

Entwicklung eines lichtelektrischen
Spektralphotometers für Messungen grösster
Genauigkeit im kurzwelligen Ultraviolett
Diskussion der Grenzen solcher Messungen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

WALTER DECK

aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. Tank

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Schluss.

Zusammenfassung.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die photographischen und die lichtelektrischen Methoden der Spektralphotometrie miteinander verglichen und die grossen Vorteile erwähnt, die die Verwendung der lichtelektrischen Methoden für bestimmte Probleme bietet.

Unter Verwendung der von verschiedenen Autoren aufgestellten Bedingungen zur Erreichung grösster Genauigkeiten von Extinktions-Differenzen, wurde eine neue Apparatur entwickelt. Diese gestattet Vergleichsmessungen, bei annähernd gleicher Genauigkeit, mit 500 bis 1000 mal kleineren Photoströmen auszuführen als die gewöhnlichen Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen. Die Verwendung einer intensiven Wasserstofflampe ermöglicht die Ausdehnung solcher Messungen bis ca. 2000 Å.

Eine grössere Zahl von Beispielen von Extinktionsmessungen ergibt für die Reproduzierbarkeit im ungünstigsten Fall einen Wert von knapp 0,1%, meistens aber von 0,01%. Wie näher ausgeführt wurde, entsprechen diese Genauigkeitsangaben nicht den absoluten Werten, sondern den Werten, die bei Vergleichsmessungen erhalten werden können.

Eine eingehende Untersuchung einer grossen Zahl von Lichtquellen zeigt, dass für photoelektrische Messungen der verlangten Genauigkeit gegenwärtig unterhalb 2500 Å einzig eine intensive Wasserstofflampe in Betracht kommt.

Die verschiedenen Methoden, um kleine Photoströme zu messen, sowie die Methoden zur Eliminierung von Lichtschwankungen wurden kritisch im Hinblick auf die Verwendung für kleinste Photoströme und die erreichbare Genauigkeit untersucht und die geeignetsten für die neue Apparatur gewählt.

Eine grosse Zahl von Apparaturen für Absorptionsmessungen mit Hilfe lichtelektrischer Zellen wurden untersucht und die empfindlichsten von ihnen mit der hier beschriebenen Anordnung verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchung kann man folgendermassen zusammenfassen: Wohl die einfachste Apparatur zu Präzisionsmessungen ist die alte Zweizellen-Elektrometer-Apparatur von v. HALBAN und SIEDENTOPF, so lange man Photoströme zur Verfügung hat, die grösser sind als ca. $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. Für kleinere Ströme bis $1 \cdot 10^{-13}$ Amp. kommt ausschliesslich eine Gleichstromverstärker-Anordnung, wie z. B. die hier beschriebene in Betracht. Noch kleinere Photoströme können aus prinzipiellen Gründen nicht auf 0,1% genau gemessen werden,

so dass verschiedene Möglichkeiten, wie Auflademethoden unter Benützung von Elektrometern oder Elektrometerrohren, Lichtzähler etc. für die Messung verwendet werden können.

Ausblick.

Wenn man sich die Frage vorlegt, in welcher Richtung eine eventuelle weitere Ausgestaltung der Methode liegen kann, so muss man unterscheiden zwischen einer Erhöhung der Messgenauigkeit und einer Ausdehnung der Messungen in der bis jetzt erreichten Genauigkeit weiter bis ins Vakuum-Ultraviolett.

Eine genauere Bestimmung der absoluten Extinktionskoeffizienten kann für verschiedene Probleme von grossem Wert sein. Um das zu erreichen, muss man darnach trachten, das für die Messungen verwendete Licht genauer zu definieren, vor allem also das „falsche“ Licht zu beseitigen.

Eine wesentliche Steigerung der Messgenauigkeit für relative Bestimmungen, die im günstigsten Fall bisher 0,005% betrug⁴⁾, kann ohne sehr grosse Schwierigkeiten kaum erreicht werden. Das hat praktisch auch kaum eine sehr grosse Bedeutung, da meist die Messobjekte nicht genügend genau definiert sind.

Die hier beschriebene Apparatur ermöglicht, Präzisionsmessungen bis 2000 Å, bei Verwendung eines anderen Monochromators eventuell sogar bis 1850 Å auszuführen. Will man im Vakuum-U.V. Präzisionsmessungen ausführen, so erfordert das natürlich einen grösseren experimentellen Aufwand. Prinzipiell bestehen aber keine Schwierigkeiten, da man in der Wasserstofflampe bis ca. 1300 Å⁷⁸⁾, in der Xenonlampe⁷⁹⁾ und noch weiter im U.V. in der Heliumlampe^{80) 81)} intensive Lichtquellen zur Verfügung hat und in diesen Spektralgebieten die „normale“ Empfindlichkeit der Photozellen, im Gegensatz zur selektiven Empfindlichkeit, mit abnehmender Wellenlänge monoton zunimmt. Zellen mit Platinkathoden liefern z. B. genügend grosse Photoströme⁷⁸⁾.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. von HALBAN für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Bereitstellung der Mittel meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der in dieser Arbeit verwendete Doppelmonochromator wurde von der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich dem Physikalisch-chemischen Institut geschenkt, wofür ich auch an dieser Stelle danke.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.