

## Ein einfaches Gerät zur Auswertung von Spektren\*

Von

**W. D. Breininger, W. Ditter und W. A. P. Luck\*\***

Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin & Sodafabrik,  
Ludwigshafen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1971)

Der Spektroskopiker benötigt oft viel Zeit zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  aus registrierten Spektren. Insbesondere bei der Untersuchung von Gleichgewichten ist die Kenntnis der vollständigen Absorptionsspektren als Diagramm  $\varepsilon = f(c)$  oder  $\varepsilon = f(cd)$  erwünscht.

$c$ : Konzentration,  $d$ : Schichtdicke der benutzten Absorptionsküvette.

Es müssen hierzu die wellenlängenabhängigen Extinktionen durch  $cd$  dividiert werden. Bei modernen Geräten mit digitalem Ausgang kann diese Aufgabe mit Hilfe eines Computers leicht gelöst werden. Zur Zeit sind jedoch noch viele ältere Geräte ohne diese Möglichkeit in Gebrauch. Ohne einen solchen digitalen Ausgang müssen Punkt für Punkt die Extinktionen abgelesen, umgerechnet und graphisch aufgetragen werden. Neben dem hohen Zeitaufwand verliert man i. a. hierbei bei Spektren mit Struktur an Genauigkeit.

Mit Hilfe eines einfachen und preiswert zu bauenden Affinographen, der eine Maßstabänderung nur in einer Dimension ermöglicht, können beide Nachteile: hoher Zeitaufwand und Verlust an Genauigkeit vermieden werden.

Wir bauten uns hierzu einen Affinographen nach *Coradi* (vgl. Schema, Abb. 1). In Abb. 1 sind die Dreiecke  $AX_1S_1$  und  $BX_2S_2$  ähnlich. Es ist daher:  $r/R = AS_2/AS_1$ . Verbindet man also  $A$  und  $B$  starr miteinander, so kann man durch Variation der Strecken  $AS_1$  und  $BS_2$  jede Strecke in Richtung  $AB$  im Verhältnis  $AS_2/AS_1$  vergrößern oder verkleinern.

\* Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* gewidmet.

\*\* Neue Anschrift: Prof. Dr. *W. Luck*, Physikalisch-Chemisches Institut der Philipps-Universität, Biegenstraße 12, BRD-355 Marburg (Lahn), Deutschland.

Abb. 2 zeigt die technische Ausführung des Gerätes. Die Punkte  $S_1$  und  $S_2$  sind in beweglichen Nylonzapfen auf zwei gehärteten Stahlwellen von 10 mm Durchmesser gleitend gelagert. Die Strecken  $AS_1$  bzw.  $AS_2$  können bis zu 48 cm eingestellt werden. Der Abstand  $AB$  wurde zu

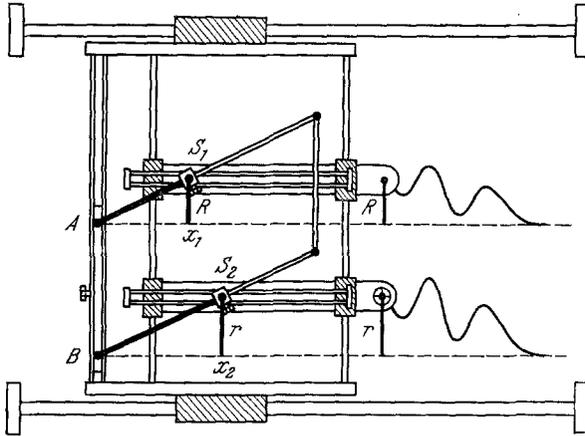


Abb. 1. Schema eines Affinpantographen nach *Coradi* zur Maßstabsänderung von Ordinaten, während der Abszissenmaßstab unverändert bleibt

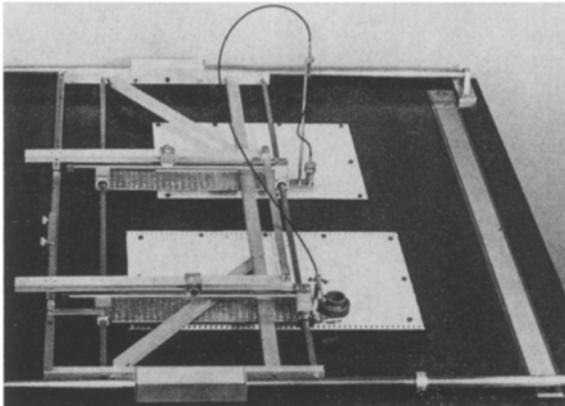


Abb. 2. Ansicht des von uns gebauten Affinpantographen zur einfachen Umzeichnung von in Extinktionseinheiten registrierten Spektren auf Extinktionskoeffizienten

42.5 cm gewählt. Die Nullpunktslage von  $B$  kann durch einen Schieber verstellt und dann mit einer Klemmschraube fixiert werden. Die ganze Mechanik ruht auf einem 105 cm langen Wagen. Dieser Wagen kann auf 18 cm lange Kugelbüchsen auf 1.7 m langen gehärteten Stahlwellen (Durchmesser 20 mm) leicht in die Richtung  $BX_1$  verschoben werden.

Hierzu dienen 180 mm lange Kugelbüchsen der Fa. Kugellager, Frankfurt (Stulzbachstr. 16). Das auszuwertende Spektrum wird zweckmäßigerweise mit kleinen Magneten auf dem Tisch (mit Blechabdeckung) befestigt. Darüber wird im geeigneten Abstand ein leeres Papier ebenso eingespannt.

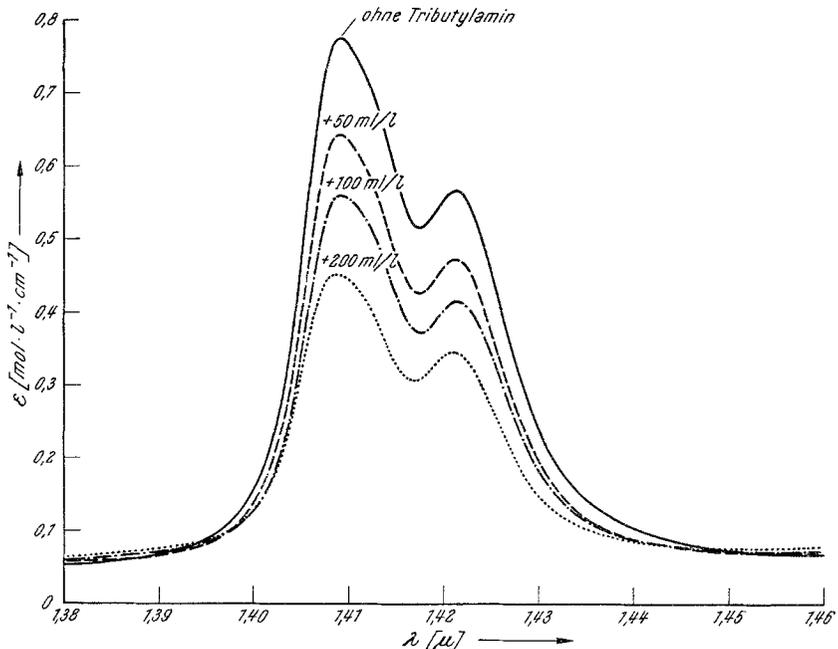


Abb. 3. Beispiel für mit dem Apparat umgezeichnete Spektren. Es handelt sich um die 1. OH-Valenz-Oberschwingungsbande von 25 ml/l  $\beta$ -Phenyläthanol bei 20° C. Kurzwelliges Maximum: freie nicht H-Brücken-gebundene Schwingung; langwelliges Maximum: durch innere H-Brücken-gebundene Schwingung. Bei Zusatz steigender Mengen von Tributylamin zu  $\text{CCl}_4$  sinkt die Gesamtbandenintensität infolge zwischenmolekularer H-Brücken Phenyläthanol—Amin; das Intensitätsverhältnis der beiden in der Abbildung gezeigten Banden bleibt jedoch konstant. Die inneren Brücken sind lösungsmittelunabhängig  
(Ordinate muß heißen:  $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$ ))

Mit einer Fahrlupe fährt man das Originalspektrum ab ( $r$ ). Wegen der Reibung hat sich eine kontinuierlich schreibende Feder für das Sekundärspektrum ( $R$ ) nicht bewährt. Wir setzten daher eine Schreiberpunktautomatik ein, die nach Stillstand des Pantographenwagens mit einem Auslöser betätigt wird. Das Vergrößerungsverhältnis wird einfach durch Anpassen des Streckenverhältnisses  $BS_2/AS_1$  beim entsprechenden Anlegen der Schreibfedern auf die gewünschte Länge eingestellt. Die Abszissengröße bleibt entsprechend dem Primärspektrum erhalten.

Abb. 3 gibt ein Beispiel für erhaltene Sekundärspektren. Es handelt sich um die Oberschwingungsbande der OH-Valenzschwingung von 25 ml  $\beta$ -Phenyläthanol/l  $\text{CCl}_4$  mit steigenden Mengen an zugesetztem Tributylamin. Die kurzwellige Bande entspricht freien OH-Gruppen, während die längerwellige Bande einer inneren H-Brücke entspricht<sup>1</sup>. Bei Zusatz von Amin ändert sich das Intensitätsverhältnis beider Banden nicht, das heißt, der prozentuale Anteil an inneren Brücken ist vom Lösungsmittel unabhängig. Mit steigendem Amingehalt sinkt jedoch die Intensität beider Banden infolge zwischenmolekularer H-Brücken zwischen dem Alkohol und Amin ab.

Der Firma Ott, Kempten, danken wir für freundliche Beratung.

---

<sup>1</sup> W. A. P. Luck und W. Ditter, Ber. Bunsenges. **75** (1971), im Druck.