

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

Entwicklung eines lichtelektrischen Spektralphotometers für Messungen grösster Genauigkeit im kurzwelligen Ultraviolett

Diskussion der Grenzen solcher Messungen

von **W. Deck** (Zürich).

Einleitung.

A. Allgemeines.

Unter einem Spektralphotometer versteht man eine Kombination von Spektralapparat und Photometer, die gewöhnlich zur photometrischen Vergleichung zweier Spektralgebiete gleicher Wellenlänge oder aber zur Vergleichung verschiedener Teile desselben Spektrums verwendet wird. Solche Apparate dienen hauptsächlich zu Absorptionsmessungen und zur Untersuchung der relativen spektralen Lichtverteilung zweier Lichtquellen. Im folgenden befassen wir uns vor allem mit Absorptionsmessungen; doch wird die unten beschriebene Apparatur öfters auch zur Vergleichung des emittierten Lichtes verschiedener Lichtquellen verwendet werden.

Spektralphotometer werden für Absorptionsmessungen vor allem in der physikalischen Chemie und in neuerer Zeit auch in der Chemie in stark vermehrter Masse verwendet. Einerseits handelt es sich dabei um die Aufklärung von Konstitutionsproblemen und um die Verwendung für analytische Zwecke, anderseits um die Untersuchung von Zustandsänderungen, die durch äussere Faktoren in einem System hervorgerufen werden. Die Beeinflussung der Lichtabsorption eines Stoffes durch Temperatur, Druck und Konzentration, die Verschiebung von Gleichgewichten durch äussere Faktoren und Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer Vorgänge werden beispielsweise nach dieser Methode bestimmt.

Für Absorptionsmessungen stehen hauptsächlich fünf verschiedene Methoden zur Verfügung: Die visuellen Methoden, bei denen die Vergleichung zweier Lichtintensitäten mit dem Auge durchgeführt wird; die spektrographischen Methoden, die darin bestehen, dass man die Schwärzung, die durch verschiedene Lichtintensitäten auf der photographischen Platte entstehen, bestimmt;

die thermoelektrischen und bolometrischen Methoden, die die Strahlungsenergie in elektrische Energie umwandeln (Thermoeffekt, resp. Widerstandsänderung eines durch Strahlung erhitzten Drahtes), und schliesslich die lichtelektrischen Methoden, bei denen der durch das Licht erzeugte Photostrom gemessen wird. Für Arbeiten im U.V.*), mit dem sich diese Arbeit befasst, kommen praktisch nur die photographische und die lichtelektrische Methode in Frage, während für das ultrarote Spektralgebiet vor allem die thermoelektrischen und bolometrischen Methoden verwendet werden.

B. Vergleichung der photographischen und lichtelektrischen Methoden.

Die Vor- und Nachteile der photographischen und lichtelektrischen Methoden sind in der Literatur ^{1) 2) 3) 4) 5) **)} schon mehrfach diskutiert worden, so dass wir uns hier kurz fassen können. Die photographische Methode wird mit Vorteil für die Aufnahme von Absorptionskurven im ganzen zugänglichen Spektralgebiet sowie für die möglichst genaue Bestimmung einzelner absoluter Extinktionskoeffizienten (s. Definitionen S. 6) verwendet. Sie arbeitet rascher als die lichtelektrische Methode, und vor allem sind nur in guten Spektrographen, nicht aber in Monochromatoren, die Wellenlängen so genau definiert, dass die absoluten Werte genügende Sicherheit besitzen. Dabei erreichen aber die sorgfältigsten Bestimmungen keine grössere Genauigkeit als 1—2%⁶⁾. Die photoelektrischen Methoden hingegen sind weitaus am genauesten, wenn es sich um die Bestimmung von Extinktionsdifferenzen, die durch irgend eine Veränderung in einem System hervorgerufen werden, handelt. In diesem Fall gelingt es bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmassnahmen, eine Genauigkeit von 0,01% zu erreichen⁴⁾. Der Grund für diese Überlegenheit der lichtelektrischen Methode über die photographische für solche Probleme liegt darin, dass bei letzterer die Genauigkeit durch den absoluten Unterschied in der Extinktion gegeben ist^{1) 2)}, während sie bei Verwendung einer lichtelektrischen Kompensationsmethode durch die kleinste noch messbare Änderung der Lichtintensität bestimmt ist. Die Empfindlichkeit lässt sich also durch Erhöhung der Lichtintensität J grundsätzlich steigern. Dagegen sind die zur Messung benützten Wellenlängen viel schlechter definiert als bei photographischen Methoden, selbst bei Verwendung von Doppelmonochromatoren.

*) Im folgenden wird für die Bezeichnung des ultravioletten Spektralgebietes die Abkürzung U.V. verwendet werden.

**) Die Zahlen beziehen sich auf die Literaturangaben am Schlusse der Arbeit.

Wenn es sich aber um die Messung von sehr schwachen Lichtabsorptionen handelt, dann kommt praktisch nur die photoelektrische Methode in Betracht, auch für den Fall, dass es sich um die Bestimmung absoluter Extinktionskoeffizienten handelt. Eine Extinktion von 0,02 kann mit photographischen Methoden kaum mehr nachgewiesen werden, da der absolute Fehler in der Bestimmung der Extinktion von dieser Grössenordnung ist, während man mit Hilfe lichtelektrischer Methoden noch sehr viel kleinere Extinktionen messen kann. Mit einem Graukeil geeigneter Steigung kann z. B. ohne weiteres eine Extinktion von 0,01 auf wenige Prozent genau absolut bestimmt werden.

Für gewisse Spezialprobleme, wie z. B. Messungen an Gasen oder Flüssigkeiten unter hohem Druck, ist es ebenfalls vorteilhaft, mit einer photoelektrischen Methode absolute Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Das ist immer dann der Fall, wenn die Absorption der Apparatur ohne absorbierende Substanz gesondert ermittelt werden muss. Im allgemeinen wird dieser Wert so klein sein, dass er nur photoelektrisch genügend genau bestimmt werden kann.

Besondere Vorsicht muss aber angewendet werden, wenn Extinktionskoeffizienten in Gebieten diskontinuierlicher Absorption auf diese Art bestimmt werden sollen, z. B. in Gebieten von Bandenspektren oder sog. unechten Kontinua, die sich erst bei grösster Dispersion in einzelne Linien auflösen lassen. In solchen Fällen hängen die experimentell gefundenen Extinktionskoeffizienten sehr von den Versuchsbedingungen ab. Die endliche Breite des durch den Monochromator durchgelassenen Spektralbereichs hat zur Folge, dass man nicht die wahren Extinktionskoeffizienten, sondern nur Mittelwerte bestimmt, die je nach dem Verlauf der Kurven grösser oder kleiner sind als die wahren ϵ -Werte. Je grösser die gemessene Extinktion ist, umso kleiner wird das gefundene $\bar{\epsilon}$. Dieser Einfluss der Versuchsbedingungen wurde von verschiedenen Autoren behandelt anlässlich der Untersuchung des Einflusses, den das sog. „falsche Licht“ auf die Messresultate ausübt⁴⁾ 7) 8). Bei Gasen bewirkt zudem eine Vergrösserung des Druckes eine Vergrösserung von $\bar{\epsilon}$. Diese Erscheinung wurde experimentell von vielen Autoren (vgl. Literaturübersicht in der Arbeit von WIMMER⁹⁾) besonders an den Ultrarotbanden des CO_2 und andern Gasen gefunden. FÜCHTBAUER^{10) 11)} war der erste, der die beträchtliche Steigerung der Absorption, die durch Druckerhöhung oder Fremdgaszusatz erzeugt wird, als eine Folge der Linienverbreiterung erklärte.

Diese letztere Fehlerquelle ist natürlich auch bei spektro-

graphischen Arbeiten vorhanden, wenn man diskontinuierliche Spektren bestimmt, die aber infolge ungenügender Dispersion des Spektrographen nicht in einzelne Linien aufgelöst werden.

Der Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die ermittelten Extinktionskoeffizienten ist also ganz verschieden; unter Umständen können sich die einzelnen Fehler aufheben. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, wenn irgend möglich, Absorptionsmessungen mit lichtelektrischen Methoden nur in rein kontinuierlichen Absorptionsgebieten durchzuführen.

C. Die Aufgabe dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde unternommen mit der Absicht, eine neue lichtelektrische Anordnung zu bauen, die, unter Wahrung der in früheren Arbeiten^{1) 2) 4) 12)} aufgestellten Bedingungen zur Erreichung von grössten Genauigkeiten bei Bestimmung von Extinktionsdifferenzen, gestattet, soweit als möglich im U.V. zu messen. Es sollen ferner die Grenzen, die lichtelektrischen Messungen grosser Genauigkeit durch zu geringe Lichtintensität gesetzt sind, aufgezeigt werden. Bei der Ausführung dieser Arbeit erwies es sich als unumgänglich, eine systematische Untersuchung über die für photoelektrische Messungen im kurzwelligen U.V. geeigneten Lichtquellen, über die durch Verwendung von Verstärkerröhren erreichbare Empfindlichkeit sowie über die Methoden zur Eliminierung der Lichtschwankungen anzustellen.

Im Zusammenhang damit werden eine Reihe neuerer Arbeiten besprochen und die mit den darin beschriebenen Apparaturen erreichten Resultate mit denen der im folgenden beschriebenen Anordnung verglichen. Das erweist sich umso notwendiger, als in der letzten Zeit eine grosse Zahl von Arbeiten erschienen ist, die lichtelektrische Spektralphotometer beschreiben, ohne dass die damit erzielten Resultate kritisch untersucht werden.

D. Die Grundlagen der Absorptionsmessungen.

Durchsetzt ein monochromatischer Lichtstrahl mehrere gleichartige Schichten eines Systems, so absorbiert jede einzelne Schicht den gleichen prozentualen Teil des Lichtes, das auf sie fällt. Diese Tatsache kommt im folgenden Gesetz zum Ausdruck, das schon 1760 von LAMBERT gefunden wurde:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha d},$$

wobei J und J_0 die von der Schicht der Dicke d durchgelassene bzw. die auf die Schicht auftreffende Lichtintensität und α den sog. Extinktionskoeffizienten bedeuten. α ist der reziproke Wert

derjenigen Schichtdicke, bei der J_0 auf den zehnten Teil seines Betrages geschwächt wird. Den Ausdruck $\log J_0/J$ bezeichnet man nach BUNSEN als Extinktion. Die Bedeutung der Einführung dieser Grösse liegt bekanntlich darin, dass die Gesamtextinktion einer Anzahl hintereinander gestellter Schichten gleich der Summe der Einzelextinktionen ist.

In vielen Fällen ist nun die Absorption unabhängig davon, auf welche Schichtdicke sich eine bestimmte Menge absorbierender Substanz verteilt; die Absorption ist also nur abhängig von der Anzahl absorbierender Teilchen, die sich im Lichtweg befinden. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck im LAMBERT-BEER'schen Gesetz:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{oder} \quad E = \log \frac{J_0}{J} = \epsilon \cdot c \cdot d.$$

Hierin bedeutet c die Konzentration der lichtabsorbierenden Substanz in Mol/Lit. und ϵ ist eine für den absorbierenden Stoff charakteristische Grösse, der sog. molare dekadische Extinktionskoeffizient.

Auf diesem Gesetze beruhen nun die verschiedenen Anwendungen der Absorptionsmessungen. Entweder wird z. B. ϵ als Funktion der Wellenlänge bestimmt, oder bei bekanntem ϵ wird aus der gemessenen Extinktion E die Konzentration c einer unbekanntes Lösung berechnet. Dabei muss man aber beachten, dass das BEER'sche Gesetz in manchen Fällen Ausnahmen erleidet, meist in dem Sinne, dass die Stoffe bei hoher Konzentration stärker absorbieren als bei geringerer Konzentration und entsprechend vergrösserter Schichtdicke. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass bei höheren Konzentrationen in Gasen und auch in Flüssigkeiten zwischen den Molekülen VAN DER WAALS'sche und Kräfte anderer Natur auftreten, die Veränderungen in der feineren Struktur der Elektronenhülle bewirken. Das hat zur Folge, dass bei verschiedenen Konzentrationen nicht genau dieselben, durch einen bestimmten Wert von ϵ charakterisierten Moleküle vorliegen.

Die Aufgabe der Bestimmung von ϵ besteht also darin, das Verhältnis $J_0 : J$ zu bestimmen. Es ist aber zu beachten, dass sich das Absorptionsgesetz nur auf die Schwächung des Lichtes durch Absorption im Innern der absorbierenden Substanz bezieht. Die Lichtverluste, die durch Reflexion an den Grenzflächen sowie eventuell durch andere Ursachen entstehen, müssen entweder experimentell oder rechnerisch mit Hilfe der FRESNEL'schen Formeln bestimmt und von der total gemessenen Lichtschwächung

abgezogen werden. Die experimentelle Elimination der Reflexionsverluste nimmt man am besten so vor, dass man bei Gasen und Lösungen die mit den absorbierenden Medien gefüllten Absorptionströge mit den evakuierten resp. mit Lösungsmittel gefüllten Trögen vergleicht. (Der theoretisch noch vorhandene Fehler liegt im allgemeinen unter den Messfehlern.) Bei Untersuchungen an festen Körpern kann man diese in eine nicht absorbierende Flüssigkeit eintauchen, die gleichen Brechungsindex aufweist und dauernd im Strahlengang bleibt, so dass die Reflexionsverluste herausfallen.

Die Bestimmung des Verhältnisses $J_0 : J$ geschieht bei den visuellen Methoden durch photometrische Vergleichung der beiden Lichtintensitäten, während es bei den spektrographischen Methoden photographisch ermittelt wird. Die thermoelektrischen und bolometrischen Methoden hingegen bestimmen die durch J_0 und J in der Zeiteinheit und pro cm^2 des Lichtstromes transportierte Energie. Bei den lichtelektrischen Anordnungen gibt es eine Reihe von Messmethoden. Bei den einen handelt es sich um die Messung der durch die Lichtenergien J_0 und J erzeugten Photoströme, während bei anderen das absorbierende Medium durch eine messbare Lichtschwächung ersetzt wird.

E. Die verschiedenen Messmethoden bei lichtelektrischen Spektralphotometern.

Die einfachste Art der Extinktionsmessung mit Hilfe lichtelektrischer Zellen besteht in der direkten Messung der Photoströme, die durch die Lichtintensitäten J_0 und J erzeugt werden. Der Logarithmus des Verhältnisses der in den beiden Fällen entstehenden Photoströme ergibt direkt die Extinktion E . Diese Methode kann aber nicht sehr genau arbeiten, da Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom vorausgesetzt wird, was nach neueren Arbeiten in den seltensten Fällen in genügendem Masse der Fall ist⁵⁾. So haben z. B. PRESTON und McDERMOTT¹³⁾ an verschiedenen Vakuumzellen, die hinsichtlich Proportionalität allgemein den gasgefüllten Alkalimetallzellen als überlegen angesehen werden, gefunden, dass es Zellen gibt, die bei Intensitätsänderungen von 1:6 Proportionalität innerhalb 0,1% zeigen, während andere Zellen Abweichungen bis 15% aufweisen. Die Autoren kommen zum Schluss, dass für Präzisionsmessungen mit Genauigkeiten von $\pm 0,1\%$ keine der zahlreichen untersuchten Zellen den Anforderungen genügt, wenn die Belichtung nicht konstant gehalten wird. Für sehr viele Fälle genügt aber diese sog. Ausschlagsmethode, deren Vorteil besonders bei Verwendung einer Sperr-

schichtzelle in Verbindung mit einem empfindlichen Galvanometer in der Einfachheit der Anordnung liegt.

In den meisten Fällen ist es vorteilhafter, anstatt die Ausschläge des Galvanometers resp. Elektrometers zu messen, diese zu kompensieren und das Stromanzeigee-Instrument nur als Nullinstrument zu verwenden. Das hat zur Folge, dass man ein Instrument grösserer Empfindlichkeit verwenden kann. Das Verhältnis $J_0 : J$ ergibt sich in diesem Fall aus dem Verhältnis der Kompensationsspannungen für die beiden Photoströme. Es wird daher auch hier Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom vorausgesetzt. Die Genauigkeit der Methode ist also unter anderem durch die Genauigkeit bedingt, mit der diese Proportionalität für die verwendete Zelle erfüllt ist.

Um Messungen grösserer Genauigkeit zu erhalten, muss eine andere Methode verwendet werden, wobei die Zellen nur als Nullinstrument dienen, so dass die Messresultate unabhängig davon sind, ob die Zellen Proportionalität aufweisen oder nicht¹⁴⁾. Diese Methode wurde von v. HALBAN und SIEDENTOPF¹²⁾ ausgebaut und später für eine grosse Zahl von Arbeiten grösster Genauigkeit verwendet (vgl. Literaturangaben in der Arbeit von KORRÜM⁵⁾). Das Prinzip der Methode besteht darin, dass das zu messende Objekt durch eine vor dieselbe Zelle angebrachte Lichtschwächungsvorrichtung ersetzt wird, die man so lange verändert, bis die Zelle wieder genau gleich belichtet wird. Die auf die Zelle fallende Lichtintensität und damit der Photostrom bleiben daher während der Messung konstant. Das Verhältnis $J_0 : J$ ergibt sich dann leicht aus der Ablesung der Lichtschwächungsvorrichtung.

Als Nachteil dieser Methode wird oft empfunden, dass eine messbare Lichtschwächungsvorrichtung benötigt wird. Das kompliziert natürlich eine Apparatur, aber es ist nicht zu umgehen, wenn man grossen Wert auf äusserste Genauigkeit legt. Als Vorrichtungen zur genauen messbaren Schwächung des Lichtes kommen bekanntlich praktisch der rotierende Sektor, Polarisationsprismen und Graukeile in Frage.

Durch Verwendung von zwei Zellen in geeigneter Schaltung oder auf andere Art, worauf wir später zu sprechen kommen, kann man sich von den Schwankungen der Lichtquelle weitgehend unabhängig machen, so dass alle Voraussetzungen gegeben sind für lichtelektrische Messungen grösster Genauigkeit.

Bevor wir auf die Beschreibung der neuen Apparatur eintreten, ist es wichtig, kurz zusammenzufassen, welches die wesentlichen Punkte sind, auf die geachtet werden muss, wenn man die bis heute grösste Genauigkeit der Vergleichung zweier Extinktionen

erreichen will. Das Verfahren wurde von v. HALBAN und SIEDENTOPF¹²⁾ ausgearbeitet und später in verschiedener Hinsicht verbessert von v. HALBAN und EISENBRAND^{1) 2)} und von KORTÜM und v. HALBAN⁴⁾.

Es erwies sich als absolut nötig, die oben beschriebene reine Nullmethode, die in der Substitution des absorbierenden Körpers durch eine Lichtschwächungsvorrichtung besteht, zu verwenden. Eine hauptsächliche Fehlerquelle der Methode rührt von der Tatsache her, dass zur Messung monochromatisches Licht verwendet werden muss. Auch mit den besten Monochromatoren gelingt es kaum, wirklich eine einzige Spektrallinie aus dem Spektrum einer Lichtquelle auszublenden, da infolge der vielen Reflexionen immer etwas Streulicht, d. h. Licht anderer Wellenlängen, den Monochromator-Austrittsspalt verlässt. Zudem sind z. B. die Quecksilberlinien meistens nicht einfache Spektrallinien, sondern sie setzen sich aus mehreren Einzellinien zusammen. Man hat nun in neuerer Zeit erkannt, dass dieses Streulicht die Messresultate unter Umständen wesentlich beeinflussen kann^{4) 7) 8)}. Das ist der Grund dafür, dass bisher absolute Extinktionskoeffizienten höchstens auf 1 bis 2% genau bestimmt werden können. Für Vergleichsmessungen gelingt es aber, wie KORTÜM und v. HALBAN⁴⁾ zeigten, die Wirkung des Streulichtes zu eliminieren, wenn man den Vergleich z. B. zweier Lösungen direkt hintereinander und bei möglichst gleicher Extinktion durchführt. Der Wert der Extinktion soll dabei ungefähr 1 betragen. Wie an Beispielen gezeigt wird, beeinträchtigt bei Beachtung dieser Vorschrift weder die Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der Gesamtextinktion, noch seine zeitliche Veränderung die Genauigkeit von Vergleichsmessungen.

Hauptteil.

A. Entwicklung und Aufbau der neuen Apparatur.

I. Allgemeiner Aufbau.

Die optische Anordnung ist im Prinzip die gleiche wie bei den bisherigen Apparaturen^{4) 12)} (Fig. 1 und Bild 1). Das Licht einer Lichtquelle *Li* (Quecksilberlampe, elektrischer Funke, Wasserstofflampe usw.) durchsetzt einen Doppelmonochromator *DM* und wird durch eine schräggestellte Quarzplatte *Q* in zwei Strahlen zerlegt, von denen der eine Strahl den Sektor *S* resp. den Quarztrog *Tr* mit dem zu untersuchenden Gas oder der Flüssigkeit durchsetzt und auf die Messzelle *Z*₁ fällt. Der zweite, reflektierte Strahl wird durch einen Spiegel *Sp* aus HOCHHEIM'scher Legierung

umgelenkt und fällt auf die Kompensationszelle Z_2 , die zur Eliminierung der Lichtschwankungen dient und sich direkt neben der Messzelle befindet*).

Im Hauptstrahlengang werden zwei achromatische Quarzflußspat-Objektive A_1 und A_2 verwendet. Im Strahlengang, der auf die Kompensationszelle fällt, kann eine gewöhnliche Quarzlinse QL verwendet werden, da dafür gesorgt ist, dass der Lichtstrahl nirgends, auch für die kürzeste Wellenlänge nicht, ausgeblendet wird. Auf diese Art wird erreicht, dass beim Einstellen auf verschiedene Wellenlängen die Linsen gar nicht verschoben werden müssen.

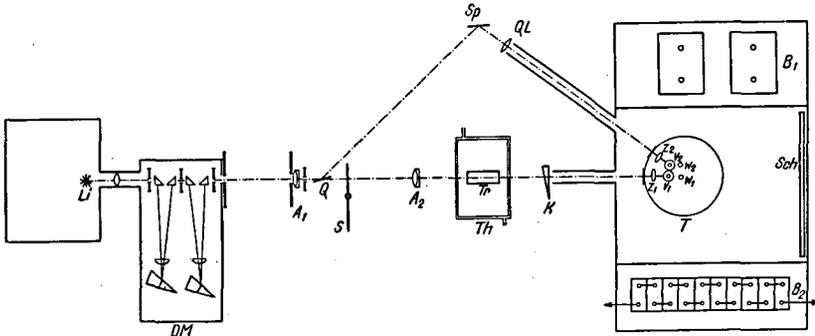


Fig. 1.

Anordnung des neuen lichtelektrischen Spektralphotometers.

Als Nullinstrument dient an Stelle des üblichen Einfaden-elektrometers das Galvanometer eines hochempfindlichen Gleichstrom-Verstärkers, dessen Einzelheiten weiter unten beschrieben werden. Das Neue dieser Apparatur gegenüber ähnlichen Anordnungen besteht darin, dass sich die beiden Photozellen zusammen mit den beiden Verstärkerröhren V_1 und V_2 in einem evakuierten Eisentopf T befinden. Der Einbau der Verstärkerröhren ins Vakuum wurde schon mehrfach empfohlen^{16) 17) 18) 19) 20)}, um die durch Ionisation der Luft durch radioaktive Strahlen und Höhenstrahlteilchen bewirkten Störungen zu eliminieren. Dass diese wirklich beträchtliche Störungen erzeugen bei hochempfindlichen Verstärkeranlagen, zeigte sich, als zu Beginn dieser Arbeit eine Verstärker-Apparatur verwendet wurde, bei der sich nur die Ver-

*) Die HOCHHELM'sche Legierung eignet sich bekanntlich gegenwärtig am besten für Spiegel im U.V., da ihr Reflexionsvermögen auch unterhalb 3000 Å noch ganz beträchtlich ist. Nach FRAGSTEIN¹⁵⁾ beträgt das Reflexionsvermögen für Spiegel aus HOCHHELM'scher Legierung bei $\lambda = 2540 \text{ Å}$ ca. 76% gegenüber ca. 44% bei Magnalium, das bisher zu den im U.V. am besten reflektierenden Substanzen gezählt wurde, und ca. 38% bei einigen Stahlarten.

stärkeröhren und Hochohm-Widerstände, nicht aber die Photozellen im Vakuum befanden. Von Zeit zu Zeit erfolgten Ausschläge des Galvanometer-Lichtzeigers bis zu 10 Skalenteilen, was sofort aufhörte, sobald sich die ganze Gitterleitung in einem evakuierten Raum befand.

Das eiserne Vakuumgefäß mit den Photozellen, Verstärkeröhren und Hochohm-Widerständen W_1 und W_2 befindet sich seinerseits in einem grossen Kasten aus Eisenblech, der, auf einem Schaltbrett *Sch* montiert, alle Widerstände der Verstärkeranordnung sowie in abgetrennten Seitenräumen die Akkumulatorenbatterien B_1 und B_2 enthält. Auch das Galvanometer befindet sich in einem geerdeten Eisenblechkasten, während es sich nicht als nötig erwies, die Trockenbatterien und Widerstände (in Fig. 1 nicht gezeichnet), die zur Regulierung der Photozellenspannungen dienen, in einen besonderen Kasten einzubauen, was die Bedienung der Anordnung komplizieren würde.

Als Doppelmonochromator wurde der von HALLE, Berlin, gebaute verwendet, der sich für den Einbau in Apparaturen besonders gut eignet, da er geradsichtig ist und die Entfernung von Eintritts- zu Austrittsspalt nur 15 cm beträgt. Zur messbaren Lichtschwächung steht ein während des Laufes verstellbarer Sektor *S* zur Verfügung. Zeitweise wird auch ein Quarzgraukeil *K* verwendet, dessen Verschiebung auf $\frac{1}{100}$ mm ablesbar ist. Die Quarztröge befinden sich in einem doppelwandigen Luftthermostatenkasten *Th*, dessen Wände von Wasser durchströmt werden, das aus einem grossen Thermostaten durchgepumpt wird. Für Messungen geringerer Genauigkeit (bis ca. 0,1%) können die Tröge auf einem Präzisionsschlitten aus dem Strahlen gang heraus und reproduzierbar wieder hineingeschoben werden. Für Messungen höchster Genauigkeit aber muss man auf eine Verschiebung der Tröge verzichten^{4) 21)} und die Flüssigkeiten herauspülen, resp. bei Absorptionsmessungen an Gasen diese in einem Seitenrohr ausfrieren.

Im folgenden werden die einzelnen Teile der Apparatur, wie Lichtquellen, Photozellen, Verstärkeranlage, Vorrichtungen zur Elimination der Lichtschwankungen usw. näher beschrieben. Es wird sich dann zeigen, wie durch passende Wahl der einzelnen Apparatenteile die bisher leistungsfähigste Anordnung für lichtelektrische Präzisionsmessungen entwickelt werden konnte.

II. Die Lichtquellen.

1. Allgemeines.

Lichtquellen, die für photoelektrische Anordnungen in Frage kommen, müssen einerseits genügende Intensität aufweisen und

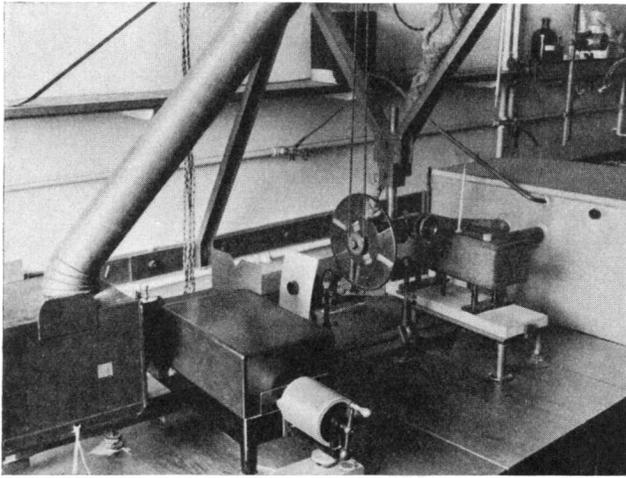


Bild 1.
Die neue Apparatur.

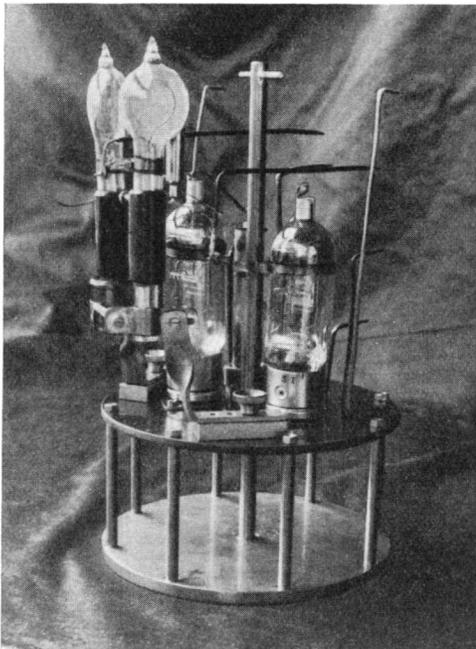


Bild 2.
Aufbau der Photozellen und Verstärkerröhren.

andererseits nicht sehr grossen örtlichen und Intensitätsschwankungen unterworfen sein. Wünschenswert wären einzelne sehr intensive Spektrallinien, die vollständig voneinander getrennt werden können. Das lässt sich aber in den allerseltensten Fällen erreichen, da die meisten intensiven Linien, z. B. der Quecksilberlampe, sich aus mehreren Einzellinien zusammensetzen, die auch durch einen sehr guten Doppelmonochromator kaum getrennt werden können. Für Vergleichsmessungen spielt das nun aber keine Rolle, wenn man gewisse Vorsichtsmassnahmen ergreift, wie wir oben auseinandergesetzt haben.

Für andere Probleme wäre es aber doch wünschenswert, wenigstens einigermaßen monochromatisches Licht zu erhalten. In solchen Fällen muss man entweder eine Lichtquelle mit diskontinuierlichem Spektrum verwenden, wobei aber die Monochromatorspalten so weit geöffnet werden müssen, um genügende Intensität für photoelektrische Messungen zu erhalten, dass das „monochromatische“ Licht neben der gewünschten Spektrallinie immer noch eine oder mehrere andere Linien enthält, oder aber man benützt eine intensive Lichtquelle mit kontinuierlicher Strahlung, also vor allem eine Wasserstofflampe, und blendet aus ihrem Spektrum mit einem Doppelmonochromator ein mehr oder weniger schmales kontinuierliches Band heraus. Die spektrale Intensitätsverteilung der den Austrittsspalt verlassenden Strahlung ist in diesem Fall sehr regelmässig, bei schmalen Spalten ähnlich wie eine GAUSS'sche Fehlerkurve; während sie bei Verwendung eines diskontinuierlichen Spektrums unregelmässiger ist, je nach der Zahl und Intensität der durchgelassenen Einzellinien. Im ersteren Fall kann man den Einfluss der endlichen Breite des verwendeten Spektralbereichs auf das Messresultat rechnerisch erfassen, während das im letzteren Fall sehr viel schwieriger ist.

2. Die Quecksilberlampe.

Die bis jetzt für lichtelektrische Absorptionsmessungen im U.V. fast ausschliesslich verwendete Lichtquelle ist die Quecksilberlampe, eventuell mit Zusatz anderer Metalle. Das liegt daran, dass sie sehr bequem zu handhaben ist und dass sie intensive Linien aussendet, die über einen grösseren Wellenlängenbereich vom Sichtbaren bis 2480 Å verteilt sind. Die Linien unterhalb 3000 Å sind aber ziemlich schwach, so dass bei Verwendung eines Doppelmonochromators nicht mehr mit Hilfe eines Elektrometers Messungen grösserer Genauigkeit ausgeführt werden können. Wenn man auf grosse Reinheit des Lichtes Wert legt und eine leistungsfähige Verstärkeranordnung zur Verfügung hat, dann ist und bleibt

die Quecksilberlampe die beste Lichtquelle im U.V. bis 2480 Å. Die wenigen noch kurzwelligeren Linien (2399, 2378, 2345 und 2302 Å) sind dagegen so schwach, dass selbst bei starker Verstärkung kaum damit gearbeitet werden kann.

3. Der elektrische Funke.

Für das Spektralgebiet unterhalb 2500 Å kommt als Lichtquelle mit diskontinuierlichem Spektrum vor allem der elektrische Funke in Betracht, der durch Parallelschaltung von Kapazitäten von 2000 bis 10000 und mehr cm zu grosser Intensität gebracht werden kann. Eine Anzahl Elemente, vor allem Cd, Zn, Tl, Pb, Bi und Al senden unterhalb 2500 Å nur wenige, aber dafür intensive Linien aus. Mit einer Einzellen-Elektrometeranordnung wurden für eine grössere Anzahl von Funkenlinien die entstehenden Photoströme gemessen und mit den durch die Quecksilberlampe erzeugten verglichen. Es zeigte sich, dass die Funkenlinien bis 100mal intensiver als die wenigen Quecksilberlinien unterhalb 2500 Å sind. Durch Verwendung grösster Induktorien kann die Energie natürlich noch weiter gesteigert werden. Wenn man die Funkenlinien für lichtelektrische Präzisionsmessungen verwenden will, dann muss das Herumflackern des Funkens verhindert werden. Bekanntlich bewirken schon kleine Verschiebungen des Lichtfleckes auf der Photozellenkathode grosse Änderungen des Photostromes infolge der stark wechselnden Oberflächenempfindlichkeit der Photozellen²²⁾. Durch Verwendung von zwei Zellen oder einer anderen geeigneten Anordnung (s. S. 42) können die Intensitätsschwankungen des Lichtes bis zu einem gewissen Betrage ausgeglichen werden. Schwankungen des Photostromes, herrührend von Verschiebungen des Lichtfleckes auf der Kathode hingegen werden nicht kompensiert.

Das örtliche Herumflackern sowie die starke Abnutzung der Elektroden wurde weitgehend durch Verwendung von zwei rasch rotierenden Scheiben als Elektroden beseitigt^{23) 24) 25) 26)}. Da diese Massnahme allein für unsere Zwecke nicht genügte, wurde der Funke gleichzeitig durch einen starken gleichmässigen Stickstoffstrom angeblasen²⁷⁾. Dadurch wird die Metaldampfhülle weggeblasen, die den Funken immer umgibt und die das emittierte Licht sehr stark und zudem zeitlich ganz verschieden absorbiert, je nach ihrer augenblicklichen Grösse. Das hat eine Steigerung der Intensität des Funkenlichtes sowie eine Beruhigung des Funkens zur Folge. Durch das Bestrahlen der Elektroden mit ultraviolettem Licht, z. B. einer Quecksilberlampe, oder durch die stille Entladung, die von einer gegen die Entladebahn des Funkens

gerichteten, mit einer Elektrode verbundenen Metallspitze ausgeht, werden Verzögerungen im Funkenüberschlag verhindert, die leicht auftreten, wenn zu wenig freie Elektronen sich zwischen den beiden Elektroden befinden²⁸⁾. Alle diese Massnahmen zusammen bewirkten eine merkliche Konstanthaltung des Funkens. Sorgfältigste Justierung der optischen Teile der Apparatur, bei der nach der Lichtteilplatte jede Ausblendung der Strahlen vermieden wurde, sowie die Verwendung von zwei ausgesuchten Natriumzellen mit fast gleichen Charakteristiken bewirkte, dass die restlichen Schwankungen des Funkens bei Verwendung einer Zweizellen-Elektrometerapparatur soweit reduziert wurden, dass der kompensierte Photostrom keine grösseren Schwankungen als ca. 0,5% der Grösse des Photostromes jeder einzelnen Zelle aufwies*). Diese Konstanz ist aber ungenügend für unsere Zwecke, so dass elektrische Funken als Lichtquelle unmöglich sind.

Gleiche Nachteile weisen, wie unsere Versuche zeigten, die sog. Hochfrequenzfunken auf, wie sie von verschiedenen Autoren^{29) 30) 31)} für spektrographische Zwecke verwendet werden.

Metallbogenlampen, ausser der Quecksilberlampe, wurden nicht benützt, da sie unterhalb 2500 Å kaum genügend intensive Linien aufweisen.

4. Die Metaldampf-Entladungslampen, speziell die Hohlkathodenlampe.

Als aussichtsreichste Lichtquelle mit diskontinuierlichem Spektrum für die Verwendung in photoelektrischen Anordnungen erschien uns nach diesen negativen Befunden die sog. Hohlkathodenlampe, wie sie von SCHÜLER entwickelt wurde^{32) 33)}. Wir bauten uns eine solche Lampe in der Werkstatt des Institutes. Im Prinzip handelt es sich bei dieser Lichtquelle um Gasentladungen in Metaldämpfen. Die Kathode der Lampe ist als Hohlzylinder ausgebildet. Bei niedrigem Druck zieht sich das negative Glimmlicht der Entladung auf das Innere der Hohlkathode zusammen, wo es infolge Vermehrung der Stromdichte mit grosser Helligkeit erscheint, während der Raum zwischen Kathode und Anode dunkel bleibt. Die Anregung der Spektren ist sehr stark. Man hat so eine sehr kleine, intensiv leuchtende Lichtquelle, die bei Verwendung konstanter Spannung**) ein ganz konstantes Linien-

*) Sobald der rotierende Sektor in Betrieb war, traten zehnmal grössere Schwankungen des Photostromes auf. Das erklärt sich dadurch, dass der Sektor, der das auf die Messzelle fallende Licht zerhackt, die Kompensation der sehr raschen Schwankungen des Funkens durch die beiden Photozellen stört.

**) Die Gleichrichteranlage (500 Volt, 200 Milliampère) wurde uns von der Firma Signum A.-G. in Wallisellen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken.

spektrum der Metallatome aussendet, die im Innern der Hohlkathode verdampft werden. Für nähere Einzelheiten über den Bau der Lampe verweisen wir auf die Originalliteratur.

Wenn die Lampe während des Betriebes auf Hochvakuum ausgepumpt wird, dann emittiert sie bei Cadmium- oder Zinkfüllung im U.V. unterhalb 2500 Å vor allem nur je eine Linie, und zwar die Resonanzlinien 2288 Å bei Cadmium und 2139 Å bei Zink. Diese Linien sind sehr intensiv und würden sich für Absorptionsmessungen eignen. Leider hat aber die Lampe nur eine kurze Brenndauer. 20 g Cadmium reichen z. B. bei sorgfältigster Entgasung, wie sie SCHÜLER vorschreibt³³⁾, maximal 1½ Stunden. Die Brenndauer kann aber sehr gesteigert werden, wenn man die Lampe mit Gas von einigen Millimeter Hg-Druck füllt. Mit Stickstoff- oder Argonfüllung wurden z. B. während 70 Stunden Brenndauer nicht einmal 10 g Cadmium verbraucht. In diesem Fall kann man die Lampe auch mit Wechselstrom betreiben. Die Gasfüllung verändert aber den Charakter des Spektrums wesentlich. Die stärksten Linien (bei Cadmium 3253 Å und 2288 Å) erleiden eine starke Abschwächung, während schwächere Linien (Cadmium 2265 Å und 2144 Å) wesentlich verstärkt werden. Wie photoelektrisch geprüft wurde, sind diese Linien viel zu schwach, um für Absorptionsmessungen gebraucht werden zu können. Eine Steigerung der Intensität wäre durch die Einführung eines sog. Gasfensters^{34) 35) 36)} möglich. Darunter versteht man einen Edelgasstrom, der die verdampften Metallatome aus dem Lichtweg wegführt, so dass die Absorption der Metalldämpfe zwischen Hohlkathode und Quarzfenster verhindert wird. Wenn dabei auch ein Faktor 10 erreicht werden könnte, so würde das gerade ausreichen, dass eine oder zwei Linien genügende Intensität aufweisen würden. Die Einführung dieser Komplikation lohnt sich nicht. Diese sehr schöne Lichtquelle, die sich für spektrographische Zwecke vorzüglich eignet, kommt daher für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Für Messungen im sichtbaren und langwelligen U.V. hingegen haben sich die fabrikmässig hergestellten Gasentladungslampen bewährt^{8) 37)}. Für Messungen im kurzwelligen U.V. sind sie aber unbrauchbar.

Zusammenfassend erkennt man, dass man auf der Suche nach geeigneten Lichtquellen, die im kurzwelligen U.V. einzelne starke und für photoelektrische Präzisionsmessungen brauchbare Spektrallinien aussenden, auf grosse Schwierigkeiten stösst. Aus diesem Grunde ist es empfehlenswerter, Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum zu verwenden.

5. Die Wasserstofflampe.

Glühlampen, auch solche mit Quarzfenster, und Nernststifte sind nicht verwendbar, während gegen die Verwendung des Unterwasserfunkens für unsere Zwecke noch viel mehr Gründe sprechen als gegen die Verwendung von kondensierten Funken. Als einzige, aber dafür bequeme und zuverlässige Lichtquelle kommt die sog. Wasserstofflampe in Betracht^{38) 39) 40) 41)}. Eine solche Lampe sendet bekanntlich ein sehr gleichmässiges Kontinuum aus, das vom Sichtbaren bis weit ins Vakuum-U.V. reicht. Wie in neuerer Zeit gezeigt wurde^{42) 43)}, kann man die Entstehung dieses auffallend ausgedehnten Kontinuums durch den Übergang von den höheren stabilen Triplett-Termen des Wasserstoffmoleküls zu einem instabilen reinen Abstossungsterm erklären. Wie HEITLER und LONDON zeigten, entstehen beim Zusammenführen von zwei normalen Wasserstoffatomen zu einem Wasserstoffmolekül zwei mögliche Terme: ein symmetrischer, stabiler Term, der Grundterm des Wasserstoffmoleküls, der eine Potentialkurve mit Minimum besitzt, und ein antisymmetrischer Term, der kein Potentialminimum aufweist, also einen reinen Abstossungsterm darstellt.

Bei Verwendung einer geeigneten konstanten Spannungsquelle ist das Licht der Wasserstofflampe so konstant, dass es ohne weiteres zu photoelektrischen Messungen verwendet werden kann. Dadurch sind alle Voraussetzungen für Präzisionsmessungen bis zu einer Wellenlänge von mindestens 2000 Å gegeben, sofern eine genügend intensive Wasserstofflampe zur Verfügung steht (s. diese Arbeit S. 47 sowie HAAS⁴⁴⁾).

III. Die Lichtschwächungsvorrichtung.

Da die für Präzisionsmessungen in Betracht kommenden Lichtschwächungsvorrichtungen (vgl. z. B.⁵⁾) schon öfters beschrieben worden sind, beschränken wir uns hier auf einige wenige Hinweise. Für Messungen unterhalb 2500 Å kommt vorläufig praktisch nur der während des Laufes verstellbare rotierende Sektor in Frage, da er allein wirklich „grau“ ist, d. h. alle Wellenlängen gleichmässig schwächt. Bei den gewöhnlichen Graukeilen steigt die Konstante gegen das U.V. stark an, was Messungen sehr erschwert, da für jede verwendete Wellenlänge der Keil geeicht werden muss. In dieser Beziehung viel geeigneter scheinen die in neuerer Zeit hergestellten Graphitgraukeile zu sein. Was die Polarisationsprismen anbetrifft, so sind sie die bequemste Einrichtung zur Lichtschwächung, da man mit ihnen viel kleinere Extinktionen direkt messen kann als mit dem Sektor. Dagegen bereiten

die Kitte, die zur Zusammensetzung der Prismen verwendet werden, einige Schwierigkeiten, da sie oft zu stark absorbieren oder sich durch die längere Zeit dauernde Einwirkung des ultravioletten Lichtes zersetzen*). Für die Berechnung des Einflusses des Ablesefehlers auf die Bestimmung der Extinktion verweisen wir auf die Veröffentlichungen von v. HALBAN und EBERT⁴⁵⁾ und SCHMIDT⁸⁾. Aus diesen Arbeiten folgt, dass sich der Ablesefehler im Gebiet der Extinktion zwischen 0,4 und 0,8 am wenigsten auswirkt.

IV. Die Photozellen.

Für Messungen im U.V. kommen nur Alkalimetall-Photozellen in Betracht, da die Sperrschichtzellen praktisch nur im Sichtbaren genügend empfindlich sind. Bei der Ausführung dieser Arbeit handelte es sich darum, Photozellen zu finden, die unter gegebenen Verhältnissen die grösstmöglichen Photoströme erzeugen. Es kommt dabei weniger darauf an, dass sich das selektive Maximum der Empfindlichkeit möglichst weit im U.V. befindet. Die Fehler, die durch Streulicht entstehen können, wenn man weit vom Maximum der Empfindlichkeit einer Zelle arbeitet, können bekanntlich bei *relativen* Messungen eliminiert werden. Wenn man für das ultraviolette Spektralgebiet Kaliumzellen verwendet, deren selektives Empfindlichkeitsmaximum im Blauen liegt, und deren Empfindlichkeit im U.V. stark absinkt, können bei Bestimmung von *absoluten* Extinktionskoeffizienten grössere Fehler entstehen als bei Verwendung von Natrium- oder Cadmiumzellen. Zellen mit solchen lichtelektrischen Schichten weisen Empfindlichkeitsmaxima im U.V. bei ca. 3300 Å resp. ca. 2700 Å auf. Im sichtbaren Spektralgebiet sind sie gar nicht oder nur schwach empfindlich, so dass Streulicht solcher Wellenlängen keine grossen Fehler bewirken kann.

Untersucht wurde eine grössere Anzahl gasgefüllter Quarzellen der Firma Pressler in Leipzig, des Typus M 122, mit lichtempfindlichen Schichten aus Kalium, Natrium und Cadmium, einige Kalium-Quarzellen von Philips und eine Cadmiumzelle der General electric Co., London, aus Glas mit aufge kittetem Bergkristallfenster**). Cäsiumzellen wurden nicht verwendet, da es sich zeigte, dass der durch die thermische Elektronenemission erzeugte Dunkelstrom sehr gross ist und zu Störungen Anlass geben kann, wenn man sehr kleine Lichtintensitäten messen will.

*) In neuerer Zeit stellt die Firma HALLE in Berlin einen Kitt her, der bis 1850 Å durchlässig sein soll. Ob er sich bewährt, bleibt aber noch abzuwarten.

***) Diese Zelle wurde uns in freundlicher Weise von der General electric Co. für Versuchszwecke überlassen, wofür wir auch hier bestens danken.

Während man für das Spektralgebiet oberhalb 3500 Å meistens Zellen mit lichtempfindlichen Schichten aus Kalium- oder Cäsium-Legierungen verwendet, kommen für kürzere Wellenlängen als 3200 Å vor allem Natrium- und Cadmiumzellen in Frage (Fig. 2). Da keine Angaben erhältlich sind über die Empfindlichkeit der Zellen im kurzwelligen U.V., wurden unter sonst genau gleichen Bedingungen hintereinander je eine gasgefüllte Kalium-, Natrium- und Cadmium-Zelle von Pressler mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt und die entstehenden Photoströme gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

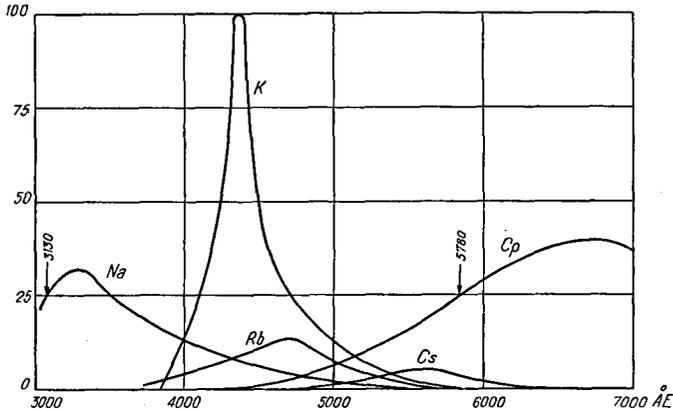


Fig. 2.

Empfindlichkeitsverteilung verschiedener lichtelektrischer Schichten in Spektrum konstanter Energie. (Nach einer Publikation (ohne Datum) der Firma O. Pressler, Leipzig C 1.)

Auffallend ist, dass unterhalb 3200 Å bis zu den kürzesten verwendeten Wellenlängen die Natriumzelle die weitaus grössten Photoströme liefert. Für alle Wellenlängen oberhalb 2600 Å ist sogar die Kaliumzelle noch empfindlicher als die Cadmiumzelle. Das Maximum der selektiven lichtelektrischen Empfindlichkeit liegt, wie schon oben ausgeführt, bei den Natriumzellen bei längeren Wellenlängen als bei den Cadmiumzellen, aber die absolute Empfindlichkeit, auf die es hier allein ankommt, ist doch bei den Natriumzellen überall grösser als bei den Cadmiumzellen. Damit bei allen drei Zellen einigermaßen gleiche Verhältnisse vorlagen, wurde die Spannung jeder Zelle 20 Volt unter der Zündspannung V_{\max} gewählt. Der Unterschied der Grösse der Photoströme für die einzelnen Zellen ist derart gross, dass das Gesamtergebn nicht verfälscht worden sein kann durch eine eventuell unpassende Wahl der Zellenspannung. Genau die gleichen Verhältnisse erhielten wir

beim Vergleich von Philips-Kaliumzellen mit Pressler-Natriumzellen und der General electric-Cadmiumzelle. Aus diesen Gründen verwendeten wir für die sämtlichen Arbeiten gasgefüllte Natrium-Quarzzellen.

Tabelle 1.

Vergleich dreier Pressler Quarzzellen mit verschiedenen lichtempfindlichen Schichten.

Wellenlänge (Linien- gruppen)	Lichtquelle	Kaliumzelle BKE 34/0740 $V_{\max}=148V.$ $V_z=128V.$	Natriumzelle BNaE 34/0845 $V_{\max}=138V.$ $V_z=118V.$	Cadmiumzelle BCdE 34/0948 $V_{\max}=194V.$ $V_z=174V.$
Å		Amp.	Amp.	Amp.
3020	Hg-Lampe	$i = 28 \cdot 10^{-11}$	$150 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
2800	„	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$40 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
2650	„	$10,5 \cdot 10^{-11}$	$90 \cdot 10^{-11}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$
2537	„	$18,5 \cdot 10^{-11}$	$160 \cdot 10^{-11}$	$22 \cdot 10^{-11}$
2480	„	$0,8 \cdot 10^{-11}$	$13 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
2399	„	$0,3 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$0,65 \cdot 10^{-11}$
2194	Cd-Funke	$0,15 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$0,25 \cdot 10^{-11}$
2144	„	$0 \cdot 10^{-11}$	$0,4 \cdot 10^{-11}$	ca. $0,06 \cdot 10^{-11}$

V. Die Messung der Photoströme.

1. Der Einfluss der natürlichen Schwankungen des Photostromes auf die Messgenauigkeit.

Die bisher benützte Elektrometer-Apparatur^{4) 12)} erwies sich zu unempfindlich, sobald man mit doppelt gereinigtem Licht von kleinerer Wellenlänge als 3000 Å arbeiten wollte. Um die übliche Messmethodik anwenden zu können, musste zur Verstärkung der Photoströme geschritten werden. Diese kann nun nicht beliebig weit getrieben werden, da sonst die Störungen, die von den sog. natürlichen Schwankungen des Photostromes und anderen Ursachen, wie z. B. Inkonzanz der Lichtquelle, ungleichmässige Ionisierung in gasgefüllten Zellen, ungleichmässige Elektronenemission im Heizdraht der ersten Verstärkerröhre etc., herrühren, zu gross werden. Die dadurch bewirkte Inkonzanz des Nullpunktes kann derart werden, dass die Messgenauigkeit wesentlich beeinträchtigt wird.

Durch geeignete Versuchsbedingungen kann man die meisten der erwähnten Störungsquellen soweit beseitigen, dass die wirklich auftretenden Störungen hauptsächlich von den natürlichen Schwankungen des Photostromes herrühren (s. Tabelle 7, S. 36). Diese rühren bekanntlich daher, dass der Photostrom, der sich aus den

einzelnen durch das Licht aus der Kathode der Photozelle ausgelösten Elektronen zusammensetzt, statistischen Schwankungen unterworfen ist. Wie STEINKE⁴⁶⁾ zeigte, kann jeder Austritt eines Photoelektrons als Zufallsereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung aufgefasst werden, so dass die mittlere relative Schwankung gegeben ist durch $\bar{\sigma} = 1/\sqrt{Z}$, wobei Z die Zahl der in gleichen Zeiten austretenden Elektronen bedeutet. Diese Schwankungen des Photostromes werden nun in gasgefüllten Zellen noch vergrössert, wenn die Verstärkung des Elektronenstromes durch Stossionisation in der Zelle selbst einen bestimmten Wert überschreitet. Solange der ursprüngliche Photostrom auf diese Weise nicht mehr als 50mal verstärkt wird, erfolgt die Verstärkung praktisch verzerrungsfrei; die auftretenden Schwankungen weisen also die nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu erwartende Grösse auf⁴⁶⁾.

Tabelle 2.

Die natürlichen Schwankungen kleiner Photoströme.

Photostrom i in Amp.	Photostrom in Elektr./Sek.	Mittlere relat. Schwankung $\bar{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{Z}}$	Absolutwert der Schwankungen d. Photostromes
Amp.	El./Sek.		Amp.
$1,59 \cdot 10^{-11}$	$Z = 10^8$	$\bar{\sigma} = 10^{-4} = 0,01\%$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
$1,59 \cdot 10^{-13}$	10^6	$= 10^{-3} = 0,1\%$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$1,59 \cdot 10^{-15}$	10^4	$= 10^{-2} = 1\%$	$1,6 \cdot 10^{-17}$

Für die folgenden Betrachtungen setzen wir nun voraus, dass die Spannung an der gasgefüllten Photozelle nie einen so grossen Betrag erreicht, dass dadurch die von STEINKE angegebene Grenze überschritten wird. Durch Aufnahme der Stromspannungs-Charakteristiken für jede verwendete Photozelle wurde diese Grenze experimentell festgelegt (in Fig. 4 mit Pfeilen bezeichnet). In Tabelle 2 erkennt man den Einfluss, den die natürlichen Schwankungen auf die Genauigkeit mit der kleine Photoströme gemessen werden können, ausübt. Diese Tabelle wurde unter der Annahme berechnet, dass ausser der erwähnten keine anderen Ursachen für die Inkonstanz des Photostromes vorhanden sind.

Da ein Photostrom natürlich höchstens auf so viel Prozent genau gemessen werden kann, wie die natürlichen Schwankungen betragen, so bedeutet die Angabe von $\bar{\sigma}$ in Prozent direkt die maximal erreichbare Genauigkeit in der Strommessung und damit der Lichtintensitätsmessung. Durch Häufung der Messresultate

kann man selbstverständlich einen kleineren relativen Fehler des Mittelwertes erhalten.

Wenn man also z. B. mit Hilfe von hochempfindlichen Verstärkern mit sehr kleinen Photoströmen arbeiten will, dann wird der Messgenauigkeit sehr bald eine Grenze gesetzt. Bei einem Photostrom der Grössenordnung von 10^{-13} Amp. z. B. kann man im günstigsten Fall noch mit einer Genauigkeit von 0,1% rechnen, vorausgesetzt, dass die Verstärkerapparatur eine Stromempfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-16}$ Amp. aufweist. Kleinere Photoströme können aus prinzipiellen Gründen nur mit geringerer Genauigkeit gemessen werden.

Tabelle 7 (S. 36) zeigt die mit der neuen Apparatur wirklich beobachteten Schwankungen. Man erkennt, dass sie durchwegs etwas grösser, aber doch von der gleichen Grössenordnung sind wie die berechneten natürlichen Schwankungen. Das ist leicht verständlich, da die Inkonstanz der Lichtquelle nicht eliminiert wurde bei diesen Messungen, die mit einer Einzellenanordnung ausgeführt wurden. Zudem dürfte es kaum ganz gelingen, alle übrigen Störungsquellen derart vollkommen zu beseitigen, dass man wirklich nur die theoretisch berechneten natürlichen Schwankungen beobachtet.

2. Die verschiedenen Methoden zur Messung des Photostromes.

a) Lichtzählrohre. Da eine Verstärkerapparatur mit einer Stromempfindlichkeit von ca. 10^{-16} Amp. einige Vorsicht im Aufbau und in der Bedienung verlangt, stellte sich zu Beginn der Arbeit die Frage, ob man nicht einfacher an Stelle der Photozellen sog. Lichtzählrohre verwenden könnte, wie sie von RAJEWSKI und anderen Autoren^{25) 26) 47) 48) 49) 50) 51) 52)} entwickelt wurden. Diese Zählrohre zeichnen sich durch grosse Empfindlichkeit bei relativ einfachem Aufbau aus. Es gelingt, Ströme von 0,05 Elektr./Sek. nachzuweisen. Die Tatsache, dass die Messung eines Photostromes im Zählen der durch das Licht ausgelösten Elektronen besteht, erweist sich nun aber als ein so grosses Hindernis, dass die Zählrohre für unsere Zwecke nicht in Frage kommen. Mit einfacheren Zählvorrichtungen erreicht man im günstigsten Fall Zählgeschwindigkeiten von 200 Elektr./Sek.*). Das bedeutet

*) Das A.E.G. Schnellzählrelais gestattet Stossfrequenzen von mehreren 100 Stössen/Min. zu registrieren, während man mit einer Thyatron-Zählerschaltung nach WYNN-WILLIAMS⁵³⁾ ca. 100 bis 200 Stösse/Sek. zählen kann. Unter bestimmten Umständen kann man noch etwas grössere Zählgeschwindigkeiten erreichen.

aber, dass zur Erreichung einer Messgenauigkeit von 1% 10^4 Elektronen gezählt werden müssen und 10^6 Elektronen für eine Genauigkeit von 0,1%. Jede Messung eines Photostromes benötigt also ca. 1 Minute resp. 100 Minuten. Zudem wäre es unmöglich, die bequeme und genaue Substitutionsmethode für die Absorptionsmessungen zu verwenden. So lange man Photoströme zur Verfügung hat, die nicht kleiner als 10^{-13} Amp. sind, erweist sich die unten beschriebene Verstärkerapparatur also aus zwei Gründen der Verwendung von Lichtzählrohren überlegen: Die Messungen können wesentlich rascher erfolgen und die Substitutionsmethode, die erst die grössten Genauigkeiten erreichen lässt, kann ohne weiteres angewendet werden. Wenn aber die Photoströme derart klein sind, dass die Genauigkeit der Messungen infolge der natürlichen Schwankungen ohnehin stark herabgesetzt wird, also für Photoströme kleiner als 10^{-15} Amp., sind die Lichtzählrohre unserer Anordnung überlegen.

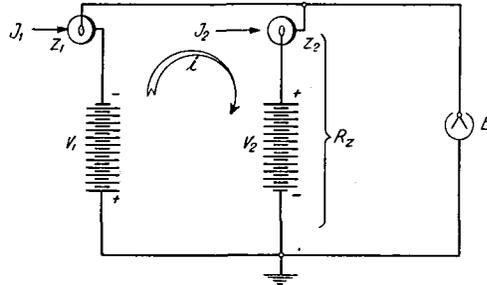


Fig. 3.

Prinzip der Schaltung der Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen.

b) Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen. Wenn man durch geeignete Massnahmen mit Hilfe der bisher verwendeten Elektrometer-Apparaturen eine wesentlich grössere Empfindlichkeit erreichen könnte als bisher, dann könnte man auf eine Verstärkeranlage verzichten. Das wäre in verschiedener Beziehung ein grosser Vorteil. Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir die bisher verwendete Elektrometer-Apparatur und die damit erreichte Stromempfindlichkeit näher untersuchen. Das Wesentliche an dieser Anordnung ist, dass zur Elimination der Lichtschwankungen zwei Zellen verwendet werden, deren Schaltung schematisch in Fig. 3 gezeichnet ist. Es wird sich zeigen, dass man die Empfindlichkeit einer solchen Schaltung nicht wesentlich steigern kann, während man mit einer geeigneten Verstärkeranordnung noch mindestens mit 500 mal kleineren Photoströmen bei annähernd der gleichen Genauigkeit arbeiten kann.

Die Zelle Z_2 , die zur Kompensation des Photostromes der Messzelle Z_1 dient und die zugleich vorhandene Schwankungen der Lichtintensität eliminiert, übernimmt die Rolle eines Hochohm-Widerstandes vom variablen Widerstand R_Z . Bei Kompensation, wenn also die Photoströme der beiden Zellen gleich sind, was durch passende Wahl der Zellenspannungen V_1 und V_2 erreicht wird, zeigt das Elektrometer E keinen Ausschlag. Ganz analog

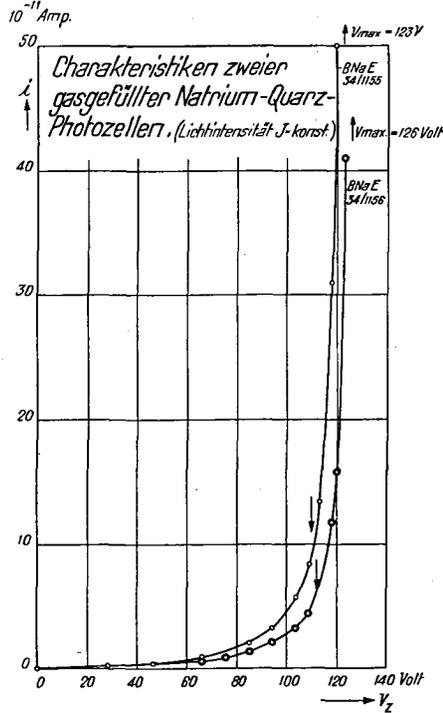


Fig. 4.

zu den Einzellen-Kompensationsschaltungen mit einem Hochohm-Widerstand, ist dann der Spannungsabfall des Photostromes i am Widerstand R_Z , also der Kompensationszelle, gleich der Spannung V_2 , die an dieser Zelle liegt. Die Grösse R_Z ist nun abhängig von der Intensität J_2 des Lichtes, das auf Z_2 fällt, und zwar derart, dass bei grösserer Lichtintensität R_Z kleiner ist als bei kleiner Lichtintensität. Wie man leicht überlegen kann, werden durch diese Einrichtung Schwankungen der Lichtintensität in gewissen Grenzen ausgeglichen. Als Kompensationszelle kann natürlich nur eine solche Zelle verwendet werden, die eine genügend steil ansteigende Charakteristik besitzt, also eine mit Edel-

gas gefüllte Zelle. Als Messzellen eignen sich Vakuum- wie auch gasgefüllte Zellen, nur sind letztere dort vorzuziehen, wo man mit sehr kleinen Lichtintensitäten arbeiten muss. Im folgenden verwenden wir daher immer gasgefüllte Photozellen.

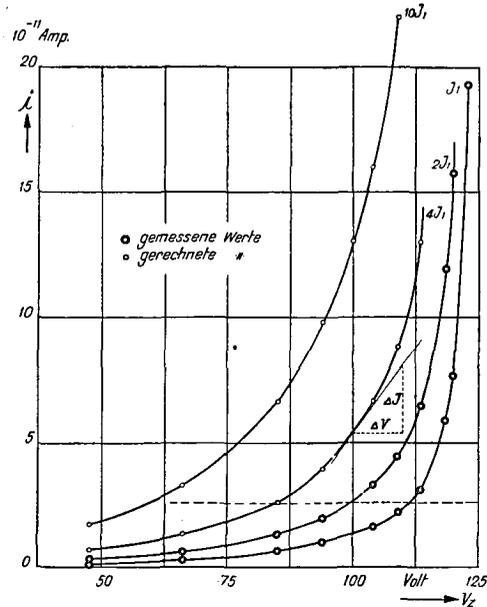


Fig. 5.

Charakteristiken der gasgefüllten Natriumzelle BNaE 34/1156 für verschiedene Lichtintensitäten J .

Um einen Begriff von der *Stromempfindlichkeit* Δi einer solchen Apparatur zu erhalten, muss man die Grösse kennen, die der Photozellenwiderstand R_Z unter verschiedenen Umständen annimmt. Deshalb bestimmten wir die Stromspannungs-Charakteristiken von 4 Natrium-Quarzzellen, die wir für die meisten Messungen verwendeten, mit Hilfe einer Einzelzellenanordnung und berechneten R_Z nach der Formel $R_Z = \frac{\Delta V}{\Delta J}$. Da die Charakteristik einer gasgefüllten Zelle (Fig. 4 und 5) keine Gerade ist, hängt R_Z sowohl von der angelegten Spannung als auch von der auffallenden Lichtintensität ab. Es ergab sich, dass die verschiedenen Zellen fast gleiche Resultate lieferten, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind*).

*) Bei anderen Zellentypen, die eventuell stärker ansteigende Charakteristiken besitzen, hat der Zellenwiderstand natürlich einen kleineren Wert. Die ganze Betrachtung wird hier nur auf die Pressler-Natrium-Quarzzellen bezogen, da sich diese für unsere Zwecke als sehr geeignet erwiesen.

Für noch kleinere Photoströme wächst der Zellenwiderstand R_z noch mehr. Die Zahlen in Tabelle 3 gelten natürlich nur angenähert, da sie von Zelle zu Zelle etwas verschieden sind und stark von den äusseren Umständen abhängen. Das ersieht man aus den Tabellen 4 und 5, in denen für eine bestimmte Zelle (BNaE 34/1156) aus den Charakteristiken, die bei verschiedener Belichtung der Zelle aufgenommen wurden, die Werte von R_z berechnet sind, und zwar im ersten Fall bei konstanter Zellenspannung und im zweiten Fall bei konstantem Photostrom.

Aus der Tabelle 4 erkennt man, dass der Zellenwiderstand ungefähr umgekehrt proportional der Lichtintensität ist bei konstanter Zellenspannung, und aus Tabelle 5 ergibt sich die Tatsache, dass R_z für eine bestimmte Zelle nicht gleich ist für einen bestimmten Wert des Photostromes, der durch passende Wahl der Zellenspannung und der Lichtintensität eingestellt wird. R_z ist umso grösser, je kleiner die Zellenspannung, also je grösser die Belichtung ist bei konstant gehaltenem Photostrom.

Nun lässt sich leicht die Stromempfindlichkeit Δi der Elektrometeranordnung berechnen. In der dritten Kolonne der Tabelle 3 sind die betreffenden Angaben zusammengestellt für den Fall, dass ein Einfaden-Elektrometer von $\Delta V = 3 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. Empfindlichkeit verwendet wird*). Aus dieser Tabelle ersieht man, dass mit abnehmendem Photostrom automatisch die Stromempfindlichkeit der Anordnung erhöht wird, trotz gleichbleibender Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers, da der Zellenwiderstand R_z steigt. Die Stromempfindlichkeit beträgt immer ca. 0,01% des Photostromes. Aus der letzten Kolonne sieht man ferner, dass die natürlichen Schwankungen erst bei den kleinsten Photoströmen ungefähr von der Grössenordnung der Stromempfindlichkeit der Anordnung werden**).

*) Mit dem von uns für diese Untersuchungen verwendeten Einfaden-Elektrometer nach Wulf lässt sich vorübergehend eine Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. erreichen, aber der Faden ist dann so instabil, dass Präzisionsmessungen kaum ausgeführt werden können.

**) Beim jahrelangen Arbeiten mit einer solchen Elektrometer-Apparatur hat sich, nach den Erfahrungen im Institut von Prof. Dr. v. HALBAN, rein empirisch gezeigt, dass es für die Erreichung höchster Genauigkeit günstiger ist, wenn die auf die Zelle fallende Lichtintensität relativ klein ist und dafür die Spannung an der Zelle hoch gewählt wird (natürlich immer ca. 10–20 Volt unter der Glimmspannung), als wenn die Lichtintensität so gross ist, dass die Zellenspannung wesentlich erniedrigt werden kann. Letzteres ist z. B. bei Messung kleiner Extinktionen von 0,2 bis 0,3 der Fall. Das äussert sich so, dass in diesem Fall der enterdete Elektrometerfaden eine gewisse Unruhe aufweist. Aus der Tabelle 5 erkennt man, dass R_z umso grösser wird, je kleiner die Zellenspannung, also je grösser die Belichtung ist. Dadurch wird die Stromempfindlichkeit der Anordnung erhöht, und man nähert sich der Grenze, wo sich die natürlichen Schwankungen und eventuell andere Störungen bemerkbar machen.

Tabelle 3.

Widerstand von gasgefüllten Natrium-Quarz-Photozellen bei verschiedener Grösse des Photostromes.

Photostrom i	Zellenwiderstand R_Z	Stromempfindlichkeit $\Delta i = \frac{\Delta V}{R_Z}$	Natürliche Schwankungen $\bar{\sigma}$
Amp. $2 \cdot 10^{-9}$	Ohm ca. $1 \cdot 10^{10}$	Amp. $3 \cdot 10^{-13}$	Amp. ca. $\pm 2 \cdot 10^{-14}$
$2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$\pm 6 \cdot 10^{-15}$
$2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{-15}$	$\pm 2 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 4*).

Widerstand der Natrium-Quarzzelle BNaE 34/1156 bei konstant gehaltener Zellenspannung.

Zellenspannung $V_z = 100$ Volt = konstant.

Lichtintensität	Photostrom i	Zellenwiderstand R_Z
	Amp.	Ohm
J_1	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{12}$
$J_2 = 2 J_1$	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{11}$
$J_3 = 4 J_1$	$5,25 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{11}$
$J_4 = 10 J_1$	$13 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$

Tabelle 5*).

Widerstand der Natrium-Quarzzelle BNaE 34/1156 bei konstant gehaltenem Photostrom.

Photostrom $i = 2,65 \cdot 10^{-11}$ Amp. = konstant.

Lichtintensität	Zellenspannung V_z	Zellenwiderstand R_Z
	Volt	Ohm
J_1	111	$5 \cdot 10^{11}$
$2 J_1$	100	$7 \cdot 10^{11}$
$4 J_1$	85	$9 \cdot 10^{11}$
$10 J_1$	60	$11 \cdot 10^{11}$

*) Die Zahlen der letzten zwei Zeilen jeder dieser Tabellen wurden nicht wirklich gemessen, sondern aus den Daten der ersten beiden Zeilen umgerechnet unter Annahme von Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom. Das ist in diesem Fall erlaubt, da die ganze Betrachtung sich nur auf Grössenordnungen bezieht, während die Abweichungen von der Proportionalität selten mehr als 10% betragen.

Beim Anblick der Tabelle 3 könnte man also glauben, dass die Zweizellen-Elektrometer-Anordnung beliebig kleine Photoströme mit 0,01% Genauigkeit auf diese Art zu messen gestattet. Die Erfahrung zeigt aber, dass dem nicht so ist; denn sehr oft wird über mangelnde Empfindlichkeit der Anordnung geklagt, sobald Messungen im U. V. oder bei gut gereinigtem Licht durchgeführt werden. Das rührt daher, dass die Apparatur mit steigendem Wert von R_z , also mit abnehmender Lichtintensität zeitlich sehr träge wird. Die sog. Halbwertszeit τ , also die Zeit, in der eine Spannung V_0 infolge Abfliessen der Ladung über einen Widerstand R auf die Hälfte gesunken ist, ergibt sich leicht zu $\tau = \ln 2 \cdot R \cdot C$, wobei C die Kapazität des ganzen angeschlossenen Systems bedeutet, also in unserem Fall die Kapazität des Elektrometers, der Photozellen und der Leitungen. Mit Hilfe eines geeichten HARMS'schen Kondensators¹⁸⁾*) bestimmten wir C für eine Zweizellen-Elektrometer-Apparatur zu ca. 90 cm. Die unter Zugrundelegung dieses Wertes berechneten Halbwertszeiten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Hinter jedem Wert von R ist die Photostromstärke angegeben, die einem Zellenwiderstand R_z von der betreffenden Grösse entspricht.

Tabelle 6.

Halbwertszeiten einer Zweizellen-Elektrometerapparatur.

$R = 10^{10}$ Ohm	($i = 2 \cdot 10^{-9}$ Amp.)	$\tau = 0,7$ Sek.
$R = 10^{11}$ Ohm	($i = 2 \cdot 10^{-10}$ Amp.)	$\tau = 7$ Sek.
$R = 10^{12}$ Ohm	($i = 2 \cdot 10^{-11}$ Amp.)	$\tau = 70$ Sek.
$R = 10^{13}$ Ohm	($i = 2 \cdot 10^{-12}$ Amp.)	$\tau = 700$ Sek.

Man sieht, dass die Apparatur schon bei Verwendung eines Widerstandes von 10^{11} Ohm ziemlich träge ist, das bedeutet aber, dass mit einer Zweizellen-Apparatur der Schaltung der Fig. 3 nur mit Photoströmen, die grösser als $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. sind, gearbeitet werden kann. Bei kleinerem Photostrom „kriecht“ der Elektrometerfaden**). Bei Verwendung einer Auflademethode^{54) 55)}

*) Die Benützung des Kondensators wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Prof. Dr. PAUL SCHERRER von der Eidgen. Techn. Hochschule ermöglicht.

**) Man könnte daraus schliessen, dass doch mit sehr kleinen Photoströmen gearbeitet werden könnte, wenn man genügend lange Zeit für jede einzelne Messung verwenden würde. Das geht aber nicht, da die Kompensation der beiden Photoströme nicht sehr lange Zeit derart bleibt, dass Präzisionsmessungen durchgeführt werden können. (Der Elektrometerfaden weist meistens einen schwachen Gang in einer Richtung auf.)

kann man natürlich weiterkommen, muss aber verschiedene Nachteile in Kauf nehmen (s. S. 41). Diese Resultate stehen ganz in Einklang mit den Erfahrungen mit einer andern lichtelektrischen Zweizellenanordnung⁴⁾ in unserm Institut, mit der auch nie mit Photoströmen, die kleiner als $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. sind, gemessen werden konnte*).

Da bei Verwendung eines Einfaden-Elektrometers von ca. $3 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. Empfindlichkeit auch für die kleinsten Photoströme von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. die grösstmögliche Genauigkeit von ca. 0,01% erreicht werden kann, so hat es gar keinen Sinn, ein Elektrometer von wesentlich grösserer Empfindlichkeit, z. B. ein Quadrant-Elektrometer (Empfindlichkeit bis 10^{-5} Volt/Skt.) zu verwenden. Die Apparatur würde nur überempfindlich, die natürlichen Schwankungen müssten sich bemerkbar machen, während doch keine wesentlich kleineren Ströme genau gemessen werden können. Ganz das gleiche gilt für einen Gleichstromverstärker grosser Empfindlichkeit, bei dem die Kompensationszelle als variabler Gitterableit-Widerstand der Elektrometerröhre dient.

c) Einzellen-Elektrometer-Apparaturen. Andere Verhältnisse bestehen, wenn man nur eine Photozelle verwendet, und die Lichtschwankungen mit einer sog. Flimmermethode, die wir weiter unten beschreiben werden, eliminiert. Die Messung des Photostromes geschieht dann meistens durch Bestimmung des Spannungsabfalles, der durch den Photostrom an einem festen Hochohm-Widerstand R entsteht. Die Stromempfindlichkeit einer solchen Anordnung ist natürlich konstant, also unabhängig von der Grösse des Photostromes. Der feste Widerstand R darf aber auch hier nicht grösser als 10^{11} Ohm gewählt werden, da sonst die Trägheit der Anordnung viel zu gross würde. Die Stromempfindlichkeit einer derartigen Apparatur beträgt $3 \cdot 10^{-14}$ Amp., so dass Photoströme von $3 \cdot 10^{-11}$ Amp. auf 0,1% genau gemessen werden können. Durch Verwendung empfindlicherer Elektrometer, also vor allem eines Quadrant- oder Compton-Elektrometers, kann die Stromempfindlichkeit vergrössert werden, z. B. auf $3 \cdot 10^{-16}$ Amp. bei einer Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers von 30,000 Skt./Volt. Das ist aber nur möglich bei Verzicht auf die bewährte Methode der Eliminierung der Lichtschwankungen mit zwei Zellen. Man ist daher für Präzisionsmessungen auf die Verwendung einer konstant brennenden Lichtquelle angewiesen, da sich, wie wir sehen werden, die Einzellen-Flimmermethoden zur Eliminierung der Lichtschwankungen für kleine Photoströme nicht eignen.

*) Nach mündlicher Mitteilung von Dr. KORTÜM.

Um also eine grosse Messgenauigkeit bei sehr kleinen Photostromen und inkonstant brennender Lichtquelle zu erreichen, muss man auf die bisher verwendete und sehr gut bewährte Zweizellen-Elektrometer-Methode verzichten und eine andere Schaltung zur Eliminierung der Lichtschwankungen in Verbindung mit einem hochempfindlichen Verstärker verwenden. Im folgenden werden wir die aus diesen Versuchen und Überlegungen hervorgegangene Apparatur beschreiben.

d) Gleichstromverstärker.

aa) Allgemeines über die Verstärkung kleiner Gleichströme. Da in den letzten Jahren über Verstärker-Anordnungen zur Messung kleiner Ströme oder Spannungen eine sehr umfangreiche Literatur entstanden ist, können wir uns kurz fassen. Das Prinzip der Verstärkung schwacher Gleichströme beruht darauf, dass der zu verstärkende Strom i_G über einen grossen Gitterableit-Widerstand R_a einer Elektronenröhre geleitet wird. Dadurch erleidet das Gitterpotential eine Änderung $\Delta V_G = R_a \cdot i_G$, was eine Änderung des Anodenstromes um $\Delta i_a = S \cdot \Delta V_G = S \cdot R_a \cdot i_G$ bewirkt. $S \cdot R_a = f$ wird als der Verstärkungsgrad bezeichnet. In dieser einfachen Form sind diese Gleichungen nur gültig, wenn der Isolationswiderstand R_i des Gitters der Elektronenröhre sehr gross ist gegenüber dem Gitterableit-Widerstand R_a . Vorausgesetzt ist ferner, dass die Spannungsquelle, die den zu messenden Strom liefert, einen sehr grossen internen Widerstand, verglichen mit R_a , besitzt*). Bei Verwendung einer Brückenschaltung mit einer oder zwei Verstärkerröhren beträgt der Verstärkungsfaktor nur die Hälfte des oben angegebenen Wertes ⁵⁶). Da nun bei den sog. Elektrometerröhren, also den Röhren mit hochisoliertem Gitter, der Isolationswiderstand des Gitters R_i ungefähr 10^{15} Ohm beträgt, kann der Gitterableit-Widerstand R_a bis auf über 10^{13} Ohm erhöht werden. Praktisch wird man aber nicht über 10^{11} Ohm gehen, da sonst auch hier die Anordnung grosse zeitliche Trägheit aufweisen würde. Obschon nun bei diesen Spezialröhren die Steilheit infolge der besonderen Konstruktion viel kleiner ist als bei den gewöhnlichen Elektronenröhren (ca. $2 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt gegenüber ca. 10^{-3} Amp./Volt), erreicht man doch Verstärkungsfaktoren von 10^6 bis 10^7 . Bei Verwendung eines Galvanometers von $1 \cdot 10^{-10}$ Amp./Sk. Empfindlichkeit können also Ströme von $1 \cdot 10^{-16}$ Amp. noch nachgewiesen werden. Noch kleinere Ströme

*) Das ist bekanntlich der Grund für die Schwierigkeiten der Verstärkung von Gleichströmen, die von Sperrschicht-Photozellen und von Thermoelementen geliefert werden.

könnte man durch Verwendung eines empfindlicheren Galvanometers, grösserer Hochohm-Widerstände oder durch Verstärkung des Anodenstromes der Elektrometerröhre durch weitere Verstärkerstufen messen. Jeder dieser drei Möglichkeiten hatten aber solche Nachteile an, teils infolge zeitlicher Trägheit, teils infolge Störungen durch Batterieschwankungen und äussere Einflüsse, dass die angegebene Stromempfindlichkeit wohl die maximal relativ bequem erreichbare bedeutet*).

Ganz in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen und den Erfahrungen beim Bau der unten beschriebenen Anordnung stehen die Angaben verschiedener Autoren, die in neuerer Zeit Apparaturen zur bequemen Messung von kleinsten Photoströmen gebaut haben. DU BRIDGE⁵⁷⁾ beschreibt eine Brückenschaltung mit zwei FP 54 Elektrometerröhren, deren Stromempfindlichkeit $4 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm beträgt. Durch Verwendung eines grösseren Hochohm-Widerstandes könnte die Empfindlichkeit noch etwas gesteigert werden. CUSTERS²⁰⁾ erreicht mit einer Brückenschaltung mit 2 Philips-Elektrometerröhren 4060 eine Empfindlichkeit von $3-4 \cdot 10^{-15}$ Amp./mm, wobei die Schwankungen des Photostromes infolge äusserer Störungen ca. $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. betragen. WHITFORD¹⁷⁾ erzielt mit einer Einröhren-Schaltung eine Stromempfindlichkeit von $1,2 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm. Die Schwankungen des Galvanometerauschlages betragen ca. $\pm 0,9$ mm, also $\pm 1,1 \cdot 10^{-16}$ Amp. Mit der unten beschriebenen Anordnung erreichten wir eine Stromempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm. Die durch äussere Einflüsse bewirkte Unruhe des Galvanometers beträgt höchstens $\pm 0,5$ mm**). Eine grössere Empfindlichkeit lässt sich kaum erreichen, wenn man Wert auf rasches und bequemes Arbeiten legt.

bb) Die Ausführung des hier verwendeten Verstärkers. Als Schaltung für den eigentlichen Verstärker wurde eine Zweiröhren-Wheatstone-Brückenschaltung gewählt, wie sie von verschiedenen Autoren^{16) 56) 57)} (vgl. die zusammenfassenden Berichte⁵⁸⁾ und ⁵⁹⁾) zur Elimination der Batterieschwankungen empfohlen wurde. Der Hauptgrund für die Verwendung zweier Elektrometerröhren liegt aber darin, dass es dadurch möglich ist,

*) Bei Verwendung einer Auflademethode, bei der das freie Gitter einer Elektrometerröhre durch den zu messenden sehr kleinen Strom aufgeladen wird, kann man sehr viel kleinere Ströme messen (bis $3 \cdot 10^{-19}$ Amp.^{18) 19) 57)}). Diese Methode kommt aber für das hier gestellte Problem aus den schon erwähnten Gründen nicht in Betracht.

***) Mit einem Galvanometer von $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./mm Empfindlichkeit erreichten wir sogar $5 \cdot 10^{-17}$ Amp./mm, wobei allerdings die Schwingungsdauer 13 Sekunden betrug. Wir zogen es daher vor, mit einem etwas unempfindlicheren Galvanometer zu arbeiten.

zur Eliminierung der Lichtschwankungen zwei Photozellen zu verwenden, von denen jede mit dem Gitter einer Röhre verbunden ist. Dadurch treten die Nachteile nicht auf, die bei den üblichen Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen die Verwendung sehr kleiner Photoströme unmöglich machen. Die Schaltung ist aus Fig. 6 ersichtlich. Da ähnliche Schaltungen sowie die Bedingungen, unter denen eine Kompensation der Batterieschwankungen erfolgt, schon mehrfach veröffentlicht wurden, erübrigt sich eine nähere Beschreibung der Schaltung. Die Anordnung der Photozellen-

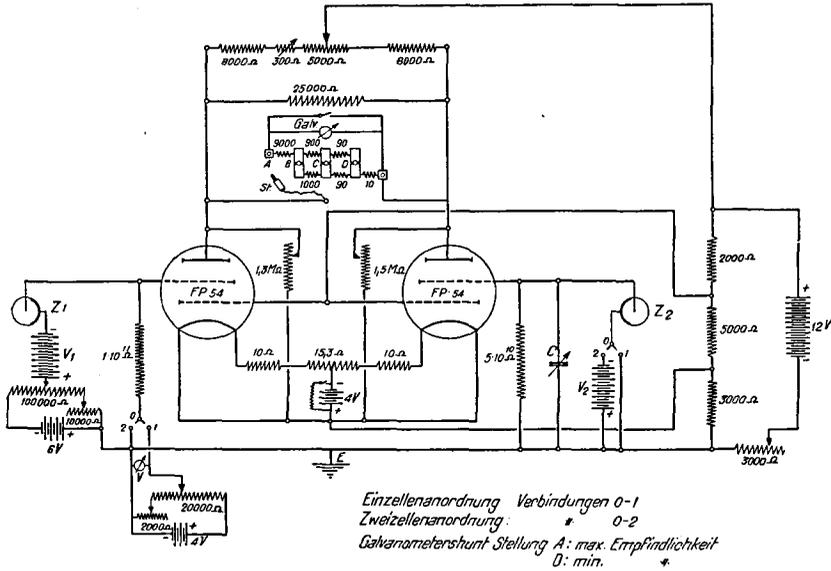


Fig. 6.
Schaltungsschema des Verstärkers und der Photozellenkreise.

kreise wurde so getroffen, dass durch Umstecken zweier Drähte (von 0—2 auf 0—1) und die Verdunklung der Kompensationszelle, aus der Zweizellen-Anordnung sofort eine Einzellens-Kompensationsanordnung entsteht. Die Einzellenschaltung findet immer dann Verwendung, wenn die Grösse der Photoströme sowie deren Schwankungen ermittelt werden sollen. Für die eigentlichen Präzisionsmessungen hingegen kommt nur die Zweizellenmethode in Betracht.

Auf die experimentelle Ausführung des Verstärkers verwendeten wir grösste Sorgfalt. Um kurze Gitterleitungen zu erhalten, montierten wir die Photozellen, die Elektromerröhren und Hochohm-Widerstände möglichst nahe beieinander im Vakuum-Gefäss (Bild 2). Die beiden Photozellen wurden gegen

das Licht der Glühdrähte der Röhren durch passende Abschirmungen, die auf dem Bild entfernt wurden, vollkommen geschützt. Sowohl die Photozellen, wie auch die Verstärkeröhren erhielten geerdete Schutzringe, die oberflächliche Kriechströme verhindern. Die Gitterleitungen sind ausschliesslich mit Quarz und Bernstein isoliert, so dass keine störenden Nebenschlüsse auftreten können, die die Verwendung der teuren Elektrometerröhren illusorisch machen würden. Bis auf ganz wenige unentbehrliche Drehwiderstände, waren alle Widerstände fest gewickelt. Alle Verbindungen wurden verlötet, vor allem auch die Anschlüsse an die Akkumulatoren; denn es ist bekannt, dass besonders der Heizstromkreis gegen schlechte Kontakte empfindlich ist. Als Vakuumgefäss dient ein starkwandiger Eisenzylinder von ca. 20 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, dem unten ein sehr starker Boden und oben ein Flansch angeschweisst wurden. Die Dichtung des Deckels erfolgt durch eine Gummipackung. Das ganze Gefäss wurde auf ca. 1 mm Hg-Druck evakuiert und der Druck mit einem kleinen Quecksilbermanometer kontrolliert. Er blieb während Wochen konstant. Die Durchführung der 12 Drähte, die die Verbindung mit den äusseren Schaltelementen des Verstärkers herstellen, erfolgt durch Hartgummi, der in passenden Buchsen eingelassen ist und mit Picein abgedichtet wird. Durch eine sehr stabile Montierung aller Teile wurde eine weitgehende Unempfindlichkeit der Apparatur gegen Erschütterungen erreicht.

Der Heizstrom der Röhren wird zwei 2 Volt-Bleiakkumulatoren von 64 Ah Kapazität entnommen; während eine Stahl-Akkumulatorenbatterie von 12 Volt und 20 Ah Kapazität als gemeinsame Spannungsquelle für Anoden-, Raumladegitter- und Steuergitter-Spannung dient. Jede dieser Batterien ist getrennt für sich in einem ganz abgeschlossenen Teil des grossen Eisenblechkastens untergebracht, der den ganzen Verstärker enthält. Es wird auf das sorgfältigste vermieden, dass Säure- bzw. Laugendämpfe an die Schaltelemente des Verstärkers gelangen können. Im Laufe der Zeit würden dadurch Störungen entstehen. Nach dem Einschalten des Verstärkers muss man ca. $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde warten, bis sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hat und bis die elektrischen Ladungen auf den Glaswänden und an anderen Orten konstante Werte angenommen haben. Nachdem die richtige Grösse für die verschiedenen Widerstände bestimmt worden war, musste während mehrerer Jahre nur dann die Kompensation etwas nachgestellt werden, wenn die Akkumulatoren frisch geladen worden waren. Die Temperatur des Zimmers wird durch einen elektrischen Thermoregulator konstant gehalten. Trotz allen

diesen Massnahmen trat zu Beginn ein störender Gang des Galvanometer-Nullpunktes von ca. 1 mm/Min. auf. Bei Verstärkern grosser Empfindlichkeit wurde diese Erscheinung schon öfters beobachtet^{19) 20) 59)}. Es zeigte sich, dass das Absinken der Spannung der Heizakkumulatoren die Ursache dafür ist, obschon die Stromentnahme für die beiden FP 54 Röhren zusammen nur ca. 0,18 Amp. beträgt und die Akkumulatoren eine Kapazität von 64 Ah besitzen*). Diese Störung konnte dadurch beseitigt werden, dass den Blei- sowie den Stahl-Akkumulatoren dauernd Strom entnommen wurde. Um die Lebensdauer der Röhren zu verlängern, sind die Blei-Akkumulatoren über einen passend gewählten Widerstand kurzgeschlossen, so dass ihnen immer die gleiche Stromstärke 0,18 Amp. entnommen wird. Die Stahl-Akkumulatoren sind monatelang eingeschaltet. Ca. 48 Stunden nach dem Beginn der Stromentnahme ist die Spannung der Akkumulatoren so konstant, dass der verbleibende Gang des Galvanometers weniger als 2 mm/15 Min. beträgt, auch wenn der Verstärker selbst nur $\frac{1}{2}$ Stunde in Betrieb genommen wird**).

Alle diese Massnahmen zusammen bewirkten eine hervorragende Ruhe des Galvanometer-Nullpunktes. Die Störungen, die durch äussere Einflüsse, vor allem Erschütterungen, bewirkt werden, betragen höchstens $\pm 0,5$ mm bei einer Empfindlichkeit der Anordnung von $2 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm. Bei Messung von Photoströmen treten natürlich teilweise viel grössere Schwankungen auf, die aber ihre Ursache nicht im Verstärker selbst haben, sondern vor allem durch die natürlichen Schwankungen des Photostromes bewirkt werden.

Als Galvanometer dient ein Instrument von Leeds & Northrup Co. von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp./mm Empfindlichkeit, das einen Spulenwiderstand von 518 Ohm und einen kritischen Dämpfungswiderstand von 10,000 Ohm besitzt. Es ist dauernd kurzgeschlossen, ausser wenn Messungen durchgeführt werden. Da die Empfindlichkeit des Galvanometers für alle Photoströme, die grösser als ca.

*) Eine andere Apparatur gleicher Empfindlichkeit, bei der 2 Philips-Röhren 4060 Verwendung fanden, zeigte einen wesentlich grösseren Gang des Nullpunktes von ca. 5 mm/Min., da diese Röhren zusammen einen Heizstrom von ca. 1,6 Amp. benötigen.

**) Eine genaue Messung des Absinkens der Spannung von Stahl- und Blei-Akkumulatoren grosser Kapazität mit Hilfe eines Kompensationskastens und eines hochempfindlichen Galvanometers ergab, bei gleicher Stromentnahme, eine mehr als 10mal grössere prozentuale Spannungsabnahme der Stahl- gegenüber den Blei-Akkumulatoren; und zwar beträgt die Spannungsabnahme ca. 0,2%/Std. bei einer Stahl-Akkumulatoren-Batterie von 60 Ah Kapazität und weniger als 0,02% pro Stunde bei Blei-Akkumulatoren von 48 Ah Kapazität.

$5 \cdot 10^{-13}$ Amp. sind, zu gross ist, wurde ein passender Shunt konstruiert, der erlaubt, die Empfindlichkeit in einem bestimmten Verhältnis herabzusetzen, derart, dass der äussere Widerstand immer gleich dem kritischen Dämpfungswiderstand des Instrumentes ist. Die Berechnung des Anodenkreises des Verstärkers wurde nach den Angaben von NOTTINGHAM⁵⁶⁾ durchgeführt. Der Shunt besteht aus einer Anzahl von festen, käuflichen Widerständen (s. Fig. 6). Durch einfaches Umstecken eines Stöpsels *St* kann die Empfindlichkeit des Galvanometers auf $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ des maximalen Wertes (Stellung *A*) reduziert werden. Durch diese Einrichtung wird die ganze Apparatur sehr leistungsfähig, da die Empfindlichkeit des Instrumentes in einem sehr grossen Bereich rasch eingestellt werden kann. Während mehr als zwei Jahren wurde der Verstärker ohne jede Störung für eine grosse Zahl von Messungen verwendet.

cc) Die Empfindlichkeit des Verstärkers. Aus der Grösse des Krüger-Hochohm-Widerstandes von 10^{11} Ohm und der Steilheit der FP 54 Röhren von $2 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt berechnet sich ein Verstärkungsfaktor von $1 \cdot 10^6$, ganz in Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert. Die Stromempfindlichkeit der Anordnung beträgt $\Delta i_G = 2 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm 1 m, sie kann durch den Shunt auf $2 \cdot 10^{-15}$ resp. $2 \cdot 10^{-14}$ resp. $2 \cdot 10^{-13}$ Amp./mm 1 m reduziert werden. Die maximale Spannungsempfindlichkeit berechnet sich zu $2 \cdot 10^{-5}$ Volt/mm 1 m = 50,000 Skt./Volt.

Tabelle 7.

Beispiele für die beobachteten Schwankungen des Photostromes.

Lichtquelle	Wellenlänge λ	Zellen-spanng. $V_{\max} = 126$ Volt	Photostrom i	Beobachtete Schwankungen	Berechnete natürliche Schwankungen $\bar{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{Z}}$
	Å	Volt	Amp.	Amp.	Amp.
Hg-Lampe	4040	100	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$\pm 2 \cdot 10^{-14} = \pm 0,06\%$	$\pm 3 \cdot 10^{-15}$
Glühlampe	3750	88	$2 \cdot 10^{-11}$	$\pm 3 \cdot 10^{-15} = \pm 0,02\%$	$\pm 2 \cdot 10^{-15}$
Hg-Lampe	2650	100	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$\pm 6 \cdot 10^{-15} = \pm 0,04\%$	$\pm 1,4 \cdot 10^{-15}$
„	2480	100	$1 \cdot 10^{-12}$	$\pm 1 \cdot 10^{-15} = \pm 0,1\%$	$\pm 4 \cdot 10^{-16}$
			$2 \cdot 10^{-13}$		$\pm 2 \cdot 10^{-16}$
			$2 \cdot 10^{-14}$		$\pm 6 \cdot 10^{-17}$

Wenn man Photoströme mit der grössten Verstärkerempfindlichkeit misst, machen sich sehr oft die natürlichen Schwankungen des Photostromes bemerkbar; mit andern Worten, der Verstärker

ist zu empfindlich. Aus Tabelle 7 erkennt man unter anderem, dass nur für Photoströme, die kleiner oder gleich $2 \cdot 10^{-13}$ Amp. sind, die natürlichen Schwankungen noch nicht stören. Sobald die zur Verfügung stehenden Photoströme also grösser sind, ist die Empfindlichkeit des Verstärkers zu gross, so dass sie durch den Shunt reduziert werden muss*).

Ferner sieht man, dass die wirklich beobachteten Schwankungen des Photostromes etwas grösser als die berechneten natürlichen Schwankungen, aber doch von der gleichen Grössenordnung sind. Schon früher wurde darauf hingewiesen, dass das teilweise daher rührt, dass die Inkonstanz der Lichtquelle nicht kompensiert wurde bei diesen Messungen. Am besten ist die Konstanz bei Verwendung einer Glühlampe, die durch Akkumulatoren gespeist wird. Hier sind die beobachteten Schwankungen 1,5 bis höchstens 2mal so gross, wie die theoretisch berechneten.

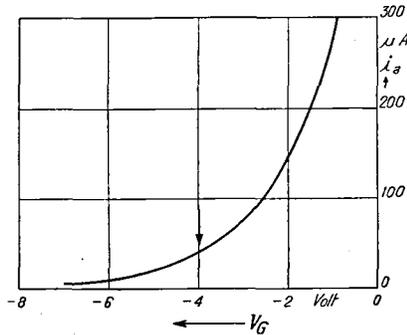


Fig. 7.

Anodenstrom-Gitterspannungscharakteristik einer Photron-Röhre FP 54.

Wenn der Photostrom sehr gross wird, dann wird das Gitter der Röhre stark negativ aufgeladen und der Arbeitspunkt auf der Charakteristik ins Gebiet negativer Spannungen vorschoben (s. Fig. 7). Dadurch sinkt die Steilheit, und das bedeutet eine Abnahme des Verstärkungsfaktors; bei besonders grossen Photoströmen erreicht man das Gebiet, wo der Anodenstrom praktisch auf Null absinkt. Das äussert sich in einer Abnahme der Empfindlichkeit des Verstärkers auf Änderungen der Lichtintensität. Eine grössenordnungsmässige Abschätzung ergibt für die Daten unseres Verstärkers folgendes Resultat: Ein Photostrom von $2,5 \cdot 10^{-11}$

*) Das ist nur bei subjektiver Beobachtung des Lichtzeigers der Fall. Wenn die Stellung des Lichtzeigers objektiv registriert würde, könnte man immer mit der grössten Empfindlichkeit arbeiten. Die Verwendung des rotierenden Sektors zur messbaren Lichtschwächung wäre aber in diesem Fall sehr erschwert.

Amp. erzeugt einen Spannungsabfall am Hochohm-Widerstand von 2,5 Volt. Dadurch steigt die negative Gittervorspannung von -4 Volt, dem Arbeitspunkt der Röhre, auf $-6,5$ Volt. Gleichzeitig sinkt die Steilheit von $2,5 \cdot 10^{-5}$ auf ca. $2 \cdot 10^{-6}$ Amp./Volt. Die Stromempfindlichkeit beträgt also nur noch $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Wertes. Bei noch grösseren Photoströmen nimmt die Empfindlichkeit sehr stark ab. Es empfiehlt sich daher, nur Photoströme, die kleiner als ca. $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. sind, zu verwenden. Stehen Lichtintensitäten zur Verfügung, die wesentlich grössere Photoströme liefern, so müssen kleinere Hochohm-Widerstände verwendet werden.

Vergleicht man die hier beschriebene Apparatur mit den üblichen Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen, so erkennt man, dass unsere Anordnung eine 500 bis 1000 mal grössere Empfindlichkeit aufweist. Während die Verwendung der alten Apparatur für Präzisionsmessungen Photoströme von mindestens $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. erfordert, können wir mit Photoströmen von $2 \cdot 10^{-13}$ Amp. noch Messungen auf 0,1% genau ausführen (vgl. Tabelle 9).

VI. Die verschiedenen Methoden zur Elimination der Lichtschwankungen.

1. Zweizellen-Methoden.

a) Die Schaltung von Koch. Der Gedanke, die Schwankungen der Lichtquelle durch Verwendung einer zweiten Zelle, die als variabler Hochohm-Widerstand dient, zu eliminieren, stammt von P. P. KOCH⁶⁰). Später wurde diese Anordnung von v. HALBAN und SIEDENTOPF übernommen und in ihrer Apparatur für lichtelektrische Präzisionsmessungen verwendet¹²). Die Schaltung wurde schon auf S. 24 beschrieben und ist aus Fig. 3 ersichtlich. Eine eingehende Prüfung der durch diese Schaltung erzeugten Eliminierung der Lichtschwankungen ergab folgendes Resultat: Bei Verwendung von zwei ausgesuchten Natriumzellen und sehr guter Justierung des optischen Strahlenganges, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass die beiden Lichtstrahlen nach der Lichtteilplatte nicht mehr ausgeblendet wurden, ergab absolute Konstanz des Elektrometerfadens (Empfindlichkeit des Elektrometers ca. 200 Skt./Volt), wenn die Spannung an der Quecksilberlampe derart vergrössert wurde (durch langsames Ausschalten eines Widerstandes), dass die Lichtintensität, die auf die Zelle fällt, eine Zunahme von mehr als 100% erfährt. Die Veränderungen der Lichtintensität wurden mit einer Einzellen-Anordnung gemessen. Sehr rasche Schwankungen hingegen werden bedeutend

weniger gut kompensiert, wenn die Zeitkonstanten $R \cdot C$ der beiden Zellenkreise nicht ganz gleich sind. Das war auch der Grund, weshalb die Schwankungen bei Verwendung von elektrischen Funken als Lichtquelle nicht vollkommen ausgeschaltet werden konnten. Die grossen Vorteile dieser Anordnung liegen in der Einfachheit und im guten Schwankungsausgleich. Der Hauptnachteil ist, wie oben ausgeführt wurde, der, dass die Anordnung nicht zur Messung sehr kleiner Photoströme verwendet werden kann. Aus diesem Grunde musste bei der Entwicklung dieser Apparatur auf diese Schaltung verzichtet werden.

b) Die Schaltung der neuen Apparatur. Die Lichtschwankungen werden auch bei der neuen Anordnung mit Hilfe einer zweiten Zelle kompensiert. Die Verwendung einer Zweiröhren-Brückenschaltung als Verstärker ermöglicht es, jede Zelle mit dem Gitter einer eigenen Verstärkerröhre zu verbinden (Fig. 6). Dadurch fällt die Beschränkung weg, dass nur relativ grosse Photoströme gemessen werden können. Da nun aber jeder Photostrom zuerst verstärkt wird und erst dann die Kompensation erfolgt, kann diese nicht so gut sein wie bei der einfachen Anordnung; denn eine eventuelle Ungleichheit der Charakteristiken der beiden Verstärkerröhren muss sich bemerkbar machen. Für eine ideale Eliminierung der Lichtschwankungen müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die beiden Photozellen müssen Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom aufweisen, oder, da das höchst selten der Fall ist, müssen die Abweichungen von der Proportionalität für beide Zellen die gleichen sein.
2. Die Verstärkerröhren müssen gleiche Anodenstrom-Gitterspannungs-Charakteristiken aufweisen; denn der Arbeitspunkt liegt weit im untern gekrümmten Teil der Charakteristik (Fig. 7).
3. Die Zeitkonstanten $R \cdot C$ der beiden Photozellenkreise müssen gleich sein.

Die erste und dritte Bedingung gelten natürlich für jede Zweizellen-Schaltung. Da die Abweichungen der Zellen von der Proportionalität im allgemeinen höchstens einige Prozent betragen, so ist es verhältnismässig leicht, durch passende Auswahl zweier Zellen die erste Bedingung zu erfüllen. Die zweite Bedingung kann auch angenähert erfüllt werden, wenn zwei ausgesuchte Röhren zur Verfügung stehen*). Der Arbeitspunkt verschiebt

*) Durch liebenswürdige Vermittlung von Prof. LANGMUIR wurden uns zwei passende Röhren von der General electric Co. in Schenectady, N.Y., geliefert, wofür wir auch hier bestens danken.

sich bei Belichtung der Zelle um den Betrag $i \cdot R_a$ von -4 Volt ins Gebiet grösserer negativer Gittervorspannungen. Wie schon oben dargelegt wurde, sollte aus praktischen Gründen $i \cdot R_a$ den Wert $2-4$ Volt nicht überschreiten. Lichtschwankungen von z. B. 1% erzeugen also Schwankungen der Gittervorspannung von maximal $0,02$ Volt. In einem so kleinen Intervall kann man aber die Charakteristik als Gerade auffassen, d. h. die Verstärkung findet verzerrungsfrei statt und die Bedingung 2 ist erfüllt. Die Zeitkonstanten $R \cdot C$ der beiden Gitterkreise werden nun nie ganz gleich sein; denn C setzt sich zusammen aus den Kapazitäten der Zellen, der Verstärkerröhren, sowie der Gitterleitungen gegenüber dem Gebäude etc.

Um aber die Bedingung 3 einhalten zu können, brachten wir in den Gitterkreis, der ursprünglich eine kleinere Zeitkonstante τ aufwies, einen zusätzlichen Kondensator C von passender Grösse an (Fig. 6). Dieser Kondensator besteht aus einer Messingplatte, die auf die Kappe der Gitterausführung der Röhre aufgesetzt ist. Ihr gegenüber befindet sich eine andere Platte, die mit Hilfe eines in den Deckel des Vakuumgefässes eingeschliffenen Metallschliffs drehbar angeordnet ist. Um die Kapazität zu vergrössern, wurde die obere, geerdete Platte mit einer ca. $0,2$ mm dicken Glimmerplatte belegt. Der Abstand zwischen Glimmerplatte und unterer Messingplatte beträgt ca. $\frac{1}{10}$ mm, so dass für erstklassige Isolation des Gitterkreises gesorgt ist.

Die Zeitkonstante der beiden Gitterkreise wurde experimentell so bestimmt, dass das Gitter der Röhren mit einem Einfaden-Elektrometer verbunden wurde. Die Zeit, die benötigt wird, bis eine dem Gitter erteilte Ladung durch Abfliessen über den Hochohm-Widerstand auf die Hälfte gesunken ist, wird gemessen und ist gleich der Halbwertszeit τ des betreffenden Gitterkreises. Während τ für die beiden Kreise vor dem Einbau des Kondensators C $1,9$ resp. $0,4$ Sekunden betrug, erreichten wir durch passende Wahl von C Gleichheit, und zwar $1,9$ Sekunden.

Nach dem definitiven Einbau des Kondensators erfolgte die Prüfung der Anordnung auf Kompensation der Lichtschwankungen auf die Weise, dass die auf die Zelle fallende Lichtintensität J durch Verschieben des Quecksilberlampen-Widerstandes verändert und die dadurch bewirkte Verschiebung des Galvanometerzeigers beobachtet wurde. Um die Veränderung des Nullpunktes in Prozent des Photostromes i einer Zelle zu ermitteln, wurde nach jeder Versuchsreihe mit der Einzellen-Anordnung die Grösse des Photostromes sowie die prozentuale Veränderung

der Lichtintensität gemessen*). Es zeigte sich, dass langsame Veränderungen der Lichtintensität auch ohne Kondensator C ganz befriedigend kompensiert werden, während rasche Schwankungen viel grössere Ausschläge erzeugen, die dann allerdings nach kürzerer Zeit zurückgehen. Eine einmalige Veränderung der Lichtintensität J um 20% bewirkte z. B. zuerst einen Ausschlag von 100 mm nach rechts, entsprechend 4% Änderung des Photostromes, der aber dann zurück über die Nullage in einen dauernden Ausschlag von 50 mm nach links überging. Eine gewisse Eliminierung der Lichtschwankungen ist also doch vorhanden. Viel günstiger liegen die Verhältnisse seitdem der Kondensator eingebaut ist. Eine sehr rasche Veränderung ΔJ um 18% (Zu- oder Abnahme) erzeugt einen konstant bleibenden Ausschlag von 0,7%. Eine Veränderung von ΔJ um 4% bewirkt einen Ausschlag von weniger als 0,2%. Man sieht, dass die Kompensation, wie zu erwarten war, nicht so vollkommen ist, wie bei der alten Elektrometer-Apparatur. Sie ist aber doch so gut, dass auch mit inkonstant brennender Lichtquelle Präzisionsmessungen ausgeführt werden können. Eine Wasserstofflampe z. B., die mit dem städtischen Wechselstrom betrieben wird, dessen Spannungsschwankungen von über 10% mit Hilfe von Eisenwasserstoff-Widerständen auf weniger als 1% ausgeglichen werden können⁶⁾, erlaubt ohne weiteres Messungen von mindestens 0,1% Genauigkeit.

Diesen beiden Methoden der Eliminierung der Lichtschwankungen mit zwei Photozellen ist gemeinsam, dass sie erlauben, die Substitutionsmethode für Absorptionsmessungen anzuwenden, die allein grösste Genauigkeit zu erreichen gestattet.

c) Die Methode von POHL. Eine ganz andere Methode verwendet POHL^{54) 55)}. Er benützt auch zwei Zellen, aber die Photoströme werden nicht kompensiert, sondern einzeln mit je einem Elektrometer nach der Auflademethode gemessen. Die eine Zelle dient als Messzelle, während die andere, die in einer bestimmten Zeit auffallende Lichtenergie registriert. Der Messvorgang geht z. B. so vor sich, dass man die Messzelle und damit das erste Elektrometer sich auf ein bestimmtes Potential aufladen lässt, einmal ohne und einmal mit dem Objekt, dessen Absorption man bestimmen will. Gleichzeitig lädt sich das Elektrometer E_2 auf einen bestimmten Wert auf. Das Verhältnis der Aufladungen von E_2 ergibt das Verhältnis der Aufladezeiten von E_2 und damit auch von E_1 . Die Lichtschwankungen werden eliminiert, da die

*) Bei diesen Messungen zeigte sich die äusserst bequeme Einrichtung der Apparatur, die eine sofortige Umschaltung von der Ein- auf die Zweizellen-Anordnung erlaubt.

Photoströme, die von beiden Zellen geliefert werden, genau gleich schwanken. Der grosse Vorteil dieser Anordnung ist der, dass mit dieser Auflademethode sehr kleine Photoströme gemessen werden können (die Stromempfindlichkeit beträgt ca. 10^{-15} Amp.). Zudem zeichnet sich die Apparatur durch grosse Einfachheit aus. Für Präzisionsmessungen eignet sie sich aber nicht, da die Aufladung der Elektrometer über eine sehr grosse Zahl von Skalenteilen beobachtet werden müsste. Zudem würde jede Messung eine grosse Zeit benötigen. Zur Erreichung einer Genauigkeit von z. B. 0,01% muss man die Aufladung von 10^4 Skalenteile beobachten, was für jede Messung, bei einer Aufladegeschwindigkeit von z. B. 1 Skt./Sek., 10^4 Sekunden = ca. $2\frac{1}{2}$ Stunden benötigt. Ausserdem erfordert die Methode Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität. Auch bei Vakuumzellen ist nach neueren Arbeiten, diese Proportionalität in den seltensten Fällen vorhanden¹³⁾. Die gleichen Nachteile weisen verschiedene Abänderungen der POHL'schen Anordnung auf, wie sie SUHRMANN⁵⁵⁾ angegeben hat.

2. Einzellen-Methoden.

Auf einem vollkommen andern Prinzip beruhen die sog. Einzellen-Flimmermethoden. Bei diesen wird nur eine einzelne Zelle zur Eliminierung der Lichtschwankungen benötigt. Die Zelle wird abwechselnd mit den beiden zu vergleichenden Strahlungsintensitäten beleuchtet, wobei man die eine so lange schwächt, bis die Photoströme einander gleich sind.

a) Die Methode von DOBSON. DOBSON⁶¹⁾ erzielt den Wechsel der Belichtung mit Hilfe eines schnell rotierenden Verschlusses, der die Strahlung der Lichtquelle abwechslungsweise einmal durch das zu messende Objekt und einmal durch eine Vorrichtung zur Lichtschwächung auf die Zelle fallen lässt. Der Vorteil dieser Methode ist darin zu suchen, dass man auf gleiche Intensität einstellt, so dass es gleichgültig ist, ob die Zelle Proportionalität aufweist oder nicht. Kompensiert werden natürlich nur Schwankungen, die langsamer erfolgen als der Wechsel der Beleuchtung. Da der Spannungsabfall, den der Photostrom an einem Hochohm-Widerstand erzeugt, mit einem Elektrometer gemessen wird, darf dieser Widerstand höchstens 10^9 Ohm betragen, sonst könnte der Elektrometerfaden dem Lichtwechsel nicht schnell genug folgen. Das hat aber zur Folge, dass die Methode nicht für sehr kleine Photoströme verwendet werden kann. Die Lichtschwächung darf zudem, wie übrigens bei jeder sog. Wechsel-

licht-Methode, nicht mit einem rotierenden Sektor vorgenommen werden; es sei denn die Frequenz des Sektors übertreffe die des Wechsellichtes beträchtlich, was sich kaum verwirklichen lässt.

b) Die Methode von HARDY. In neuerer Zeit ist von A. C. HARDY⁶²⁾ ein sehr hübsch konstruiertes Spektrophotometer für das Sichtbare gebaut worden. Das Instrument kann für Absorptions-, Reflexions- und Drehungsmessungen verwendet werden. Das Prinzip dieses Instrumentes, das nach einer Einzellen-Flimmermethode die Lichtschwankungen eliminiert, ersehen man aus Fig. 8. Das Licht, das den Austrittsspalt S eines Doppelmonochromators verlässt, passiert ein erstes NICOL'sches Prisma N_1 und wird durch ein Wollaston-Prisma W in zwei senk-

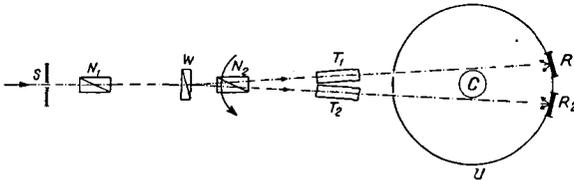


Fig. 8.

Optischer Teil des Spektrophotometers von A. C. HARDY.

recht zueinander polarisierte Strahlen zerlegt. Beide passieren das zweite NICOL N_2 , das rasch rotiert. Dadurch wird erreicht, dass abwechselnd jeder der beiden Lichtstrahlen durchgelassen und ausgeblendet wird. Wird das Instrument für Absorptionsmessungen verwendet, so durchsetzen die beiden Lichtstrahlen je einen Trog T_1 und T_2 mit Lösungsmittel, resp. Lösung und treten ins Innere einer ULBRICHT'schen Kugel U ein. Durch zwei weiße Flächen R_1 und R_2 wird das Licht reflektiert und durch eine Photozelle gemessen, die sich hinter dem Fenster C der Kugel befindet. Durch Verdrehung des ersten NICOLS kann das Verhältnis der Lichtintensitäten der beiden Strahlen geändert werden, so dass man auf diese Art die Absorption der Lösung kompensieren und messen kann. Solange die beiden Lichtstrahlen verschiedene Intensitäten aufweisen, entsteht ein pulsierender Photostrom, der durch einen auf die Frequenz der NICOL-Rotation abgestimmten Wechselstromverstärker verstärkt wird. Durch einen Mechanismus wird dann das NICOL N_1 solange gedreht, bis Gleichheit der Lichtintensitäten hinter den beiden Trögen erreicht ist. Das hat ein Verschwinden der Wechselstromkomponente des Photostromes zur Folge, so dass N_1 nicht mehr weiter gedreht wird. Diese Stellung des NICOLS wird für jede Wellenlänge registriert. Das

Instrument liefert direkt die Absorptionskurven als Funktion der Wellenlänge.

Eine nähere Betrachtung zeigt, dass dieses Prinzip der Absorptionsmessungen nicht für das in dieser Arbeit gelöste Problem in Betracht kommt. Die sehr geringen Lichtintensitäten spektral zerlegten Lichtes im kurzwelligen U. V. würden nicht ausreichen, Messungen grosser Genauigkeit auszuführen, da durch die Verwendung polarisierten Lichtes sowie einer ULBRICHT'schen Kugel sehr grosse Lichtverluste entstehen. Störungen durch Schwankungen der Lichtquelle werden zudem, wie schon bei der Besprechung der Methode von DOBSON gezeigt wurde, nur dann eliminiert, wenn sie langsam gegenüber der Frequenz der Nicolrotation erfolgen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass jede dieser verschiedenen Methoden zur Eliminierung der Lichtschwankungen ihre Vor- und Nachteile hat. Für Präzisionsmessungen dürfte aber vor allem die Methode von KOCH - v. HALBAN, sowie für schwache Photoströme die in dieser Arbeit beschriebene in Frage kommen.

B. Die Leistungen der neuen Apparatur.

I. Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit.

Um die Möglichkeiten, die durch die neue Apparatur gegeben sind, beurteilen zu können, wurde sie eingehend in verschiedener Hinsicht geprüft. Zuerst handelt es sich darum, zu zeigen, dass bei verhältnismässig grossen Photoströmen eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen erreicht wird, die Ausführung von Präzisionsmessungen gestattet. Es ist aber wohl zu beachten, dass die Reproduzierbarkeit nicht mit der Genauigkeit der absoluten Werte der Extinktion übereinstimmt. Diese lassen sich, wie schon erwähnt, nur auf 1—2% genau bestimmen. Die zufälligen Fehler, die die einzelnen Messresultate fälschen, erkennt man bei mehrmaliger Ausführung einer Messung. Dass dieser Fehler, die infolge Ablesefehlern des Sektors, Fehlern herrührend von der Inkonzanz des Photostromes, sowie von eventl. kleinen Störungen des Verstärkers entstehen, sehr klein sind (unter 0,1%), ergibt sich aus den im folgenden zusammengestellten Messungen. Systematische Fehler bewirken natürlich keine Streuung der einzelnen Messresultate, sondern eine Ungenauigkeit der Mittelwerte solcher Messreihen. Der hauptsächlichste systematische Fehler rührt, wie verschiedene Autoren^{1) 2) 4) 7) 8)} ausführlich

gezeigt haben, vom sog. „falschen“ Licht her. Diese Fehlerquelle lässt sich aber, wie schon früher auseinandergesetzt, bei Vergleichung zweier Extinktionen unter Innehaltung einer Reihe von Vorsichtsmassnahmen soweit ausschalten, dass die relative Messgenauigkeit praktisch mit der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen übereinstimmt.

In der Tabelle 8 sind einige Messreihen zusammengestellt. Als Lichtquelle diente durchwegs eine Quecksilberlampe. Es

Tabelle 8.
Extinktionsmessungen mit grösseren Photoströmen i.

Sektorablesung	Extinktion	Mittelwert
I. 18. XI. 36.		
$i = 4 \cdot 10^{-11}$ Amp. ($\lambda = 4360 \text{ \AA}$) Quarztrog 10 cm Cl_2		
24,23%	0,6157	0,6155 \pm 0,00006 (= \pm 0,01%)
24,24%	0,6155	
24,24%	0,6155	
24,25%	0,6153	
24,24%	0,6155	
II. 7. IX. 36.		
$i = 3,6 \cdot 10^{-11}$ Amp. ($\lambda = 4040 \text{ \AA}$) Grauseibe		
27,65%	0,5583	0,5582 ₃ \pm 0,00004 (= \pm 0,007%)
27,67%	0,5580	
27,66%	0,5582	
27,65%	0,5583	
27,66%	0,5582	
27,65%	0,5583	
27,65%	0,5583	
III. 23. XI. 36.		
$i = 8 \cdot 10^{-11}$ Amp. ($\lambda = 3130 \text{ \AA}$) Quarztrog 5 mm Cl_2		
11,30%	0,9469	0,9468 ₄ \pm 0,00016 (= \pm 0,02%)
11,29%	0,9474	
11,31%	0,9465	
11,31%	0,9465	
11,30%	0,9469	
IV. 23. XI. 36.		
$i = 3 \cdot 10^{-11}$ Amp. ($\lambda = 3030 \text{ \AA}$) Quarztrog 5 mm Cl_2		
25,98%	0,5853	0,5852 ₈ \pm 0,00002 (= \pm 0,0035%)
25,98%	0,5853	
25,99%	0,5852	
25,98%	0,5853	
25,98%	0,5853	

wurde die Extinktion verschiedener Objekte, wie mit Chlor von Atmosphärendruck gefüllter Quarztröge, Grauscheiben, Graukeilverschiebungen von 20 mm etc. bei verschiedenen Wellenlängen ermittelt. Man erkennt, dass der mittlere Fehler des Mittels 0,02% nicht überschreitet. Die für die Messung notwendige Verschiebung der Messobjekte aus dem Lichtstrahl erfolgte mit Hilfe eines sehr genau gearbeiteten Schlittens. Wenn auf diesen Punkt nicht genügende Sorgfalt verwendet wird, dann treten sehr leicht viel grössere Fehler auf. Stehen dagegen nur sehr kleine Photoströme zur Verfügung, dann nimmt natürlich der mittlere Fehler etwas zu.

Tabelle 9 zeigt drei Messreihen, die mit sehr kleinen Photoströmen durchgeführt wurden. Aber selbst bei den kleinsten

Tabelle 9.

Extinktionsmessungen mit kleinsten Photoströmen.

Sektorablesung	Extinktion	Mittelwert
I. 4. V. 37.		
$i = 1 \cdot 10^{-12}$ Amp. ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) Messung des Reflexionsverlustes an 6 Quarzplatten		
26,00%	0,5850	0,5849 ₂ \pm 0,0001 (= \pm 0,02%)
25,99%	0,5852	
26,02%	0,5847	
26,02%	0,5847	
26,02%	0,5847	
25,99%	0,5852	
II. 13. XI. 36.		
$i = 4 \cdot 10^{-13}$ Amp. ($\lambda = 2750 \text{ \AA}$) Graukeilverschiebung von 20 mm		
21,20%	0,6737	0,6728 ₇ \pm 0,0006 (= \pm 0,09%)
21,17%	0,6743	
21,25%	0,6727	
21,18%	0,6741	
21,32%	0,6712	
21,32%	0,6712	
III. 16. XI. 36.		
$i = 1,4 \cdot 10^{-13}$ Amp. ($\lambda = 2480 \text{ \AA}$) Graukeilverschiebung von 20 mm		
15,07%	0,8219	0,8223 ₂ \pm 0,00078 (= \pm 0,095%)
14,98%	0,8244	
15,17%	0,8190	
15,07%	0,8219	
15,04%	0,8228	
15,00%	0,8239	

Photoströmen von $1,4 \cdot 10^{-13}$ Amp. erreicht der mittlere Fehler nicht ganz 0,1%. Die grösste Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert beträgt 0,4%. Eine wesentlich grössere Genauigkeit ist, wie schon früher auseinandergesetzt wurde, aus prinzipiellen Gründen gar nicht zu erwarten.

Tabelle 10.

Grösse der Photoströme der Natrium-Quarzzelle BNaE 34/1156.

Wellenlänge Å	Photostrom i Amp.
Zellenspannung 100 Volt ($V_{\max} = 130$ V), Wasserstofflampe 0,18 Amp. 2000 V, Monochromatorspaltbreite 0,8 mm.	
3000	$1,2 \cdot 10^{-12}$
2900	$6 \cdot 10^{-13}$
2800	$3 \cdot 10^{-13}$
2700	$2 \cdot 10^{-13}$
2600	$9 \cdot 10^{-14}$
2500	$3 \cdot 10^{-14}$
2400	$1,5 \cdot 10^{-14}$
2300	ca. $8 \cdot 10^{-15}$
2200	ca. $2 \cdot 10^{-15}$

II. Die kurzwellige Grenze für Präzisionsmessungen.

Zur Entscheidung der Frage, welches die kürzeste Wellenlänge ist, bei der noch Präzisionsmessungen mit unserer Apparatur ausgeführt werden können, bestimmten wir die Photoströme, die durch die in Frage kommenden Lichtquellen in verschiedenen Spektralgebieten erzeugt werden. Solange die Photoströme grösser als $1 \cdot 10^{-13}$ Amp. sind, kann man mit einer Messgenauigkeit von mindestens 0,1% rechnen. Unterhalb 2480 Å kommt nun, wie oben ausgeführt wurde, für unsere Zwecke nur die Wasserstofflampe in Betracht. Aus Tabelle 10 erkennt man, dass bei Verwendung einer relativ schwachen Wasserstofflampe (0,18 Amp., ca. 2000 V) und ziemlich schmalen Monochromatorspalten (0,8 mm) höchstens bis 2700 Å genügende Lichtintensität zur Verfügung steht. Durch Verwendung einer stärker belasteten Wasserstofflampe, breiterer Monochromatorspalte sowie Erhöhung der Zellenspannung bis ca. 10 Volt unter die Zündspannung erreicht man leicht eine derartige Vergrösserung der Photoströme, dass es gelingt, bis 2000 Å, der Grenze des Doppelmonochromators von HALLE, vorzudringen (Tabelle 11). Natürlich muss man dabei in

Kauf nehmen, dass der durch die breiten Spalten durchgelassene Spektralbereich relativ ausgedehnt ist*). Bei Verwendung einer noch intensiveren Wasserstofflampe kann man die Spalte enger wählen, so dass dieser Nachteil verringert wird.

Tabelle 11.

Grösse der Photoströme der Natrium-Quarzzelle BNaE 34/1156.

Wellenlänge Å	Photostrom Amp.
I. Zellenspannung 120 Volt ($V_{\max} = 130$ V), Wasserstofflampe 0,9 Amp., ca. 3000 Volt, Monochromatorspaltbreite 1,5 mm.	
2300	$8 \cdot 10^{-12}$
2250	$3,7 \cdot 10^{-12}$
2200	$1,2 \cdot 10^{-12}$
2150	$4,2 \cdot 10^{-13}$
2100	$1,5 \cdot 10^{-13}$
II. Zellenspannung 120 Volt, Wasserstofflampe 0,9 Amp., ca. 3000 Volt, Monochromatorspaltbreite 3,0 mm.	
2200	$8,6 \cdot 10^{-12}$
2150	$2,2 \cdot 10^{-12}$
2100	$6,6 \cdot 10^{-13}$
2050	$3 \cdot 10^{-13}$
2000	$2,7 \cdot 10^{-13}$

III. Die absolute Strahlungsempfindlichkeit der Apparatur.

Zur Bestimmung der absoluten Strahlungsempfindlichkeit wurde die Strahlungsenergie einiger mit dem Doppelmonochromator isolierter starker Quecksilberlinien mit Hilfe einer geeichten Thermosäule, sowie der durch diese Strahlung erzeugte Photostrom mit der Einzellen-Anordnung gemessen. Um thermoelektrisch die Strahlung von einzelnen Quecksilberlinien im U. V. bestimmen zu können, musste die Intensität der emittierten Strahlung durch verschiedene Massnahmen, wie sehr starke Be-

*) Das vom Doppelmonochromator durchgelassene Licht wurde spektrographisch geprüft. Die Breite des durchgelassenen Spektralbereichs ist für einige Wellenlängen und Spaltweiten in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

Spaltbreite	3,0 mm	1,5 mm	0,8 mm
$\lambda = 2400$ Å	80 Å	38 Å	25 Å
2300 Å	60 Å	30 Å	15 Å
2200 Å	35 Å	20 Å	10 Å

lastung der Quecksilberlampe, breite Monochromatorspalte etc. wesentlich gesteigert werden*). Aus diesen Gründen waren die erzeugten Photoströme derart gross, dass sie nicht direkt durch Kompensation des Spannungsabfalles gemessen werden konnten. Die Lichtintensität wurde daher für die Bestimmung der Grösse der Photoströme mit dem Sektor auf $\frac{1}{10}$ resp. $\frac{1}{100}$ geschwächt. Die Resultate sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

In der vierten Kolonne ist, unter Zugrundelegung der Stromempfindlichkeit des Verstärkers von $2 \cdot 10^{-16}$ Amp./mm, die Intensität berechnet, die mit dieser Apparatur noch auf 0,1% genau gemessen werden kann. Die Zahlen der letzten Kolonne bedeuten die Strahlungsenergie, die einen Ausschlag des Galvanometerlichtzeigers des Verstärkers von 1 mm erzeugen, also die Strahlungsempfindlichkeit ΔJ der Apparatur.

Tabelle 12.

Die Strahlungsempfindlichkeit der neuen Apparatur.

Natrium-Quarzzelle BNaE 34/0845, Zellenspannung 130 Volt ($V_{\max} = 140$ V), beleuchtete Fläche der Kathode = 15 cm².

λ	Strahlungsintensität J	Photo-strom i	J_{\min}	Strahlungsempfindlichkeit ΔJ
Å	cal/sec.	Amp.	cal/sec.	cal/sec. u. 1 mm
5790	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
5460	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$
4360	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$
3660	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$
3130	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$

Wie allgemein bekannt ist, besitzen Alkalimetall-Photozellen eine Empfindlichkeit, die sehr von der Wellenlänge abhängt. Die Empfindlichkeitsverteilung im Spektrum konstanter Energie verschiedener lichtelektrischer Schichten ist in Fig. 2 gezeichnet. Es ist daher selbstverständlich, dass die absolute Empfindlichkeit einer Anordnung für lichtelektrische Messungen sehr von der Wellenlänge und der verwendeten Photozelle abhängt. Die Zahlen

*) Thermoelektrische Messungen der Strahlungsenergie spektral zerlegten Lichtes im U.V. bereiten bekanntlich wegen der geringen Intensität grosse Schwierigkeiten. Die Verwendung der höchstempfindlichen Galvanometer war uns unmöglich infolge der Erschütterungen des Institutes, das sich im III. Stock des Hauses befindet, sowie der Nähe einer elektrischen Strassenbahn. Die Grössenordnung der angegebenen Daten, auf die es hier nur ankommt, ist aber sicher richtig.

der Tabelle 12 sind so gewählt, dass man daraus sowohl die geringste als auch fast die grösste Empfindlichkeit ersehen kann, die man mit gasgefüllten Natriumzellen in Verbindung mit einem hochempfindlichen Verstärker erreichen kann*). Bei der gelben Quecksilberlinie 5790 Å ist nach den Angaben der Firma PRESSLER die Empfindlichkeit sehr gering und doch können mit dieser Apparatur noch $1 \cdot 10^{-13}$ cal/sec. nachgewiesen werden. 3130 Å hingegen liegt in der Nähe des selektiven Maximums (ca. 3300 Å) der Natriumzellen. Gegen das U. V. hin nimmt die Stromausbeute wieder ab; allerdings sind keine Angaben erhältlich, die weiter als 2500 Å reichen. Bei dieser Wellenlänge beträgt die Empfindlichkeit der Natriumzellen etwas mehr als die Hälfte des maximalen Wertes. Aus verschiedenen Gründen kann man annehmen, dass die Empfindlichkeit der Anordnung bei 2000 Å nicht unter die bei 5790 Å sinkt.

Vergleicht man die maximale Empfindlichkeit unserer Anordnung mit der des menschlichen Auges und der von Lichtzählrohren, so muss man die angegebenen Empfindlichkeiten, unter Berücksichtigung der Grösse der bestrahlten Fläche der Zelle auf die Flächeneinheit beziehen. Man erhält dann als maximalen Wert unserer Anordnung $8 \cdot 10^{-17}$ cal/sec. cm² für die Wellenlänge 3130 Å. Das menschliche Auge, dessen Empfindlichkeitsmaximum im Grünen (bei ca. 5600 Å) liegt, kann noch ca. $2 \cdot 10^{-15}$ cal/sec. cm² nachweisen⁶³). Die maximale Empfindlichkeit unserer Anordnung übertrifft also die maximale des Auges um den Faktor 20 (das gilt für den Fall, dass die Zahlen nicht sehr hoch belastet werden). Im grünen Spektralbereich sind die Werte für das Auge und unsere Apparatur ungefähr gleich. Wesentlich grössere Empfindlichkeiten, auch im U. V., erreicht man natürlich mit den Lichtzählrohren, deren untere Empfindlichkeitsgrenze zu ca. $2 \cdot 10^{-19}$ cal/sec. cm² bestimmt wurde⁶⁴**).

C. Vergleichung verschiedener liechtelektrischer Anordnungen.

I. Apparaturen zur Erreichung grösster Genauigkeit.

Um die Fortschritte, die durch die neue Apparatur erreicht wurden, richtig zu erkennen, besprechen wir im folgenden die bis heute empfindlichsten Apparaturen zur Messung von Licht-

*) Durch Erhöhung der Zellenspannung kann man natürlich noch grössere Empfindlichkeiten erreichen. Es empfiehlt sich aber nicht, für Präzisionsmessungen zu nahe an die Zündspannung heranzugehen, da sonst grössere Störungen auftreten.

***) RAJEWSKY⁴⁸) kann $2 \cdot 10^{-18}$ cal/sec. cm² = ca. 12 Lichtquanten/cm²sec. auf ca. 5% genau messen.

absorptionen. Nur die oben schon beschriebene, von v. HALBAN und SIEDENTOPF entwickelte Zweizellen-Elektrometer-Methode, sowie die dieser ganz ähnliche Methode von FOLLETT⁶⁵⁾ sind wahre Nullmethoden. Alle anderen Methoden erlauben nicht sehr grosse Genauigkeit bei Vergleichsmessungen zu erreichen. FOLLETT verwendet ebenfalls zwei hintereinander geschaltete Zellen und benützt ein Lindemann-Elektrometer als Nullinstrument. Die Messung der Extinktionen erfolgt durch einen von DUNN⁶⁶⁾ beschriebenen rotierenden Sektor in Zylinderform. Die Verwendung dieses Sektors im Laboratorium wird aber dadurch sehr erschwert, dass seine Eichung sehr von der Stellung des Strahlenganges in bezug auf den Sektor abhängt.

Weiter oben wurde ausgeführt, dass die hier beschriebene Apparatur erlaubt, bei praktisch gleicher Genauigkeit, mit 500 bis 1000mal kleineren Photoströmen zu arbeiten als diese Zweizellen-Elektrometer-Anordnungen. Das bedeutet für das praktische Arbeiten folgendes: Während mit den Elektrometerapparaturen Vergleichsmessungen grösster Genauigkeit nur für Wellenlängen oberhalb 3000 Å ausgeführt werden konnten, wobei zudem nur ein einfacher Monochromator oder sogar nur Filter verwendet wurden, können solche Messungen mit der neuen Apparatur bei allen Quecksilberlinien bis 2480 Å und bei Verwendung einer intensiven Wasserstofflampe bis 2000 Å ausgeführt werden, und zwar bei doppelt spektral zerlegtem Licht. Zudem erfolgt eine Messung mit der neuen Apparatur ebenso rasch und bequem wie mit der Elektrometer-Apparatur*).

II. Apparaturen für Messungen geringerer Genauigkeit.

Sämtliche anderen Apparaturen reichen, was Messgenauigkeit anbetrifft, bei weitem nicht an die alte Elektrometer- und ebenso wenig an die neue Apparatur heran. Es lohnt sich aber doch, etwas näher auf die wichtigsten Arbeiten einzugehen, vor allem im Hinblick auf die erreichten Empfindlichkeiten; denn sehr oft werden ziemlich komplizierte Anordnungen beschrieben, die sich aber bei näherer Betrachtung als gar nicht empfindlicher als die einfache Elektrometer-Methode erweisen. Was nun zuerst die Auflademethoden mit einem Elektrometer betrifft, wie sie z. B.

*) Gelegentlich wurde mit Elektrometer-Apparaturen bis 2500 Å gearbeitet; die Schwierigkeiten infolge geringerer Lichtstärke sind aber so gross, dass die Genauigkeit sehr beeinträchtigt wird. Das geht auch daraus hervor, dass unseres Wissens keine Präzisionsmessungen veröffentlicht wurden, die unterhalb 3000 Å ausgeführt wurden.

POHL⁵⁴⁾ verwendet, so kann man damit noch Ströme von 10^{-15} Amp. nachweisen, wenn man mit einem gewöhnlichen Einfaden-Elektrometer arbeitet und nicht zu grosse Beobachtungszeiten verwendet*) Bei dieser Methode, sowie einer anderen Zweizellen-Elektrometer-Methode (WOODWARD⁶⁷⁾) wird Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom vorausgesetzt. Selbst wenn Zellen gefunden werden könnten, die wirklich für alle Wellenlängen genügende Proportionalität aufweisen, was nur bei Vakuumzellen unter Umständen der Fall sein kann^{5) 13)}, so ist die hier beschriebene Anordnung in bezug auf Strahlungsempfindlichkeit diesen Apparaturen überlegen, da die Stromempfindlichkeit nur im günstigsten Fall gleich ist wie bei unserer Apparatur, aber die Verwendung von Vakuumzellen unter gleichen Umständen bis 50mal kleinere Photoströme liefert als gasgefüllte Zellen.

An Stelle eines Elektrometers verwendet WINN⁷⁾ einen Gleichstromverstärker mit einer Elektrometer-Triode. Um keine Lichtschwächungsvorrichtung zu benötigen, wird eine besondere Messmethodik angewandt, die aber ebenfalls Proportionalität voraussetzt. Die Stromempfindlichkeit dieser Verstärkerapparatur beträgt $2,5 \cdot 10^{-13}$ Amp./mm, sie ist also geringer als die der Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen. Eine Zusammenstellung der Zitate einer grösseren Anzahl von Arbeiten, von denen aber keine an Empfindlichkeit oder Messgenauigkeit an die besprochenen Arbeiten heranreicht, findet man bei KORTÜM^{5) **)}.

III. Wechsellichtmethoden.

Auf einem andern Prinzip beruhen die sog. Wechsellichtmethoden. Bei diesen wird das Licht, das auf die Photozelle fällt, auf irgendeine Weise, z. B. durch eine rotierende Lochscheibe, zerhackt und der entstehende pulsierende Gleichstrom mit einem auf die Frequenz des Wechsellichtes abgestimmten Wechselstromverstärker verstärkt. Der grosse Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man auch bei Anwesenheit von Fremdlicht, welches das zur Messung verwendete Licht an Intensität um mehrere Zehnerpotenzen überschreiten darf, optische Messungen ausführen kann^{69) 70) 71) 72) 73)}. RAMADANOFF z. B. benützt die Wechsel-

*) Ein Strom von $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. erzeugt z. B. eine Aufladung des Elektrometers von ca. 1 Skt/Min. bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 500 Skt/Volt.

**) Für das Sichtbare wurde von ZSCHEILE, HOGNESS und JOUNG⁶⁸⁾ eine sehr empfindliche Einzellenanordnung mit einem Quadrantelektrometer beschrieben. Die dabei maximal erreichte Empfindlichkeit beträgt $2 \cdot 10^{-17}$ Amp./mm, wobei aber die Zeitkonstante der Apparatur grösser als 10 Min. ist.

lichtmethode zur Messung und Trennung lichtelektrischer Ströme von den gleichzeitig aus erhitzten Oberflächen austretenden wesentlich grösseren glühelektrischen Strömen. HOUTERMANS weist auf die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode hin, die z. B. für Absorptionsmessungen und andere optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen (Entladungsröhren und dergleichen) verwendet werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass es auf diese Art leicht möglich ist, Photoströme, die von Sperrsichtzellen geliefert werden, zu verstärken. Bekanntlich macht es der kleine innere Widerstand dieser Zellen, der in der Grössenordnung von 10—1000 Ohm liegt, unmöglich, eine Gleichstromverstärkung zu verwenden, wie sie bei den Alkalimetallzellen mit ihrem hohen inneren Widerstand angewendet werden kann. Durch Verwendung eines Eingangs-Transformators in Verbindung mit dem Wechsellicht ist es möglich, unabhängig vom Zellenwiderstand, den pulsierenden Gleichstrom mit einem Wechselstromverstärker zu verstärken^{74) 75)}.

Sehr oft werden aber die Möglichkeiten, die durch die Methode zur Messung kleinster Photoströme gegeben sind, wesentlich überschätzt. BRAUER und ARDENNE und HAAS⁷⁶⁾ dürften wohl die bisher empfindlichsten Apparaturen gebaut haben. Diejenige der beiden zuletzt erwähnten Autoren ist an Empfindlichkeit ca. 200mal der von BRAUER überlegen. (Spannungsverstärkung 10^7 gegenüber 10^6 , sowie Verwendung eines Gitterableit-Widerstandes der ersten Verstärkerröhre von $2 \cdot 10^8$ Ohm gegenüber 10^7 Ohm bei BRAUER.) Die absolute Empfindlichkeit der Apparatur von ARDENNE-HAAS beträgt $7 \cdot 10^{-13}$ cal/sec. Skt. bei 5780 Å und Verwendung einer Cäsopress-Riesenzelle gegenüber $1,2 \cdot 10^{-15}$ cal/sec. Skt. bei 3130 Å der hier verwendeten Apparatur bei Benutzung einer Natriumzelle. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, liefern beide Zellentypen bei den betreffenden Wellenlängen ungefähr gleich grosse Photoströme bei Bestrahlung mit gleicher Energie, so dass die angegebenen Empfindlichkeiten der beiden Apparaturen ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen. Zu beachten ist, dass eine Spannungsverstärkung von 10^7 grössere Schwierigkeiten bereitet. Da zudem der Gitterableit-Widerstand kaum weiter erhöht werden kann, so ist die in der Arbeit von ARDENNE-HAAS erzielte Empfindlichkeit wohl das Maximum, was bis jetzt erreicht werden kann*). Man erkennt also, dass die hier beschrie-

*) Wie ARDENNE-HAAS näher ausführen, hat die Dimensionierung und Ausgestaltung des Photozellenkreises und der ersten Verstärkerstufe ausserordentliche Bedeutung für die Empfindlichkeit der Apparatur. Diese hängt fast ausschliesslich vom dynamischen Wert des Photozellenableit-Widerstandes ab. Dieser Wider-

bene Gleichstromverstärker-Anordnung mehr als 500 mal empfindlicher ist, als die beste Wechsellicht-Apparatur. Dabei ist die Stabilität mindestens so gut wie bei dieser Anordnung. Praktisch gleich empfindlich wie diese empfindlichste Wechsellicht-Anordnung ist aber schon die alte Zweizellen-Elektrometer-Apparatur.

IV. Photoelektrische Anordnungen für Messungen im kurzwelligen U.V.

Photoelektrische Anordnungen, mit denen unterhalb 2500 Å Absorptionsmessungen durchgeführt werden können, sind sehr wenige beschrieben worden^{44) 77) 78)}. Während KREUSLER und HAAS bis 1850 Å photoelektrische Messungen ausführten, baute POWELL eine Anordnung für solche Messungen im Vakuum-U.V. bis 1235 Å. Allen diesen Apparaturen ist aber gemeinsam, dass sowohl die Stromempfindlichkeit als auch die Messgenauigkeit wesentlich kleiner ist als bei unserer Anordnung. HAAS, der unter Benützung eines rotierenden Sektors mit einer wahren Nullmethode arbeitet, kompensiert die Schwankungen der Lichtquelle nicht und verwendet, um genügende Empfindlichkeit zu erhalten, eine Spannung an der Photozelle, die ganz nahe der Glimmspannung liegt, so dass eine Messgenauigkeit im günstigsten Fall nach seinen Angaben 0,5% beträgt. Dazu ist natürlich zu bemerken, dass die absoluten Extinktionskoeffizienten, die in dieser Arbeit bestimmt werden, keinesfalls so genau erhalten werden können. Die Angaben, die über die erreichte Genauigkeit in unserer Arbeit angegeben sind, wurden, im Gegensatz zu diesen Arbeiten, erhalten, ohne dass die Zelle hoch belastet werden musste. Die Zellenspannung wurde immer 10 bis 20 Volt unter der Zündspannung gewählt, so dass man derart stabile Verhältnisse hat, dass sich die Apparatur für Reihenmessungen sehr gut eignet.

stand kann umso höher gewählt werden, je grösser der resultierende Kombinationswiderstand des Eingangskreises ist. Dieser setzt sich bekanntlich zusammen aus dem Isolationswiderstand vom Gitterkreis gegen die Kathode, dem durch die Gitterkathoden-Kapazität gebildeten Blindwiderstand sowie dem dynamisch infolge der Rückwirkung über die Gitteranoden-Kapazität gegebenen scheinbaren Rückwirkungswiderstand. Durch Verwendung einer Schirmgitterröhre in der ersten Stufe, durch sehr gute Abschirmung, durch möglichst kapazitätsarme Anordnung aller mit dem Gitter verbundenen Schaltungsteile sowie durch Verwendung einer geringen Frequenz des Wechsellichtes (23 Hertz) gelang es, den Kombinationswiderstand des Eingangskreises so gross zu machen, dass als Photozellenableit-Widerstand ein OHM'scher Widerstand von $2 \cdot 10^8$ Ohm verwendet werden konnte, was einen ungewöhnlich hohen Wert bedeutet für einen Wechselstromverstärker.

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 Heliumlampe⁸⁰⁾ 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.

Literaturverzeichnis.*)

- 1) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 153 (1927).
- 2) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. wiss. Photogr. **25**, 138 (1928).
- 3) F. TWYMAN und G. F. LOTHIAN, Proc. physic. Soc. **45**, 643 (1933).
- 4) G. KORTÜM und H. v. HALBAN, Z. phys. Chem. (A) **170**, 212 (1934).
- 5) G. KORTÜM, Angew. Chemie **50**, 193 (1937).
- 6) H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. f. Elektrochem. **42**, 628 (1936).
- 7) A. G. WINN, Trans. Faraday Soc. **29**, 689 (1933).
- 8) TH. W. SCHMIDT, Z. Instrumentenkunde **55**, 336 und 357 (1935).
- 9) M. WIMMER, Ann. d. Phys. **81**, 1091 (1926).
- 10) CHR. FÜCHTBAUER, Phys. Z. **12**, 722 (1911).
- 11) CHR. FÜCHTBAUER, G. JOOS und O. DINKELACKER, Ann. d. Phys. **71**, 204 (1923).
- 12) H. v. HALBAN und K. SIEDENTOFF, Z. phys. Chem. **100**, 208 (1922).
- 13) J. S. PRESTON und L. H. McDERMOTT, Proc. physic. Soc. **46**, 256 (1934).
- 14) H. ROSENBERG, Z. f. Phys. **7**, 18 (1921).
- 15) K. v. FRAGSTEIN, Ann. d. Phys. (5) **17**, 1 (1933).
- 16) A. W. HULL, Physics **2**, 409 (1932).
- 17) A. E. WHITFORD, Astrophys. Journ. **76**, 213 (1932).
- 18) G. HERZOG, Helv. phys. Acta **6**, 508 (1933).
- 19) L. R. HAFSTAD, Phys. Rev. **44**, 201 (1933).
- 20) H. CUSTERS, Z. techn. Phys. **14**, 154 (1933).
- 21) G. KORTÜM, Z. phys. Chem. (B) **33**, 243 (1936).
- 22) H. E. IVES und E. F. KINGSBURY, J. opt. Soc. America **21**, 541 (1931).
- 23) W. T. BOVIE, Journ. Opt. Soc. America **7**, 1026 (1923).
- 24) G. R. HARRISON, Phys. Rev. (2) **24**, 466 (1924).
- 25) K. H. KREUCHEN, Z. f. Phys. **94**, 549 (1935).
- 26) K. H. KREUCHEN, Z. f. Phys. **97**, 625 (1935).
- 27) K. ANDRICH und M. LEBLANC, Z. wiss. Photogr. **15**, 183 (1915/16).
- 28) J. ZENNECK, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 2. Aufl., Stuttgart 1913, S. 78—80.
- 29) W. und W. GERLACH, Die chemische Spektralanalyse, II. Teil, Leipzig 1933, S. 9.
- 30) GORONCY und URBAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211**, 28 (1933).
- 31) G. POTAFENKO, Z. anorg. u. allg. Chem. **215**, 44 (1933).
- 32) H. SCHÜLER, Z. f. Phys. **35**, 323 (1926).
- 33) H. SCHÜLER, Z. f. Phys. **42**, 487 (1927).
- 34) G. CARIO und W. LOCHTE-HOLTGREVEN, Z. f. Phys. **42**, 22 (1927).
- 35) R. GÜLKE, Z. f. Phys. **56**, 524 (1929).
- 36) W. LOCHTE-HOLTGREVEN, Z. f. Phys. **47**, 362 (1928).
- 37) R. SEWIG und F. MÜLLER, Chem. Fabrik **7**, 25 (1934).
- 38) Z. BAY und W. STEINER, Z. f. Phys. **45**, 337 (1927).
- 39) Z. BAY und W. STEINER, Z. Elektrochem. **34**, 657 (1928).
- 40) E. LAU, Z. Instrumentenkunde **48**, 284 (1928).
- 41) Z. BAY und W. STEINER, Z. f. Phys. **59**, 48 (1930).
- 42) J. G. WINANS und E. C. G. STUECKELBERG, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 867 (1928).
- 43) W. FINKELNBURG, Z. f. Phys. **62**, 624 (1930).
- 44) E. HAAS, Biochem. Ztschr. **282**, 224 (1935).
- 45) H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. phys. Chem. **112**, 321 (1924), spez. S. 333.

*) Um das Literaturverzeichnis nicht zu stark anschwellen zu lassen, wurden meistens nur die neueren Arbeiten zusammengestellt, aus denen aber Angaben über ältere Arbeiten entnommen werden können.

- 46) E. STEINKE, Z. f. Phys. **38**, 378 (1926).
 - 47) B. RAJEWSKY, Z. f. Phys. **63**, 576 (1930).
 - 48) B. RAJEWSKY, Phys. Z. **32**, 121 (1931).
 - 49) GORDON L. LOCHER, Phys. Rev. (2) **42**, 525 (1932).
 - 50) K. W. HAUSSER und K. H. KREUCHEN, Z. f. techn. Phys. **15**, 20 (1934).
 - 51) B. RAJEWSKY, Ann. d. Phys. (5) **20**, 13 (1934).
 - 52) B. STOLL, Helv. phys. Acta **8**, 3 (1935).
 - 53) C. E. WYNN-WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 295 (1931).
 - 54) R. POHL, Natw. **15**, 433 (1927).
 - 55) H. SIMON und R. SUHRMANN, Lichtelektr. Zellen und ihre Anwendung, Berlin 1932, S. 242.
 - 56) W. R. NOTTINGHAM, Journ. of the Franklin Inst. **209**, 287 (1930).
 - 57) L. A. DU BRIDGE, Phys. Rev. **37**, 392 (1931).
 - 58) FR. MÜLLER, Z. f. Elektrochem. **38**, 418 (1932).
 - 59) FR. MÜLLER und W. DÜRICHEN, Z. f. Elektrochem. **42**, 31 (1936).
 - 60) P. P. KOCH, Ann. d. Phys. **39**, 705 (1912).
 - 61) G. M. B. DOBSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 248 (1923).
 - 62) A. C. HARDY, Journ. opt. Soc. America **25**, 305 (1935).
 - 63) SIMON-SUHRMANN, l. c. S. 233.
 - 64) SIMON-SUHRMANN, l. c. S. 236.
 - 65) D. H. FOLLETT, Proc. physic. Soc. **46**, 499 (1934).
 - 66) C. G. DUNN, Rev. scient. Instruments **2**, 807 (1931).
 - 67) L. A. WOODWARD, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 118 (1934).
 - 68) F. P. ZSCHEILE, T. R. HOGNESS und T. F. JOUNG, Journ. Phys. Chem. **38**, 1 (1934).
 - 69) T. W. CASE, Phys. Rev. **9**, 305 (1917).
 - 70) D. RAMADANOFF, Phys. Rev. **37**, 884 (1931).
 - 71) L. BERGMANN, Phys. Z. **33**, 213 (1932).
 - 72) B. SCHÖNWALD, Ann. d. Phys. (5) **15**, 395 (1932).
 - 73) F. G. HOUTERMANS, Z. f. Phys. **83**, 19 (1933).
 - 74) G. BRAUER, Z. phys. Chem. (B) **26**, 71 (1934).
 - 75) R. P. JOHNSON, M. E. BELL und W. B. NOTTINGHAM, Phys. Rev. **47**, 426 (1935).
 - 76) M. v. ARDENNE und E. HAAS, Z. phys. Chem. (A) **174**, 115 (1935).
 - 77) H. KREUSLER, Ann. d. Phys. **6**, 412 (1901).
 - 78) W. M. POWELL, Phys. Rev. **45**, 154 (1934).
 - 79) P. HARTECK und F. OPPENHEIMER, Z. phys. Chem. (B) **16**, 77 (1932).
 - 80) J. J. HOFFFIELD, Phys. Rev. **35**, 1133 (1930).
 - 81) J. J. HOFFFIELD, Phys. Rev. **36**, 784 (1930).
-

Inhaltsverzeichnis.

EINLEITUNG		Seite
A. Allgemeines		3
B. Vergleichung der photographischen und lichtelektrischen Methoden . .		4
C. Die Aufgabe dieser Arbeit		6
D. Die Grundlagen der Absorptionsmessungen		6
E. Die verschied. Messmethoden bei lichtelektrischen Spektralphotometern		8
HAUPTTEIL		
A. Entwicklung und Aufbau der neuen Apparatur:		
I. Allgemeiner Aufbau		10
II. Die Lichtquellen:		
1. Allgemeines		12
2. Die Quecksilberlampe		14
3. Der elektrische Funke		15
4. Die Metalldampf-Entladungslampen, spez. d. Hohlkathodenlampe		16
5. Die Wasserstofflampe		18
III. Die Lichtschwächungsvorrichtung		18
IV. Die Photozellen		19
V. Die Messung der Photoströme:		
1. Der Einfluss der natürlichen Schwankungen des Photostromes auf die Messgenauigkeit		21
2. Die verschiedenen Methoden zur Messung des Photostromes:		
a) Lichtzählrohre		23
b) Zweizellen-Elektrometer-Apparaturen		24
c) Einzellen-Elektrometer-Apparaturen		30
d) Gleichstromverstärker:		
aa) Allgemeines über die Verstärkung kleiner Gleichströme .		31
bb) Die Ausführung des hier verwendeten Verstärkers . . .		32
cc) Die Empfindlichkeit des Verstärkers		36
VI. Die verschiedenen Methoden z. Eliminierung der Lichtschwankungen:		
1. Zweizellen-Methoden:		
a) Die Schaltung von Koch		38
b) Die Schaltung der neuen Apparatur		39
c) Die Methode von Pohl		41
2. Einzellen-Methoden:		
a) Die Methode von Dobson		42
b) Die Methode von Hardy		43
B. Die Leistungen der neuen Apparatur:		
I. Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit		44
II. Die kurzwellige Grenze für Präzisionsmessungen		47
III. Die absolute Strahlungsempfindlichkeit der Apparatur		48
C. Vergleichung verschiedener lichtelektrischer Anordnungen:		
I. Apparaturen zur Erreichung grösster Genauigkeit		50
II. Apparaturen für Messungen geringerer Genauigkeit		51
III. Wechsellicht-Methoden		52
IV. Photoelektrische Anordnungen für Messungen im kurzwelligen U.V.		54
SCHLUSS		
Zusammenfassung		55
Ausblick		56
Literaturverzeichnis		57

Lebenslauf.

Ich wurde am 25. Januar 1910 als Sohn des Sekundarlehrers Martin Deck-Kunz in Zürich, geboren, besuchte 6 Jahre die Primarschule in Zürich und trat im Frühjahr 1922 in das Kantonale Gymnasium in Zürich, Realabteilung, ein, wo ich im Herbst 1928 die Maturitätsprüfung bestand. Von diesem Zeitpunkt an studierte ich an der Abteilung für Fachlehrer in Mathematik und Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erhielt im Februar 1933 das Diplom als Physiker. Seit dem 1. April 1933 bin ich Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, unter Prof. Dr. H. v. Halban, wo ich neben der Assistentenarbeit den experimentellen Teil meiner Dissertation ausführte. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen bei den Herren Amberg, Beyel, Böhler, Bühl, Brunner, Ermatinger, Franel, Gonseth, Guggenbühl, v. Halban, Heinemann, Hirsch, Kienast, Kollros, Marchand, Meissner, K. Meyer, Niggli, Pauli, Peierls, Plancherel, Pólya, Ratnowsky, Rüst, Sängler, Saxer, P. Scherrer, W. Scherrer, Tank, Treadwell, Wentzel.
