

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften
zu München

Jahrgang 1952

München 1953

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Direkte photoelektrische Messung von Raman-Spektren mit dem Raman-Spektrographen und der Raman-Lampe der Firma Steinheil

Von Josef Brandmüller und Heribert Moser in München

Mit 7 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn Walther Gerlach am 7. März 1952

In steigendem Maße werden die Raman-Spektren zur qualitativen und quantitativen Analyse von vorwiegend organischen Substanzgruppen herangezogen (1), (2). Da es hierbei neben der Frequenz der Ramanlinien insbesondere auf ihre Intensität ankommt, ist es wünschenswert, die Photoplatte zu umgehen und direkt zu registrieren. Denn die Photoplatte ist für Intensitätsmessungen nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln zu verwenden und selbst dann noch mit Vorbehalten.

In Amerika haben Rank und Wiegand (3) eine photoelektrische Raman-Anordnung für quantitative Analysen gebaut. Ihr Spektrograph besteht im wesentlichen aus einem Konkavgitter in Wadsworth-Montierung, wie ihn Meggers und Burns (4) beschrieben haben. Das Gitter hat 15000 Striche pro inch. Der Sekundärelektronenvervielfacher-Strom wird über ein Galvanometer auf einem Photopapier registriert. Außerdem gaben Chien und Bender (5), Miller, Long, Woodward und Thompson (6) und Heigl, Dudenbostel und Wilson (7) direkt-registrierende Raman-Spektrographen an. Die Lane-Wells-Company in Pasadena¹ (8) stellt eine selbstregistrierende Raman-Apparatur für industrielle Zwecke her. Auch Hilger & Watts Ltd. baut eine direkt-registrierende Raman-Apparatur. In Rußland hat Ssuchtschinski (9) einen photoelektrischen Raman-Spektrographen gebaut. Über die letztere Anordnung konnte bisher nichts Näheres in Erfahrung gebracht werden. Die anderen sind recht umfangreiche, komplizierte Apparaturen.

¹ Jetzt „Applied Research Laboratories“ in California.

In Deutschland ergab sich die Frage, ob man die von der Fa. Steinheil, München, serienmäßig hergestellte, von Hammer (10) entwickelte Raman-Lampe und den GH-Spektrographen mit der Ramanausrüstung für eine photoelektrische Anordnung verwenden kann. Das erste Problem, das hierbei auftritt, ist die

Stabilisierung der Lichtquelle

In der Raman-Lampe befindet sich als Lichtquelle ein Quecksilber-Hochdruckbrenner S 700 der Quarzlampengesellschaft in Hanau, dessen Entladungsform eine Bogenentladung ist. Dieser Brenner kann mit Gleich- oder Wechselstrom betrieben werden. Am übersichtlichsten wäre es, ihn mit Gleichstrom zu brennen. Doch machten sich hierbei die Netzspannungsschwankungen und besonders das starke Absinken der Spannung zu den Verbraucherstoßzeiten sehr störend bemerkbar. Aus diesem Grund betrieben wir den Brenner mit Wechselstrom und nahmen die hierbei etwas unübersichtlich werdenden Verhältnisse in Kauf. Die Netzspannung wurde mit magnetischen Spannungskonstanthaltern der Firmen Siemens & Halske und Siemens-Schuckert-

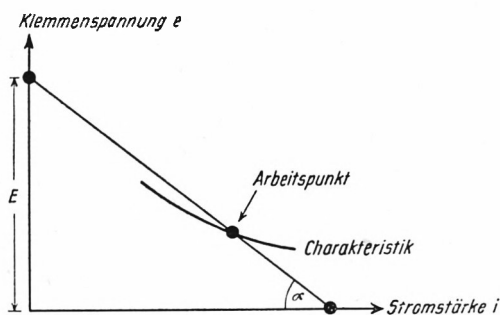


Fig. 1

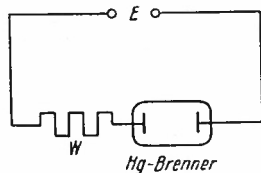


Fig. 2

Charakteristik und Widerstandsgerade des Brenners Schaltung des Brenners

Werke stabilisiert. Dies allein genügt aber noch nicht, um ein stabiles Brennen der Hg-Hochdrucklampen zu gewährleisten. Man muß auch auf die innere Stabilität der Bogenentladung achten. Die Verhältnisse seien hier kurz an Hand der Fig. 1

skizziert (11). Trägt man die Klemmenspannung am Brenner $e = e(i)$ in Abhängigkeit von der Stromstärke i auf, so erhält man die Charakteristik des Brenners. Diese bezeichnet man als negativ, da $de/di < 0$ ist. Andererseits steht, wenn E die Netzspannung und W der Vorschaltwiderstand ist, für die Spannung am Brenner der Betrag $E - iW$ zur Verfügung (Fig. 2), der in Fig. 1 eingezeichnet, die „Widerstandsgerade“ ergibt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Charakteristik ist der „Arbeits“- oder „Zustandspunkt“ der Bogenentladung. Die Gerade schneidet die Abszisse unter einem Winkel $\alpha = \arctg W$. Für die Stabilität der Entladung gelten die „Kaufmannschen Kriterien“ (12). Diese besagen erstens, daß bei einer fallenden Charakteristik dann Stabilität herrscht, wenn $W > |de/di|$ ist, das heißt, wenn die Widerstandsgerade steiler gegen die Stromachse geneigt ist als die Tangente an die Charakteristik. Anschaulich bedeutet dies folgendes: Als primäre Ursache für die inneren Schwankungen des Brenners sind kleine Änderungen der Stromstärke infolge kleiner Schwankungen der Leitfähigkeit des Trägergases anzusehen.

Verläuft die Widerstandsgerade steiler als die Charakteristik, so wird bei einer zufälligen Zunahme des Stromes die für die Entladungsstrecke zur Verfügung stehende Spannung verringert, so daß die Stromzunahme rückgängig gemacht wird. Diese

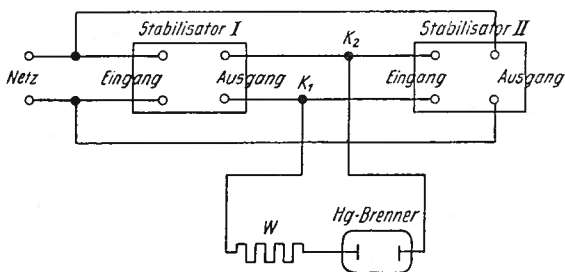


Fig. 3. Schaltung der Stabilisatoren

selbsttätige Kompensation wird im allgemeinen um so schneller und wirksamer sein, je größer das Verhältnis der Neigung der Widerstandsgeraden zur Neigung der Charakteristiktangente im Arbeitspunkt ist. Wir haben daher die Netzspannung erhöht, da-

durch, daß wir zwei magnetische Spannungskonstanthalter gegeneinander geschaltet haben in der Weise, daß wir den Ausgang des einen mit dem Eingang des anderen verbunden haben (Fig. 3). Die Klemmenspannung an den Verbraucherklemmen K_1 und K_2 zeigt in Abhängigkeit vom Belastungsstrom i den in Fig. 4 dar-

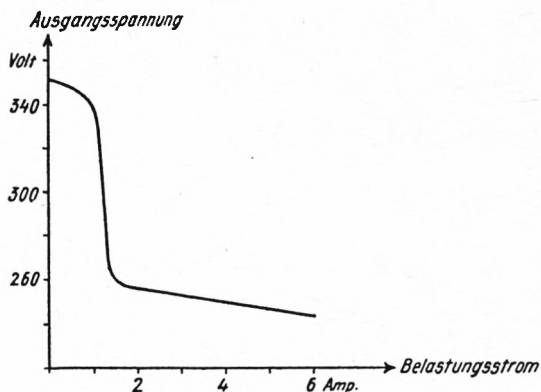


Fig. 4. Klemmenspannung an K_1 und K_2 in Abhängigkeit vom Belastungsstrom

gestellten Verlauf. Unbelastet ergibt sich also sogar eine Effektivspannung von 350 Volt. Das Oszillogramm dieser Spannung zeigt Fig. 5 a. Die hohe Spannung kommt also praktisch durch

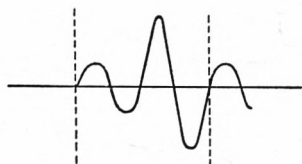


Fig. 5 a



Fig. 5 b

Oszillogramm der Klemmenspannung ohne Belastung Oszillogramm der Klemmenspannung mit Belastung

eine Frequenzverdopplung zustande. Bei Belastung (Ohmscher Außenwiderstand von etwa 10 Ohm) erhält man das Oszillogramm Fig. 5 b. Aus der Neigung des geradlinigen Teils der Charakteristik der Spannungsquelle (Fig. 4) errechnet sich ein

innerer Widerstand von 3,6 Ohm. Die negative Charakteristik der Spannungsquelle kommt der Stabilisierung des Brenners auch noch zugute, wie folgende kurze Überlegung zeigt: Die Spannungsdifferenz E zwischen den Enden des ganzen Entladungsstromkreises soll in die beiden Anteile iW und $e(i)$, d. h. in den Spannungsabfall am Ohmschen Widerstand und in die Entladung zerlegt werden. Es ist also

$$E = e + iW.$$

Hieraus folgt für die Stromstärke

$$i = \frac{E - e}{W}.$$

Geht man zu einer kleinen Änderung über und nimmt man einen konstanten Ohmschen Vorschaltwiderstand an ($\Delta W = 0$), so erhält man

$$\Delta i = \frac{\Delta E - \Delta e}{W} = \frac{\Delta E - \Delta e}{E - e} i.$$

Die relative Stromänderung wird also

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{\Delta E - \Delta e}{E - e}.$$

Hieraus folgt: 1. $\frac{\Delta i}{i}$ wird kleiner, wenn E groß ist (I. Kaufmannsches Stabilitätskriterium).

2. $\frac{\Delta i}{i}$ verschwindet, wenn $\Delta E = \Delta e$; d. h. die mögliche Stromänderung wird um so kleiner, je mehr die Charakteristik der Spannungsquelle der des Brenners gleicht.

Die magnetischen Spannungskonstanthalter hatten beide eine Ausgangsnennleistung von etwa 1100 VA. Sie hatten keine Saugkreise für Oberwellen. Die hohe Spannung von 350 Volt im Moment der Zündung erwies sich als sehr vorteilhaft. Die Entladung zündete jeweils sofort, während man bei 220 Volt Netzspannung und Widerstandsbetrieb immer einen Induktor zur Zündung betätigen muß.

Die Spannung E darf aber auch nicht zu groß gewählt werden, d. h. die Neigung der Widerstandsgerade darf eine gewisse Steilheit nicht überschreiten, da sonst die Entladung wieder labil

werden würde. Das zweite Kaufmannsche Stabilitätskriterium besagt, daß der Widerstand $W < L/C \frac{de}{di}$ sein muß. C und L können dabei auch lediglich die Eigenkapazität und die Eigenselbstinduktion der Entladung sein. Eine solche Selbstinduktion muß man der Entladung zuschreiben, da die Stromänderung (als Ursache) der Spannungsänderung (als Wirkung) zeitlich vorausgeht. Bei Wechselstrombetrieb geht die Entladung in der Sekunde 100mal aus und zündet wieder. Für die Wiederzündung ist entscheidend, daß die stromlose Pause möglichst kurz ist, so daß die Ionen wenig Zeit zur Rekombination haben. Wir haben die Brennspannung im Oszillographen beobachtet und festgestellt, daß die Entladung nur während einer sehr kurzen Zeit erlischt.

Durch unsere Schaltung haben wir also die für ein stabiles Brennen und damit für eine möglichst konstante Lichtemission notwendigen Bedingungen erreicht, nämlich: Stabilisierung der Netzspannung, Erhöhung der Netzspannung, Angleichung der Charakteristiken von Spannungsquelle und Entladung und rasche Wiederzündung. Die Hg-Hochdrucklampe haben wir im Widerstandsbetrieb verwendet, da nach Meyer und Seitz (13) die zum Raman-Effekt verwendeten Hg-Linien $4358 \text{ \AA}$ und $4047 \text{ \AA}$ dann gegenüber einem Drossel- oder Kondensatorbetrieb am intensivsten zu erwarten sind.

Der Spektrograph

Die Raman-Lampe mit dem etwa 23 cm langen Streurohr von 1 cm lichter Weite befand sich unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen. Dessen Spaltbreite war 25μ und die Spalthöhe 4 mm. Sein Öffnungsverhältnis ist 1:4. Die Fokalebene ist, um Lichtstärke zu gewinnen, relativ stark gekrümmt, was wir durch entsprechendes Nachstellen des Kameraauszuges berücksichtigt haben. Die Kassette stand senkrecht zur optischen Achse.

Die Sekundärelektronenvervielfacher-Anordnung

In die Halterung, in die sonst die Kassette mit der Photoplatte eingeschoben wird, haben wir eine Metallplatte, auf die der

Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und der Spannungsteiler für die Dynodenspannungen montiert sind, eingeschoben.

An der Stelle, an der die Spektrallinie scharf erscheint, befand sich der Photometerspalt, der $\frac{1}{10}$ mm breit war. Etwa 3 cm dahinter war die Photokathode des SEV. Wir verwendeten die Type RCA 931 A. Der SEV konnte mit einer feinen Schraube in der Ebene senkrecht zur optischen Achse verschoben werden.

Die Spannung für den SEV (100 Volt/Stufe, insgesamt etwa 1100 Volt) wurde durch einen zweistufigen Röhrenstabilisator¹ konstant gehalten. Die Schaltung der beiden Stufen ist nach dem Prinzip der sog. Durchgriffsstabilisierung durchgeführt und aus der Fig. 6 ersichtlich. Die Spannung ist auf mindestens 5×10^{-5}

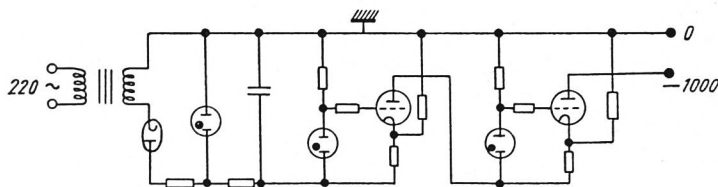


Fig. 6. Schaltskizze des Stabilisators für den Sekundärelektronenvervielfacher

der Gesamtspannung bei gewöhnlichen Netzspannungseingangsschwankungen konstant. Die Größe des Dunkelstroms bei Zimmertemperatur liegt bei etwa 10^{-7} A, die Schwankungen desselben sind kleiner als 10^{-9} A. Die direkte Messung des Photostroms ohne weiteren Verstärker durch ein in der Anodenleitung liegendes Ruhstrat-Galvanometer SSG 10 mit hohem inneren Widerstand garantiert die Proportionalität des Ausschlags mit der Lichtleistung. Diese Proportionalität ist ein weiterer Vorteil gegenüber der Photoplatte. Da die Schwärzung der Photoplatte nicht linear mit der auf sie fallenden Lichtintensität geht, kann es sein, daß sich schwache Raman-Linien vom Kontinuum, das die Hg-Hochdrucklampe neben den Linien noch ausstrahlt, schlecht abheben. Bei der photoelektrischen Registrierung stört dieses Kontinuum gar nicht; die Raman-Linien erscheinen wegen der erwähnten Proportionalität in voller Höhe über dem Untergrund.

¹ Der Stabilisator wurde von Herrn cand. phys. J. Diehl im Rahmen einer Zulassungsarbeit zur Prüfung für das höhere Lehramt gebaut.

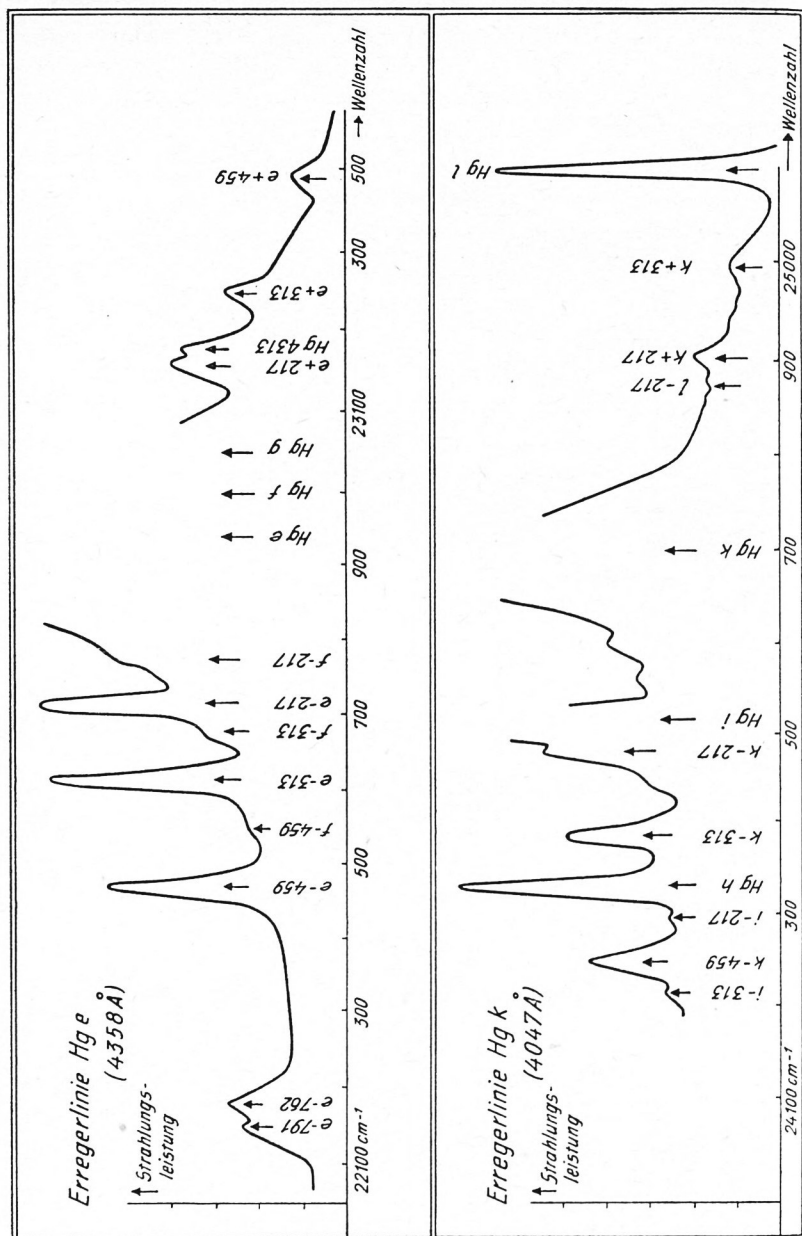


Fig. 7. Registrierkurven des Raman-Spektrums von Tetrachlorkohlenstoff

Meßergebnisse

Die Figuren 7 zeigen das Raman-Spektrum von CCl_4 . Bei der einen Registrierung wurde die Hg-Linie $4358 \text{ \AA}$ als Erregerlinie verwendet, bei der anderen die Hg-Linie $4047 \text{ \AA}$. Zur Wellenlängeneichung wurde das Spektrum eines Feußner-Funkens mit Eiselektroden registriert. Die Wellenlängen der Eisenfunkenslinien wurden dem Atlas von Gatterer (14) entnommen. Die Berechnung der Raman-Wellenzahlen geschah mit Hilfe der Korrektionstabelle von Opler (15). Auch Anti-Stokessche Linien konnten registriert werden. Die mit Hg-e als Erregerlinie aufgenommene Photometerkurve zeigt zwischen den Linien e-217, e-314 und e-459 ein flaches Kontinuum, aus dem die durch Hg-f erregten Linien 217, 314 und 459 klar hervortreten. Das Intensitätsverhältnis der e- und f-erregten Raman-Linien ist in Übereinstimmung mit dem Intensitätsverhältnis von Hg-e:Hg-f wie $1:(1/12)$. Die mit Hg-k als Erregerlinie erhaltene Photometerkurve läßt die von Hg-i erregten Raman-Linien 217 und 313 und sogar die von Hg-l erregte Linie 217 gerade noch erkennen. Die beiden zwischen Hg-k und Hg-i liegenden schwachen Linien treten auch im Spektrum des S 700-Brenners auf und sind demnach keine Raman-Linien. Als Beispiel für die Genauigkeit dient der in der folgenden Tabelle gegebene Vergleich zwischen den von uns gemessenen und den aus der Literatur (16) bekannten Wellenzahlen:

	Stokes'sche Linien	Anti-Stokes'sche Linien
Unsere Messung	221 317 466 766 791	225 314 453 cm^{-1}
Kohlrausch	217 313 459 762 791	217 313 459 cm^{-1}

Erregerlinie Hg-e $4358 \text{ \AA}$.

Die Genauigkeit betrug 6 cm^{-1} . Die Übereinstimmung mit den Werten von Kohlrausch (16) ist damit hinreichend gegeben. Die Photometerspaltbreite war 10 cm^{-1} . Der Spektrographeneingangsspalt war $2,5 \text{ cm}^{-1}$.

Aus dem Verhältnis der rot und blau verschobenen Raman-Linien kann die Temperatur der Streuflüssigkeit errechnet werden.

Es ergab sich im Mittel eine Temperatur von etwa 60°C (der Siedepunkt von CCl_4 ist $76,7^{\circ}\text{C}$).

Herrn Prof. Gerlach danken wir bestens für die Bereitstellung der Mittel des Instituts. Der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. haben wir für die Hilfe bei der Arbeit durch die Bereitstellung von ERP-Mitteln zu danken.

München, Physikalisches Institut der Universität, März 1952.

Literatur

- (1) Goubeau, J., Z. angew. Phys. 1, 146 (1948).
- (2) Pajenkamp, H., Fortschr. chem. Forsch. 1, 417 (1950).
- (3) Rank, D. H. and R. V. Wiegand, J. Opt. Soc. Amer. 36, 325 (1946).
- (4) Meggers, W. F. and K. Burns, Sci. Pap. Nat. Bur. Stand. 18, 185 (1922).
- (5) Chien, S. V. and P. Bender, J. chem. Phys. 15, 376 (1947).
- (6) Miller, C. H., D. A. Long, L. A. Woodward and H. W. Thompson, Proc. Phys. Soc. 62 (A), 401 (1949).
- (7) Heigl, J. J., B. F. Dudenböstel and J. A. Wilson, Analyt. Chem. 22, 154 (1950).
- (8) Prospekt „Industrial Raman Spectroscopy“.
- (9) Ssuchtschinski, Ber. Akad. Wiss. USSR 70, 221 (1950).
- (10) Hammer, K., Z. angew. Phys. 1, 439 (1949).
- (11) Seeliger, R., Einführung in die Physik der Gasentladungen, Ambrosius Barth, Leipzig 1934.
- (12) Kaufmann, W., Ann. d. Phys. 2, 158 (1900).
- (13) Meyer, A. E. H. und E. O. Seitz, Ultraviolette Strahlen, W. de Gruyter, Berlin 1942.
- (14) Gatterer, A., Funkenspektrum des Eisen, Castel Gandolfo 1935.
- (15) Opler, A., J. Opt. Soc. Amer. 41, 349 (1951).
- (16) Kohlrausch, K. W. F., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 9, Leipzig 1943.