Über ein bei Ramanversuchen nützliches Lichtfilter

Autor(en): **Bär, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **5 (1932)**

Heft III

PDF erstellt am: **23.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110166

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über ein bei Ramanversuchen nützliches Lichtfilter

von **R. Bär.**

(25. IV. 32.)

Zusammenfassung: § 1. Es werden Versuche beschrieben über den Einfluss, den die Lösung von m-Dinitrobenzol in einigen Flüssigkeiten auf den kontinuierlichen Untergrund hat, der dem Ramanspektrum dieser Substanzen überlagert ist. § 2. Die Lösung von m-Dinitrobenzol in Benzol stellt ein für Ramanversuche besonders geeignetes Lichtfilter dar: eine Filterschicht, die die Linie 4047 Å auf $^1/_{10}$ und alles kurzwelligere Licht mindestens ebenso stark abschwächt, absorbiert von der Linie 4358 Å nur ca. 10%. Das Filter ist ferner besonders lichtbeständig und fluoresziert nicht.

In einer vor kurzem erschienenen Notiz haben High und Pool[1]) die Beobachtung mitgeteilt, dass m-Dinitrobenzol (m-Di.), wenn es in kleinen Mengen von bis zu vier Gewichtsprozenten in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst wird, die merkwürdige Eigenschaft besitzt, den auf den Ramanaufnahmen dieser Substanzen oft sichtbaren kontinuierlichen Untergrund zwischen 4000 und 5000 Å zum Verschwinden zu bringen. Vom Verfasser[2]), der ebenfalls Versuche über das den Ramanspektren auch mancher anderer Flüssigkeiten überlagerte Kontinuum angestellt hat, wurden daher die Versuche von High und Pool wiederholt; über die hierbei erhaltenen Resultate soll kurz berichtet werden. In § 1 werden einige Erfahrungen bei Ramanversuchen mitgeteilt; in § 2 wird, was der Hauptzweck dieser Mitteilung ist, darauf hingewiesen, dass die Lösung von m-Di. in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff ein für Ramanversuche besonders geeignetes Lichtfilter abgibt.

§ 1. Die von High und Pool gefundenen Ergebnisse konnten, soweit dies versucht wurde, vollständig bestätigt werden: Das in Benzol auftretende Kontinuum verschwindet beim Zusatz von 1 : 25 Gewichtsteilen m-Di. quantitativ, sodass das Ramanspektrum des Benzols dann besonders klar hervortritt. Ausserdem erscheint neu eine Ramanlinie mit $\Delta\nu = 1350\ \mathrm{cm}^{-1}$, die dem m-Di. zugehört. Da, wie ebenfalls High und Pool angeben, die Lösung alles Licht der Quecksilberlampe mit kürzerer Wellen-

[1]) M. E. High und M. L. Pool, Phys. Rev. **38**, 374, 1931.

[2]) R. Bär, Helv. Phys. Act. **4**, 369, 1931 (vorläufige Mitteilung).

länge als derjenigen der Liniengruppe bei 4358 Å stark absorbiert, so fallen ferner alle durch 4047 und 4078 Å erregten Ramanlinien aus.

Was nun den kontinuierlichen Grund betrifft, so ist bekannt, dass derselbe durch kurzwelliges Licht besonders stark angeregt wird, und es ist daher die Annahme naheliegend, dass sein Verschwinden bei m-Di.-Zusatz einfach durch die starke Absorption des kurzwelligen Lichts in der Lösung verursacht wird. Es würde dann dieses kurzwellige Licht schon in den äussersten Schichten der Lösung so stark absorbiert werden, dass die innern Teile, deren Ramanlicht auf dem Spektrographenspalt gesammelt wird, von jenem kurzwelligen Licht gar nicht mehr getroffen werden. Diese Erklärung trifft aber nicht zu, d. h. man kann durch einen einfachen Versuch erkennen, dass die Auslöschung des Kontinuums durch das zugesetzte m-Di. stärker ist, als der Schwächung durch Absorption des kurzwelligen Hg-Lichtes entspricht. Das Kontinuum wird nämlich, allerdings wesentlich schwächer, auch durch die Linie 4358 Å erregt, welche ohne wesentliche Absorption durch die Lösung hindurchgeht. Man kann daher Benzol mit m-Di.-Zusatz als Filterflüssigkeit benutzen und dahinter Benzol ohne diesen Zusatz aufstellen. Dann zeigt sich, dass in letzterem ein deutliches Kontinuum auftritt, während es in ersterem fehlt.

Die weitere Möglichkeit, dass die Abschwächung des kontinuierlichen Grundes durch eine infolge des m-Di.-Zusatzes verstärkte Absorption des Kontinuums in der Flüssigkeit lediglich vorgetäuscht wird, ist nach High und Pool ebenfalls auszuschliessen; dann müssten nämlich die im gleichen Spektralbereich liegenden Ramanlinien im selben Masse geschwächt werden, was nicht der Fall ist.

Über die Menge des zur Unterdrückung des Kontinuums nötigen m-Di.-Zusatzes lässt sich folgendes sagen: Schon 1 : 100 Gewichtsteile Zusatz bewirken in Benzol eine sehr starke Herabsetzung des Kontinuums; mehr als 1 : 25 Gewichtsteile zuzusetzen, ist nachteilig, weil dann auch die Linie 4358 Å merklich absorbiert wird, was eine wesentliche Verlängerung der zur Aufnahme des Ramanspektrums nötigen Expositionsdauer zur Folge hat. Bei einem Zusatz von 1 : 12 Gewichtsteilen m-Di. wird in der vom Verfasser[1]) benutzten Versuchsanordnung, in der das Ramanlicht grosse Wegstrecken in der Streuflüssigkeit zurücklegen muss, sogar die von 4358 Å erregte Ramanlinie mit $\Delta \nu =$ 605 cm^{-1} etwas geschwächt, weil sich die Absorption in der

[1]) R. Bär, Phys. Zeitschr. **30**, 856, 1929.

Flüssigkeit merklich über 4358 Å hinaus nach langen Wellen erstreckt. Unter diesen Versuchsbedingungen besitzt die beschriebene Versuchsanordnung daher nicht mehr den Vorteil grosser Lichtstärke; dann ist die Beobachtung senkrecht zum Strahlengang des Einfallslichts vorzuziehen, wobei man möglichst nahe an der Eintrittsstelle des Erregerlichts beobachten muss und so, dass auch das Ramanlicht keinen grossen Weg in der Streuflüssigkeit zurückzulegen hat.

Einige orientierende Versuche wurden ferner angestellt, um zu prüfen, ob der m-Di.-Zusatz noch in weiteren Flüssigkeiten, in denen ein starker kontinuierlicher Untergrund auftritt, eine Abschwächung desselben hervorruft. Obwohl das Kontinuum in allen optisch leeren Flüssigkeiten nichts anderes als Fluoreszenzstrahlung sein kann, weil experimentell gezeigt wurde[1]), dass die andere theoretische Möglichkeit, nämlich ein kontinuierlicher Ramaneffekt, nirgends zutrifft, so sind solche Versuche vielleicht doch von Interesse, da sie möglicherweise einen Hinweis bezüglich der Natur des Trägers dieser Fluoreszenz geben können. Über deren Wesen herrscht nämlich noch durchaus keine Klarheit[2]); in den meisten Flüssigkeiten (hierzu gehören auch die beiden von High und Pool untersuchten Stoffe Benzol und Tetrachlorkohlenstoff) kann zwar das Kontinuum durch Reinigung der Substanz zum Verschwinden gebracht werden. Aber es gibt auch Fälle (z. B. Glycerin und Schwefelsäure), in denen auch nach sorgfältigster Reinigung ein Kontinuum bestehen bleibt.

Da alle untersuchten Flüssigkeiten bei m-Di.-Zusatz eine starke Absorption der Hg-Linien 4047/78 Å zeigten, musste, um die Versuche einwandfrei zu machen, wieder, wie oben beim Benzol erwähnt, durch Vorschalten eines m-Di.-Filters (vgl. § 2) dafür gesorgt werden, dass die Fluoreszenzanregung allein durch die Linie 4358 Å geschah. Wenn dann bei m-Di.-Zusatz das Kontinuum geschwächt wurde, war wieder das Auftreten von Ramanlinien im gleichen Spektralgebiet ein Kriterium dafür, dass die Abschwächung des Kontinuums ein reeller Effekt war. Diese Versuche hatten Erfolg mit den Benzolderivaten Toluol und Xylol, dagegen verliefen sie negativ mit Glycerin und Glykol sowie mit Schwefelsäure. Eine kleine Schwächung gelang ausserdem bei Methylalkohol

§ 2. Es ist naheliegend, dass man die Eigenschaft des m-Di. in Lösungen die bei Ramanversuchen meistens verwendete

---

[1]) R. Bär, loc. cit. p. 174.

[2]) Vgl. z. B. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Springer Berlin 1931, § 31.

Hg-Linie 4358 Å fast ungeschwächt hindurchzulassen und alles kurzwelligere Hg-Licht stark zu absorbieren, ausnützt und solche Lösungen als Lichtfilter verwendet. Sowohl um eine eindeutige Zuordnung der Ramanlinien zu ermöglichen als auch zur Schwächung des Kontinuums und ev. zur Verhinderung einer photochemischen Zersetzung der zu untersuchenden Substanz ist es nämlich wichtig, ein Filter zu besitzen, das die für Ramanversuche besonders bequeme Hg-Linie 4358 Å hindurchlässt, dagegen alles kurzwelligere Licht absorbiert. Das Zeiss-Monochromatfilter C schwächt zwar die Linie 4047 Å auf 1% ab, lässt aber auch von 4358 Å nur etwa ⅓ hindurch. Das von Wood[1]) als Filter verwendete Chininsulfat zersetzt sich schnell, wenn es dem ungefilterten Hg-Licht ausgesetzt wird. Durch Vorschalten des von Wood empfohlenen Corning-Glasfilters Noviol „O", welches übrigens in Europa nicht leicht erhältlich ist, wird zwar die Filterflüssigkeit vor Zersetzung bewahrt, aber nun ist auch die Absorption der Linie 4358 Å schon recht beträchtlich.

Gegen das ebenfalls empfohlene Äskulin[2]) sind dieselben Einwände wie gegen Chininsulfat zu erheben. Beide haben übrigens den weiteren Nachteil, dass sie unter dem Einfluss der Hg-Strahlung stark fluoreszieren. Das kann in der Wood-Kohlrauschschen Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes, in der das Rohr mit der Streusubstanz von einem weiteren konzentrischen Rohr umgeben ist, das die Filterflüssigkeit enthält, vielleicht ebenfalls Anlass zur Entstehung eines schwachen kontinuierlichen Untergrundes auf den Ramanspektren geben.

Das von Krishnamurti[3]) angegebene Filter hat, wie das Zeissfilter, den Vorteil, von 5000 Å an nach langen Wellen zu wieder zu absorbieren, aber es ist nicht lichtecht und absorbiert 4047 Å nicht vollständig.

Was nun das m-Di.-Filter betrifft, so wurden Lösungen dieser Substanz in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol auf ihre Eignung geprüft und speziell die Benzollösung eingehender untersucht. Um die Absorptionskoeffizienten dieser Flüssigkeiten für verschiedene Wellenlängen zu bestimmen, wurden Aufnahmen des Hg-Spektrums mit und ohne Filter gemacht und die Expositionszeiten so abgeglichen, dass die Schwärzungen der zu untersuchenden Linie beide Male dieselben waren. Rechnet man dann mit einem Exponenten im Schwarzschildschen Schwärzungs-

[1]) R. W. Wood, Phys. Rev. **38**, 2168, 1931.

[2]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung der nützlichen Filter in § 11 des erwähnten Buches von Kohlrausch.

[3]) P. Krishnamurti, Ind. Journal of Phys. **6**, 367, 1931.

gesetz von 0,9, so erhält man folgende Daten für das Benzolfilter: Bei einer Konzentration von 1 : 100 Gewichtsteilen m-Di. wird die Linie 4047 Å beim Hindurchgehen durch 1 cm Filterflüssigkeit im Verhältnis 1 : 3,0, die Linie 4078 Å im Verhältnis 1 : 2,5 und die Linie 4358 Å um ca. 4% geschwächt. Die Absorption ist ferner in dem untersuchten Konzentrationsgebiet von 1 : 25 bis 1 : 200 proportional der m-Di.-Konzentration. Ein Filter von 2 cm Schichtdicke und der Konzentration 1 : 25 schwächt also die Linie 4047 Å auf 1 : 6600, 4078 Å auf 1 : 1500 und 4358 Å um ca. 27%, welche Zahlen allerdings nur grössenordnungsmässig richtig sind, da der Schwarzschildexponent nicht gemessen wurde. Zu der hier angegebenen Schwächung durch das Filter kommt natürlich noch der Reflexionsverlust an der Vorder- und Hinterseite des Glastrogs hinzu.

Das Filter zeigt ferner eine bemerkenswerte Lichtbeständigkeit. Um dieselbe zu prüfen, wurde Filterflüssigkeit in einem Glasfläschchen in ca. 5 cm Entfernung von der Hg-Lampe aufgestellt. Nach 400-stündiger Bestrahlung war, wie durch Vergleich mit einer nicht bestrahlten Probe festgestellt werden konnte, eine gerade noch bemerkbare Verfärbung eingetreten. Diese bewirkte, dass die Belichtungsdauer, um gleiche Schwärzung der Linie 4358 Å auf der photographischen Platte zu erhalten, mit dem bestrahlten Filter um 20% grösser gewählt werden musste als mit einem unbestrahlten. Unter denselben Versuchsbedingungen wäre ein Chininsulfatfilter durch die Bestrahlung in wenigen Stunden vollständig zerstört worden. In der vom Verfasser benutzten Versuchsanordnung, in der das Filter nur einer viel weniger intensiven Hg-Lichtstrahlung ausgesetzt ist, war bisher überhaupt noch keine Veränderung des m-Di.-Filters im Gebrauch feststellbar. Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass das angegebene Filter keine Spur von Fluoreszenz zeigt.

In bezug auf Filter aus Lösungen von m-Di. in Tetrachlorkohlenstoff und in Methanol sei folgendes bemerkt: Das CCl_4-Filter gibt bei gleicher Molkonzentration wie das C_6H_6-Filter auch dieselben Resultate wie letzteres, während das CH_4O-Filter dann die Linien 4047 und 4078 Å wesentlich, die Linie 4358 Å vielleicht ein wenig stärker absorbiert.

Physikalisches Institut der Universität Zürich.