchgeführt. Dadurch war es möglich, indirekt das gesamte Bezugsspektrum aufzunehmen. Für jeden Spektralapparat und für jedes Übersetzungsverhältnis des Photometers muss eine besondere Eichkurve erstellt werden. Da bei jeder Aufnahme das Bezugsspektrum mitphotographiert wird, ist man in der Lage, die Kerben durch die zu

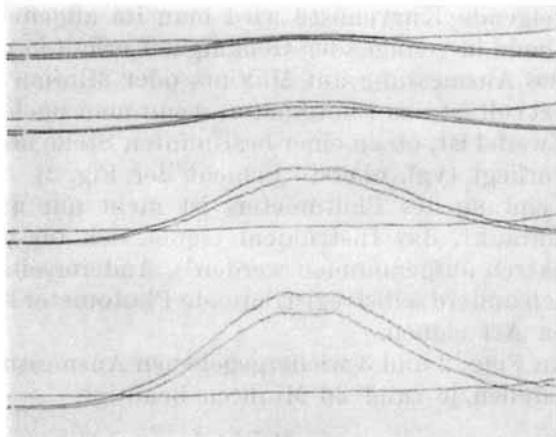


Fig. 2.
Aceton in Hexan, 0,0885-molar.

Schichten von oben nach unten: 0,6; 0,7; 1,1 und 1,3 cm. Expositionzeiten 10 (Lösungsmittel), 40 und 60 Sekunden. Photometerübersetzung 1 : 2. Markierungslinie 3306 Å.

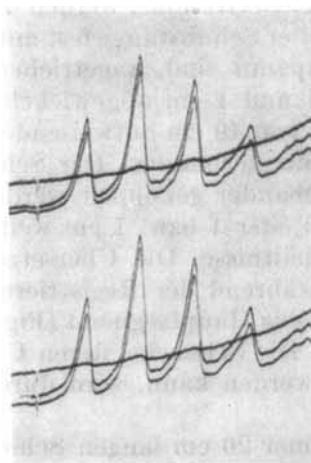


Fig. 3.
Benzol in Hexan, 0,0023-molar.

Schichten von oben nach unten: 3,4 und 3,8 cm. Expositionzeiten und Photometerübersetzung wie bei Fig. 2. Markierungslinie 2665 Å.

messenden Absorptionsspektren hindurchzuführen. Beim Photometrieren der Platte treten dann an diesen Stellen feine Ausschläge (in den Figg. mit ↑ markiert) auf. Sie sind kleiner als sie in Wirklichkeit sein sollten, weil das Galvanometer dem raschen Durchführen der Platte nicht folgen kann. An diese Stellen wird die Eichkurve angelegt. Durch mehrere solcher Marken erhält man eine Kontrolle, ob das Übersetzungsverhältnis stimmt.

Steilansteigende Kurvenäste wird man im allgemeinen mit der visuellen Methode in genügender Genauigkeit erhalten und daher die photometrische Ausmessung auf Maxima oder Minima beschränken. Besonders wertvoll ist das Photometer, wenn man nach der visuellen Methode im Zweifel ist, ob an einer bestimmten Stelle überhaupt noch Absorption vorliegt (vgl. oberste Schicht der Fig. 2).

Die Anwendung des Photometers ist nicht nur auf die *Henri*-Methode beschränkt, das Instrument eignet sich für alle Fälle, wo Vergleichsspektren aufgenommen werden¹⁾. Andererseits dürften sich im Prinzip auch andere selbstregistrierende Photometer für Messungen der erwähnten Art eignen.

Für die in Figg. 2 und 3 wiedergegebenen Ausmessungen wurden mit dem Einstellen je rund 20 Minuten benötigt.

Ausmessung von Emissionsspektren.

Das Photometer besitzt die Übersetzungsverhältnisse 1 : 2, 1 : 10 und 1 : 40. Die drei Übersetzungen bilden einen einzigen Mechanismus, der nicht verändert werden kann und womit Konstanz- und Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Schlitten und Registriertrommel werden durch drei Stahlbänder, die zwischen zwei mit einer Schubstange fest miteinander verbundenen Kreissegmenten ausgespannt sind, angetrieben. Die Bänder werden über Radien von 20, 4 und 1 cm abgewickelt.

Die einen Umfang von 40 cm aufweisende Registriertrommel ist mit dem grössten Radius verbunden. Der Schlitten kann wahlweise an eines der drei Stahlbänder gekoppelt werden und bewegt sich je Trommelumdrehung 20 oder 4 bzw. 1 cm weit. Daraus ergeben sich obige Übersetzungsverhältnisse. Die Übersetzungen sind von Hand oder elektrisch (auch während der Registrierung) regulierbar.

Zum Antrieb ist in das Hauptsegment (Fig. 1, links) eine Schneckenzahnung eingefräst. Die Schnecke, deren Umdrehungszahl in weiten Grenzen reguliert werden kann, wird durch einen Hebel H ein- und ausgerückt.

Die Ausmessung einer 20 cm langen Schicht dauert bei schnellstem Gang 2,5 Minuten, bei langsamstem 5 Stunden. Durch ein Wechselgetriebe, drei Riemenübersetzungen und durch Bürstenverschiebung am Motor ist ein fast lückenloses Bestreichen des ganzen

¹⁾ Vgl. auch *H. Mohler und W. Häammerle, Z. anal. Ch.* **122**, 202 (1941).

Bereiches möglich. Der Drehsinn des Motors wird durch Bürstenverschiebung verändert¹⁾.

Diese, in weiten Grenzen variablen Übersetzungsverhältnisse gestatten, das Photometer auch für Emissionsspektren zu verwenden. Fig. 4 zeigt die Registrierung photographischer Schwärzungen, wie sie nach dem *Lundegårdh*-Verfahren²⁾ erhalten wurden.

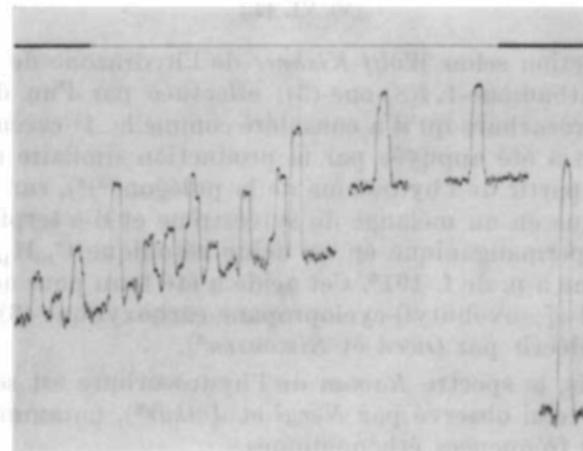


Fig. 4.

Registrierung von Emissionsspektren nach *Lundegårdh*.

Oben Null-Linie. Linke Hälfte Ni-Linien, $c = 0,05\text{-molar}$ (Leitlinien). Rechte Hälfte K-Linie, $c = 0,05\text{-molar}$; Ca-Linie, $c = 0,0025\text{-molar}$ und Na-Linie, $c = 0,0025\text{-molar}$.

Für Emissionsspektren dient die Übersetzung 1 : 40. Da jeweils nur einzelne Linien interessieren, wird das Spektrum nicht kontinuierlich, sondern sprungweise vorbeigeführt, so dass auch in diesen Fällen eine Ausmessung verhältnismässig rasch vor sich geht. Für die in Fig. 4 wiedergegebene Ausmessung waren mit der Einstellung rund 30 Minuten erforderlich.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Hrn. *H. Gasser*.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ Alle Schaltelemente, ferner Motor und Projektionslaterne werden aus einem Netzanschlussgerät gespeist. Die Photometerlampe ist an eine 6-Volt-Akkumulatorenbatterie hoher Kapazität angeschlossen; die Potentiometerschaltung benötigt einen 2-Volt-Akkumulator.

²⁾ *H. Lundegårdh*, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Teil I und II, Jena, 1929 und 1934. Die Galvanometerausschläge zeigen die sog. Linienwerte an. Die verschiedenen Ausgangslagen sind auf Unterschiede im Hintergrund der Platte zurückzuführen. Die Null-Linie ist der Vollständigkeit halber aufgenommen.