

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXIV¹⁾

Lichtelektrische Spektrophotometrie

Von Dr.-Ing. habil. G. KORTÜM

Physikalisch-chemische Abteilung
des Chemischen Instituts der
Universität Tübingen

Eingeg. 20. November 1936

Inhalt: I. Subjektive, photographische und lichtelektrische Meßmethoden und ihre zweckmäßige Verwendung. — II. Entwicklung des Meßprinzips lichtelektrischer Methoden. — III. Grundsätzliches zur Meßmethodik. 1. Spektralreinheit des Lichtes; absolute und relative Extinktionsmessung. 2. Photozellen und ihre für spektrophotometrische Messungen wichtigsten Eigenschaften. 3. Meßbare Lichtschwächungen. 4. Verstärkung des Photostromes. — IV. Verschiedene Ausführungsformen der Meßanordnung und ihre Anwendungen.

I. Subjektive, photographische und lichtelektrische Meßmethoden und ihre zweckmäßige Verwendung.

Der umfassende Anwendungsbereich der Spektralphotometrie in der gesamten Naturwissenschaft braucht heute nicht mehr besonders betont werden. Die verschiedenen spektrophotometrischen Methoden haben gerade für die Bearbeitung chemischer Fragen ständig an Bedeutung gewonnen und sind sowohl für Konstitutionsprobleme (a) wie für rein analytische Zwecke (b) unentbehrlich geworden. Damit sind bereits die beiden hauptsächlichen und für die Beurteilung der Frage nach der zweckmäßigsten Meßmethode wichtigsten Anwendungsgebiete der Spektrophotometrie im chemischen Laboratorium genannt. Hinzu kommt in neuerer Zeit noch eine dritte, im wesentlichen Probleme der physikalischen Chemie berührende Art der Anwendung, nämlich die spektrophotometrische Untersuchung von Zustandsänderungen (c), die durch äußere Faktoren in irgendwelchen Systemen hervorgerufen werden. Hierher gehören z. B. die Beeinflussung der Lichtabsorption eines Stoffes durch Temperatur, Druck, Konzentration (Prüfung des Beerschen Gesetzes), Adsorption, Zusatz von Fremdstoffen, die Verschiebung von Gleichgewichten (z. B. Dissoziationskonstanten) durch äußere Faktoren, kinetische Messungen usw., kurz alle Untersuchungen, die Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen bestimmter Moleküle untereinander oder mit Fremdmolekülen (z. B. Lösungsmittel) zulassen.

Die Beantwortung der häufig gestellten Frage, welche Methode man im einzelnen Fall verwenden soll, richtet sich ausschließlich nach dem Zweck der beabsichtigten Untersuchung. Handelt es sich etwa um die Aufklärung von Konstitutionsfragen oder um die Identifizierung eines bestimmten Stoffes in einem Gemisch (Tautomerie, Reaktionszwischenprodukte usw.), so wird i. allg. die Aufnahme der Absorptionskurve im ganzen zugänglichen Spektralbereich am leichtesten zum Ziel führen. Das bedeutet, daß es in erster Linie auf die Ermittlung möglichst zahlreicher absoluter Extinktionskoeffizienten²⁾ ankommt. In solchen Fällen ist die photographische Methode allen anderen vorzuziehen (und zwar auch dann, wenn die Messungen lediglich im sichtbaren Spektralbereich liegen), weil sie wesentlich rascher arbeitet und weil nur in guten Spektrographen genügend großer Dispersion die Wellenlängen so gut definiert sind, daß die abso-

luten Werte die notwendige Sicherheit besitzen. Was die Genauigkeit der spektrophotographischen Methode, d. h. den relativen Fehler der ϵ -Werte betrifft, so hängt sie naturgemäß von der absoluten Größe der zu messenden Extinktion ab: $d\epsilon/\epsilon = dE/E$. Da nach verschiedenen Angaben die Reproduzierbarkeit einer unter völlig gleichen Bedingungen auf der Platte hervorgerufenen Schwärzung einem absoluten Fehler in E von etwa 0,02 entspricht³⁾, so würde bei $E = 1$ der relative Fehler 2% betragen und mit abnehmendem E natürlich stark anwachsen⁴⁾. Praktisch haben neue Untersuchungen⁵⁾ rein experimenteller Art gezeigt, daß sich mit Hilfe einer punktförmigen Lichtquelle⁶⁾ und der von Pool⁷⁾ angegebenen Lichtschwächung mit einem zentral im Lichtbündel justierten Sektor trotz denkbar einfachster Arbeitsweise Werte erzielen lassen, deren Streuungen selbst bei verschiedenen Beobachtern und verschiedenen Aufnahmen im günstigen Schwärzungsgebiet die Grenze von $\pm 1\%$ in ϵ nicht überschreiten, was wohl das Optimum der mit photographischen Methoden erreichbaren Genauigkeit darstellen dürfte.

Daraus ergibt sich sofort, daß sich entsprechend der Beziehung $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ auch die Konzentration eines absorbierenden Stoffes photographisch nicht genauer als E , d. h. auf $\pm 1\%$ im günstigsten Fall, bestimmen läßt. In den meisten Fällen wird man jedoch für die unter (b) genannten analytischen Aufgaben subjektive oder lichtelektrische Meßmethoden heranziehen, da es für diese nicht auf absolute Werte des Extinktionskoeffizienten ankommt. Die zahlreichen für diesen Zweck entwickelten Apparate (Stufenphotometer, König-Martensches Spektralphotometer, Colorimeter verschiedenster Konstruktion⁸⁾) lassen im physiologisch günstigsten Spektralbereich (grün) ebenfalls eine Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung von etwa $\pm 1\%$ erreichen, dagegen sinkt diese im Blau und Rot gewöhnlich beträchtlich ab und macht die Ergebnisse entsprechend unsicher⁹⁾. Es sei deshalb nochmals

²⁾ Diese Beurteilung ist für die heutigen Platten vermutlich zu ungünstig.

³⁾ Streng genommen ist die Fehlergrenze gegeben durch die kleinste noch meßbare Differenz ΔS der Schwärzung, dividiert durch γ , die Neigung der Schwärzungskurve der Platte in dem betr. Spektralbereich. Danach sollten noch Extinktionsunterschiede von 0,01 bemerkbar sein, falls γ genügend groß ist (vgl. F. Twyman u. G. F. Lothian, Proc. phys. Soc. 45, 643 [1933]).

⁴⁾ H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 [1936].

⁵⁾ F. Almasy u. G. Kortüm, ebenda 42, 607 [1936].

⁶⁾ G. M. Pool, Z. Physik 29, 311 [1924].

⁷⁾ Vgl. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

⁸⁾ Hier hat die Konstruktion lichtelektrischer Colorimeter eine wesentliche Verbesserung gebracht, indem die Meßgenauigkeit auch in den physiologisch ungünstigen Spektralgebieten auf 1% gesteigert werden kann, ohne daß die Einfachheit der Handhabung des Colorimeters darunter wesentlich gelitten hätte. Darauf ist später noch zurückzukommen.

¹⁾ Aufsatz XXXIII dieser Reihe: Winkel u. Proske, „Anwendungsmöglichkeiten d. polarograph. Methode im Laboratorium“, diese Ztschr. 50, 18 [1937].

²⁾ Dieser ist definiert durch die Gleichung $E = \log J_0/J = \epsilon \cdot c \cdot d$, wo E die Extinktion, J die Lichtintensität, ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke in cm bedeuten.

betont, daß für die Bestimmung einer Absorptionskurve auch im Sichtbaren die photographische Methode den subjektiven stets vorzuziehen ist.

Für eine wesentlich genauere Konzentrationsbestimmung eines absorbierenden Stoffes sowohl wie für alle unter (c) genannten Aufgaben kommen ausschließlich lichtelektrische Methoden in Betracht, deren Genauigkeit nicht, wie bei photographischen und okularen Methoden, durch eine absolute Differenz in E , sondern durch die kleinste noch meßbare Änderung dJ der Lichtintensität gegeben ist.

Für die Beurteilung der Frage, in welchen Fällen lichtelektrische Methoden verwendet werden sollen, ist in erster Linie zwischen Empfindlichkeit bzw. Reproduzierbarkeit und Genauigkeit bzw. Richtigkeit der Ergebnisse streng zu unterscheiden, eine Feststellung von grundsätzlicher Bedeutung, die leider häufig übersehen wird. Die Verwechslung dieser Begriffe hat denn auch dazu geführt, daß Wert und Verwendungsfähigkeit der lichtelektrischen Spektrophotometrie oft über- oder unterschätzt werden. Während sich ihre Empfindlichkeit grundsätzlich durch Erhöhung der Lichtintensität beliebig steigern läßt, ist dies für die Genauigkeit keineswegs der Fall, wenigstens solange man diese auf absolute Werte des Extinktionskoeffizienten bezieht. Dies liegt daran, daß man mit der Steigerung der Lichtintensität gewöhnlich auch eine zunehmende spektrale Unreinheit des für diese Messungen zu verwendenden monochromatischen Lichtes in Kauf nehmen muß, wodurch die absoluten ϵ -Werte stark gefälscht werden können (vgl. S. 197 ff.). Andererseits ist aber für analytische Zwecke und für alle unter (c) genannten Verwendungsarten die absolute Richtigkeit der gemessenen Extinktionskoeffizienten ohne jede Bedeutung, so daß für solche Aufgaben, d. h. für relative Werte von ϵ (unter gewissen Vorsichtsmaßregeln, auf die später noch einzugehen ist) die Empfindlichkeit der Methode allein maßgebend wird.

Die schon angedeutete, für die Gewinnung absoluter Extinktionskoeffizienten ausschlaggebende Bedeutung der Spektralreinheit des verwendeten Lichtes macht dagegen alle lichtelektrischen Methoden durchaus ungeeignet für die unter (a) genannten Aufgaben, d. h. immer dann, wenn es sich um die Aufnahme ganzer Absorptionskurven handelt. Da die lichtelektrischen Methoden außerdem wesentlich schwieriger zu handhaben sind, mehr Zeit in Anspruch nehmen und größerer Erfahrung bedürfen, sind ihnen die photographischen Methoden hier in jeder Hinsicht überlegen. Höchstens für die Bestimmung einzelner Extinktionskoeffizienten (eine verhältnismäßig seltene Aufgabe) lassen sich auch lichtelektrische Methoden mit Vorteil verwenden, doch dürfte die Genauigkeit solcher absoluten Werte, wie unten im einzelnen gezeigt werden wird, auch unter günstigsten Verhältnissen die Grenze von 1% kaum überschreiten.

Wie großes Interesse die lichtelektrische Spektrophotometrie für chemische Fragen gefunden hat, geht aus der ungewöhnlich großen Zahl von Veröffentlichungen hervor, die in den letzten Jahren über die Konstruktion und Arbeitsweise verschiedenster mit Photozellen ausgerüsteter Colorimeter und Spektrophotometer¹⁰⁾ erschienen sind. Diese Zahl steht allerdings in keinem Verhältnis zu den damit wirklich ausgeführten Messungen, die sich, abgesehen von analytisch-colorimetrischen Messungen üblicher Genauigkeit, gewöhnlich auf einige Eichungen beschränken und deren

¹⁰⁾ Es sei hier bereits darauf hingewiesen, daß es von rein meßtechnischem Standpunkt aus zweckmäßig ist, zwischen Colorimetern und Spektrophotometern zu unterscheiden, obwohl beide nur für relative Messungen verwendet werden sollten. Die Unterscheidung bezieht sich im wesentlichen auf die Verwendung von Ausschlags- und Kompensationsmethoden einerseits im Gegensatz zu reinen Nullmethoden andererseits (vgl. S. 195).

Ergebnisse sich zum Teil widersprechen, wobei die Unterschiede in den gefundenen Zahlen die angebliche Genauigkeit der Messung gelegentlich um Größenordnungen übertreffen. Dies liegt in den meisten Fällen daran, daß der grundlegende Unterschied zwischen absoluten und relativen Messungen nicht klar erkannt und daß deshalb Forderungen an die Leistungsfähigkeit dieser Apparate gestellt wurden, die sich auf Grund der Meßbedingungen gar nicht erfüllen lassen. Zu einer ersten groben Orientierung, welche Meßmethode im einzelnen Fall als die zweckmäßigste anzusehen ist, möge deshalb Tabelle 1 dienen, wobei betont sei, daß die Grenzen zwischen den verschiedenen angegebenen Anwendungsgebieten natürlich nicht scharf sind und daß auch Übergangsfälle vorkommen können.

Tabelle 1.

Aufnahme ganzer Absorptionskurven; Konstitutionsfragen usw.	Analytische Aufgaben, Konzentrationsbestimmungen, p_{H^+} -Messungen usw.	Messung kleiner Absorptionsänderungen; Verschiebung von Gleichgewichten, kinet. Messungen usw.
	Subjektive Colorimeter für Genauigkeit bis etwa 1 %	
Photographie	Lichtelektr. Colorimeter für Genauigk. bis einige Zehntel %	Lichtelektr. Colorimeter für orient. Messungen
	Lichtelektr. Spektrophotometer für höchste Genauigkeiten	Lichtelektr. Spektrophotometer für Präzisionsmessungen

II. Entwicklung des Meßprinzips lichtelektrischer Methoden.

Die denkbar einfachste Anordnung für lichtelektrische Messungen geht aus Abb. 1 hervor. Das von der Lampe kommende Licht wird durch eine Linse parallel gerichtet und fällt auf die (Sperrschicht-) Zelle. Im Lichtweg befindet

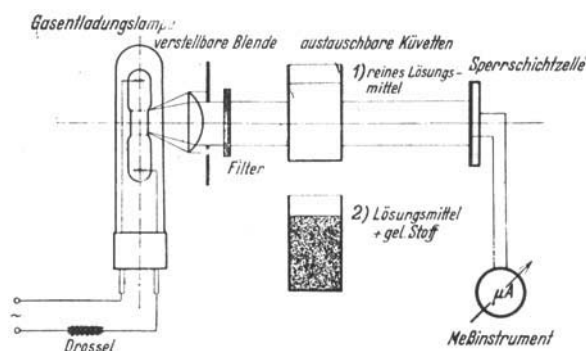


Abb. 1. Schema der einfachsten Meßmethode. (Einzellen-Ausschlagsmethode)

sich das zu messende Objekt, etwa ein Flüssigkeitstrog. Vertauscht man Lösung und Lösungsmittel und mißt jedesmal den Photostrom mit Hilfe eines empfindlichen Instruments, so ergibt sich die Extinktion des gelösten Stoffes direkt aus dem Verhältnis der beiden Ausschläge des Meßinstruments. Vorausgesetzt ist dabei, daß der Photostrom der jeweiligen auf die Zelle fallenden Lichtintensität proportional ist und daß die Lichtquelle während der beiden Messungen keine Helligkeitsschwankungen zeigt.

Dieses einfache Prinzip der Einzellenmethode wird tatsächlich in einer Reihe lichtelektrischer Colorimeter verwendet. Das Meßinstrument besteht im Fall der Benutzung

von Sperrschichtzellen aus einem empfindlichen Galvanometer entsprechend der hohen Stromempfindlichkeit der Sperrschichtzellen. Bei Verwendung von Alkalizellen, die im Gegensatz dazu hohe Spannungsempfindlichkeit besitzen, wird der Photostrom am besten elektrometrisch gemessen, etwa durch die Aufladezeit des Elektrometerfadens auf eine bestimmte Spannung oder durch den Spannungsabfall, den der Photostrom an den Enden eines Hochohmwiderstandes hervorruft: **Ausschlagsmethode**. Da durch dieses Verfahren die an die Zellen angelegte Potentialdifferenz verändert wird, ist es auf die Verwendung von Vakuumzellen im Bereich ihrer Sättigungsspannung beschränkt. Außerdem bilden Nullpunktsschwankungen und Empfindlichkeitsänderungen des Elektrometers eine merkliche Fehlerquelle.

Diese zahlreichen Nachteile, zu denen noch die begrenzte Ablesegenauigkeit der üblichen Elektrometerskalen hinzukommt, läßt es vorteilhafter erscheinen, den Photostrom zu kompensieren und das Elektrometer bzw. Galvanometer lediglich als Nullinstrument zu benutzen, wodurch vor allem die zuletzt genannten Fehlerquellen in Wegfall kommen: **Kompensationsmethode**. Die Kompensation erfolgt am besten mit Hilfe eines Potentiometers, wobei sich die Extinktion aus dem Widerstandsverhältnis bei Messung von Lösung und Lösungsmittel ergibt. Steht kein Kompensationsapparat genügender Genauigkeit zur Verfügung, so läßt sich die Kompensationsspannung auch mit Hilfe eines genauen, zum abgegriffenen Widerstand parallel liegenden Voltmeters ermitteln. Nach diesem Prinzip ist die von v. Halban und Geigel¹¹⁾ beschriebene Anordnung aufgebaut, die als das erste brauchbare lichtelektrische Spektrophotometer überhaupt zu bezeichnen ist. Da infolge der Kompensation der Spannungsabfall an der Zelle der gleiche bleibt und man daher stets am gleichen Punkt der Zellcharakteristik arbeitet, lassen sich in diesem Fall auch gasgefüllte Zellen verwenden. Dagegen bleibt die Voraussetzung der Konstanz der Lichtintensität sowie der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom bestehen.

Von der letztgenannten Unsicherheit kann man sich frei machen, wenn man auch die auf die Zelle fallende Lichtintensität und damit den Photostrom während der Messung konstant hält, indem man eine reine Nullmethode einführt. Dies setzt voraus, daß sich das Licht in definierter Weise schwächen läßt, so daß sich die Extinktion des zu messenden Objekts bei seiner Entfernung aus dem Lichtweg durch die meßbar veränderliche Extinktion der Lichtschwächungseinrichtung ersetzen läßt: **Substitutionsmethode**.

Eine Anordnung dieser Art ist in Abb. 2 wiedergegeben¹²⁾. Die meßbare Lichtschwächung wird hier durch zwei Polarisationsprismen erreicht, von denen P_1 den Polarisator, P_2 den mit Teilkreis versehenen Analysator darstellt. Das zu messende Objekt wird am besten hinter den Prismen in den Lichtweg gebracht. W_1 ist ein Potentiometer zum Abgreifen der Zellvorspannung, W_2 der Hochohmwiderstand, an dessen Enden der von der Zelle Z gelieferte, durch das Potentiometer W_3 kompensierte Spannungsabfall liegt, der durch das Voltmeter V gemessen werden kann; S ist der Austrittsspalt eines Monochromators, E das als Nullinstrument dienende Elektrometer mit den Schutzwiderständen W_4 , W_5 eine Irisblende zur groben Regulierung der Lichtintensität.

Diese folgerichtige (nicht historische) Entwicklung von der Ausschlags- über die Kompensations- zur Substitutionsmethode ist jedoch mit der zuletzt beschriebenen Anordnung nicht abgeschlossen, denn es bleibt noch die Abhängigkeit der erreichbaren Meßgenauigkeit von der

Konstanz der Lichtquelle. Wenn es auch gelingt, letztere unter optimalen Bedingungen sehr weit zu treiben, selbst für einen Quecksilberbogen¹³⁾, so bleibt doch stets eine Unsicherheit bestehen, die auf zufälligen Schwankungen der Stromquelle (Akkumulatoren), Inkonstanz der Temperatur usw. beruht und die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigen kann. Diese Fehlerquelle läßt sich vermeiden durch Verwendung von Zweizellenmethoden, deren Prinzip darauf beruht, daß das Licht, in geeigneter Weise in zwei Bündel zerlegt, auf zwei getrennte, gegeneinandergeschaltete Zellen fällt. Durch Veränderung des Intensitätsverhältnisses in beiden Zweigen oder durch Abgleichung der Hilfsspannungen werden ihre Photoströme kompensiert, wobei wiederum ein Galvanometer oder ein Elektrometer je nach dem benutzten Zelltyp als Nullinstrument dient. Da sich auf diese Weise jede Intensitätsschwankung auf beide Zellen verteilt und somit kompensiert, ist die Methode von der Konstanz der Lichtquelle weitgehend unabhängig.

Auch die Zweizellenmethode läßt sich je nach dem Meßverfahren als Ausschlags-, Kompensations- oder Substitutionsmethode verwenden, wobei die Voraussetzungen der einzelnen Verfahren den oben beschriebenen

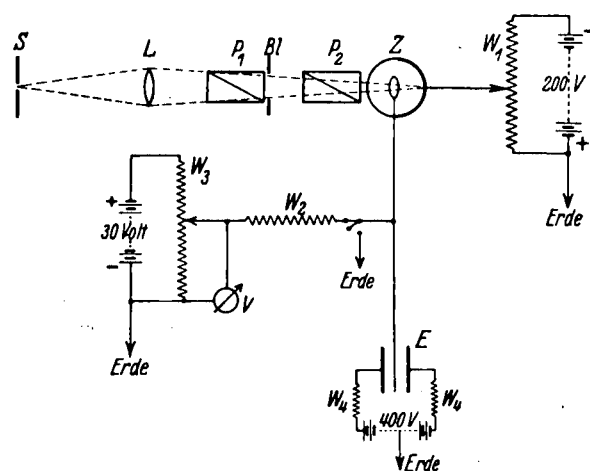


Abb. 2. Schema einer Einzellen-Substitutionsmethode.

durchaus analog sind mit dem einzigen Unterschied, daß es sich nicht um die Messung bzw. elektrische oder optische Kompensation des Gesamtphotostromes, sondern des Differenzstromes der beiden Zellen handelt, welcher auftritt, wenn das zu messende Objekt in den Strahlengang einer der beiden Zellen gebracht oder daraus entfernt wird¹³⁾. Vor allem ist zu betonen, daß die beiden erstgenannten Verfahren auch in diesem Fall auf eine strenge Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom angewiesen sind.

Eine reine Nullmethode und gleichzeitig ein von allen obengenannten Fehlerquellen und Voraussetzungen weitestgehend unabhängiges Verfahren stellt allein die Zweizellen-Substitutionsmethode dar, wie sie zuerst von v. Halban und Siedentopf¹⁴⁾ entwickelt und späterhin zu zahlreichen Messungen verwendet wurde¹⁵⁾. Die aus ihr hervorgegangene

¹³⁾ Dadurch hat man weiter den Vorteil einer wesentlich größeren Empfindlichkeit für die Messung kleiner Extinktionen, da der zur Verfügung stehende Skalen- und Empfindlichkeitsbereich des Anzeigeinstrumentes (bei Ausschlags- und Kompensationsmethoden) für die Messung des Differenzstromes allein zur Verfügung steht.

¹⁴⁾ H. v. Halban u. K. Siedentopf, Z. physik. Chem., Abt. A. 100, 208 [1922].

¹⁵⁾ Vgl. z. B. H. v. Halban u. L. Ebert, ebenda 112, 321 [1924]; H. v. Halban u. J. Eisenbrand, ebenda 132, 401 [1928]; 146, 294 [1930]; J. Eisenbrand u. H. v. Halban, ebenda 146, 30, 101, 111 [1930].

¹¹⁾ H. v. Halban u. H. Geigel, Z. physik. Chem., Abt. A. 96, 214 [1920].

¹²⁾ Vgl. G. Kortüm, Physik. Z. 32, 417 [1931].

und in verschiedener Hinsicht verbesserte Anordnung nach Kortüm und v. Halban¹⁶⁾ ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben.

Die Apparatur besteht aus zwei vollständig getrennten Hälften, deren jede eine eigene Meßanordnung darstellt und die lediglich das Elektrometer E und das Potentiometer W_1 zum Abgreifen der Zellvorspannung gemeinsam haben. Der hochisolierte Umschalter U dient dazu, das Elektrometer an die eine oder andere der Anordnungen anzuschalten. Je zwei Zellen Z_1 und Z_2 sind gegeneinandergeschaltet. In der linken Hälfte der Apparatur erfolgt die meßbare Lichtschwächung mit Hilfe des Graukeiles K oder des rotierenden Sektors R, in der rechten mittels zweier Polarisationsprismen W und A. S ist der Austrittsspalt des Monochromators, B eine Irisblende, T sind kleine zur Aufnahme von Trögen aus Quarz bestimmte Metallkästen mit Doppelwänden, durch die Thermostatenwasser fließt. Die Teilung des Lichtes erfolgt links durch die um 45° gegen die optische Achse des Lichtbündels geneigte

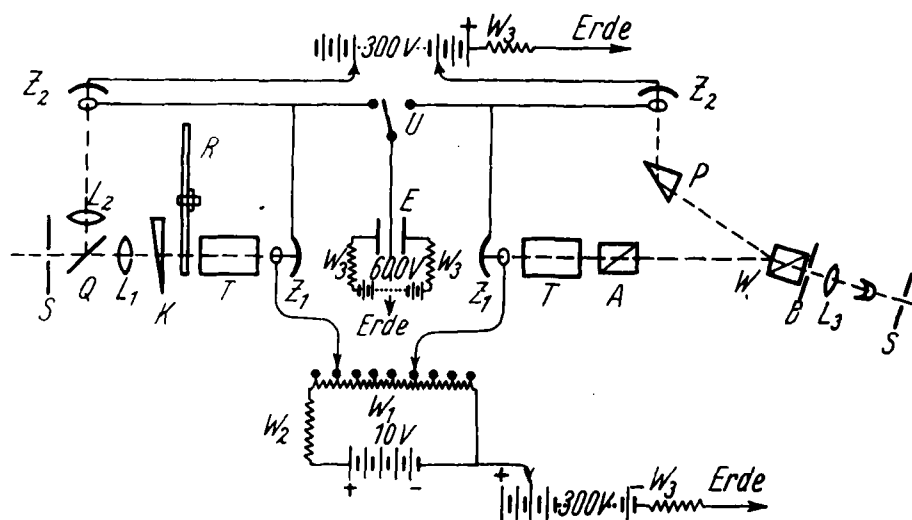


Abb. 3. Schema der Zweizellen-Substitutionsmethode.

Quarzplatte Q, die etwa 10 % des Lichtes durch Reflexion an den beiden Flächen auf die Vergleichszelle Z_2 wirft. Da sich bei einer reinen Nullmethode das Objekt der Messung und die Lichtschwächungseinrichtung im gleichen Strahlengang befinden müssen, ist diese ungleichmäßige Intensitätsverteilung auf die beiden Zellen von Vorteil. Rechts erfolgt die Lichtteilung durch den Polarisator W selbst. Dieser besteht aus einem Wollaston-Prisma mit einem Divergenzwinkel der beiden austretenden polarisierten Strahlen von $11^\circ 25'$, von denen der eine durch das verkürzte Glan-Thompson-Prisma A (den Analysator mit Teilkreis) auf die Meßzelle Z_1 fällt, während der andere durch das totalreflektierende Quarzprisma P auf die Vergleichszelle Z_2 gelenkt wird. Die Messung erfolgt in der Weise, daß die beiden Zellströme mit Hilfe der Spannungsfeinregulierung W_1 und W_2 kompensiert werden, wobei das Elektrometer als Nullinstrument dient. Im Lichtweg der Meßzelle befindet sich dabei das zu messende Objekt, also z. B. eine Lösung. Ersetzt man die Lösung durch das Lösungsmittel, so erhält die Meßzelle zuviel Licht, das deshalb durch Einschalten des verstellbaren Sektors oder Keils bzw. durch eine entsprechende Drehung des Analysators wieder auf den alten Wert geschwächt werden muß, bis das Elektrometer wieder Nullstellung zeigt. Die Genauigkeit der Messung läßt sich dabei durch die Empfindlichkeit des Elektrometers und die Ablesegenauigkeit am Teilkreis des Sektors bzw. des Analysators so weit steigern, daß sie schließlich nicht mehr durch die Skalen selbst, sondern die Undefiniertheit des zu messenden Objekts (z. B. Konzentration und Temperatur der Lösung, Reflexion, Tyndall-Streuung usw.) begrenzt ist. Im günstigsten Fall wurde bisher eine relative Genauigkeit in ϵ von 0,005 % erreicht.

¹⁶⁾ G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem., Abt. A. 170, 212 [1934].

III. Grundsätzliches zur Meßmethodik.

1. Spektralreinheit des Lichtes; absolute und relative Extinktionsmessung.

Wie schon eingangs erwähnt, können in die Bestimmung absoluter Extinktionskoeffizienten mit lichtelektrischen Methoden recht erhebliche Fehler eingehen, die darauf beruhen, daß man auf die Verwendung monochromatischen Lichtes angewiesen ist und daß deshalb die zur Messung benutzten Wellenlängen viel schlechter definiert sind als bei Spektrographen guter Dispersion, wo man auch bei schwacher Intensität durch Integration über genügend lange Zeiten die notwendige Schwärzung der Platte erreichen kann, während man bei gleich starker spektraler Zerlegung des Lichtes im Fall lichtelektrischer Messung höchstens mit sehr großer Verstärkung der Photoströme noch meßbare Effekte erreichen könnte. Die deshalb zur Gewinnung genügender Lichtintensität notwendige, gegenüber spektrographischen Arbeiten relativ große Spaltweite macht die Verwendung von Linienspektren als Lichtquelle unerlässlich, wenn die Extinktionswerte einigermaßen absolut sein sollen. Da außerdem ein geometrisch sehr gut definierter Ort der Lichtquelle notwendig ist (vgl. S. 201), können Funken i. allg. nicht verwendet werden, und man ist bisher im wesentlichen auf die Verwendung der Hg-Dampflampe, u. U. unter Zusatz von Fremdmetallen, angewiesen.

Schon die Tatsache, daß man mit den meisten gebräuchlichen Monochromatoren die einzelnen Komponenten der Hg-Liniengruppen nicht trennen kann, ohne die Lichtintensität über das erträgliche Maß hinaus zu schwächen, macht sich an steil abfallenden Ästen von Absorptionsbanden empfindlich bemerkbar. So erreichen z. B. die Unterschiede des Extinktionskoeffizienten von 2,4-Dinitrophenolat in wäßriger

Lösung für die drei etwa je 10 Å auseinanderliegenden Komponenten der gewöhnlich mit 436 mμ bezeichneten Liniengruppe den Betrag von 0,013 in log ϵ , wie sich leicht aus der Steilheit der Kurve abschätzen läßt. Das entspricht einer Differenz von etwa $\pm 3\%$ in ϵ ! Da in diesem Fall alle drei Komponenten eine Intensität gleicher Größenordnung besitzen, mißt man in Wirklichkeit einen mittleren Extinktionskoeffizienten, der von den absoluten Werten für die einzelnen Komponenten größenordnungsmäßig stärker abweichen kann, als die Reproduzierbarkeit der Methode angibt.

In ähnlicher Weise wirkt natürlich das im monochromatischen Licht stets auftretende Streulicht anderer Wellenlängen, das infolge der vielen Reflexionsflächen eines Monochromators und fehlerhafter Stellen in Linsen oder Prismen nur schwer zu vermeiden ist, wovon man sich durch eine spektrographische Aufnahme leicht überzeugen kann. Benutzt man Monochromatoren mit doppelter Zerlegung, so läßt sich das Streulicht größtenteils unterdrücken, doch bleibt auch dann stets ein gewisser Anteil zurück, der durch die zahlreichen, dem Linienspektrum überlagerten Kontinua des Hg-Bogens¹⁷⁾ hervorgerufen werden kann. Die Bedeutung dieses Streulichtes für die Genauigkeit absoluter Messungen ist fast stets wesentlich unterschätzt worden. Tatsächlich stellt es bei weitem die größte Fehlerquelle bei allen absoluten Extinktionsbestimmungen dar und macht vielfach zahlreiche andere Maßnahmen zur Vermeidung von Fehlerquellen illusorisch, ein

¹⁷⁾ Vgl. dazu W. Finkelburg, Physik. Z. 84, 529 [1933].

Tatbestand, der erst in neuerer Zeit genügende Beachtung gefunden hat¹⁰⁾.

Nimmt man an, daß in dem „monochromatischen“ Licht neben der Hauptlinie λ_0 noch n Nebenlinien $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ mit den Intensitäten J_1, J_2, \dots, J_n vorhanden sind, so setzt sich die Intensität des einfallenden Lichtes aus der Summe aller Intensitäten zusammen:

$$J = J_0 + J_1 + J_2 + \dots + J_n = \sum_0^n J_n \quad (1)$$

Jede dieser Linien wird durch den absorbierenden Stoff nach dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt: $J_0' = J_0 \cdot 10^{-\epsilon_0 \cdot c \cdot d}$; $J_1' = J_1 \cdot 10^{-\epsilon_1 \cdot c \cdot d}$; $J_n' = J_n \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot c \cdot d}$; wobei die $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_n$ die molaren Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Linien darstellen. Die Summe aller austretenden Intensitäten wird demnach:

$$J' = J_0' + J_1' + \dots + J_n' = J_0 \cdot 10^{-\epsilon_0 \cdot c \cdot d} + \dots + J_n \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot c \cdot d} = \sum_0^n J_n \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot c \cdot d} \quad (2)$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtextinktion des absorbierenden Stoffes

$$E = \log J/J' = \log \frac{\sum_0^n J_n}{\sum_0^n J_n \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot c \cdot d}} = \bar{\epsilon} \cdot c \cdot d \quad (3)$$

wo $\bar{\epsilon}$ den mittleren Extinktionskoeffizienten für das betreffende Licht bedeutet. Durch Umformung dieser Gleichung kann man die Extinktion für die Hauptlinie abtrennen:

$$\begin{aligned} E &= \log \frac{J_0 \cdot \left(1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0}\right)}{J_0 \cdot 10^{-\epsilon_0 \cdot c \cdot d} \left(1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0} \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_n) \cdot c \cdot d}\right)} \\ &= \log \frac{J_0}{J_0 \cdot 10^{-\epsilon_0 \cdot c \cdot d}} + \log \frac{1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0}}{1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0} \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_n) \cdot c \cdot d}} \\ &= E_0 + \log \frac{1 + \sum_1^n i_n}{1 + \sum_1^n i_n \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_n) \cdot c \cdot d}} = \bar{\epsilon} \cdot c \cdot d \quad (4) \end{aligned}$$

wenn man mit $i_n = J_n/J_0$ das Intensitätsverhältnis der Nebenlinien zur Hauptlinie bezeichnet. Der durch die Nebenlinien verursachte Fehler der Extinktionsmessung wird also:

$$E_0 - E = \log \frac{1 + \sum_1^n i_n \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_n) \cdot c \cdot d}}{1 + \sum_1^n i_n} \quad (5)$$

und der relative Fehler:

$$F = \frac{E_0 - E}{E_0} = \frac{1}{E_0} \cdot \log \frac{1 + \sum_1^n i_n \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_n) \cdot c \cdot d}}{1 + \sum_1^n i_n} \quad (6)$$

Für den Fall, daß $\epsilon_0 = \epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n$, d. h., wenn es sich z. B. um eine ideal graue Lösung handelt, wird der Fehler Null, wie es zu erwarten ist. Wenn dagegen $\epsilon_0 \neq \epsilon_n$,

so ist der Fehler von der Größe der Extinktion abhängig, d. h. das Lambert-Beersche Gesetz verliert scheinbar seine Gültigkeit¹⁰⁾. Von der Größenordnung dieses Effektes kann man sich leicht ein Bild machen, wenn man zur Vereinfachung annimmt, das spektral uneinheitliche Licht enthalte neben der Hauptwellenlänge λ_0 nur eine einzige Nebenlinie von der Wellenlänge λ_1 und dem Intensitätsverhältnis $J_1/J_0 = i_1$. Dann vereinfacht sich Gleichung (4) zu:

$$E = E_0 + \log \frac{1 + i_1}{1 + i_1 \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_1) \cdot c \cdot d}} = \log \frac{1 + i_1}{10^{-\epsilon_0 \cdot c \cdot d} + i_1 \cdot 10^{-\epsilon_1 \cdot c \cdot d}} \quad (7)$$

Wählt man für i_1 einen bestimmten plausiblen Wert und entnimmt die einzelnen Werte für ϵ_0 und ϵ_1 einer möglichst sorgfältig gemessenen Absorptionskurve, so kann man $\bar{\epsilon}$ für verschiedenes E ausrechnen und auftragen. Dies ist für drei wahrscheinlich vorkommende Fälle nach Messungen am 2,4-Dinitrophenolat in Abb. 4 geschehen, und zwar wurde als Hauptlinie die im Gebiet steilsten Bandenabfalls gelegene Hg-Linie 436 m μ gewählt. Kurve a (rechte Ordinate) entspricht dem Verlauf von $\bar{\epsilon}$ für zwei um etwa 10 Å auseinander liegende Komponenten der Liniengruppe 436 m μ selbst mit $\epsilon_0 = 4130$ und $\epsilon_1 = 4260$; i_1 ist gleich eins gesetzt, was

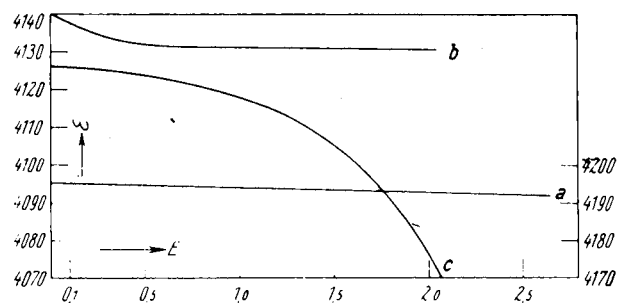


Abb. 4. Einfluß spektral unreinen Lichtes auf den Extinktionskoeffizienten.

ebenfalls größenordnungsmäßig zutrifft. Man sieht, daß $\bar{\epsilon}$ praktisch linear mit wachsendem E abnimmt, und zwar beträgt die Änderung innerhalb des photoelektrisch leicht zugänglichen Gebietes von $0,1 < E < 1,5$ etwa 0,05%, ist also hier ziemlich klein, übersteigt aber bereits die mögliche Meßgenauigkeit. Kurve b (linke Ordinate) ist berechnet unter der Annahme, daß das Licht der Linie 436 m μ mit $\epsilon_0 = 4130$ 0,1% Licht von $\lambda = 366$ m μ mit $\epsilon_1 = 14607$, Kurve c unter der Annahme, daß es 0,1% Licht von $\lambda = 491$ m μ mit $\epsilon_1 = 450$ enthält. Beide Annahmen treffen in der Praxis ungefähr zu, wenn man mit einfacher spektraler Zerlegung arbeitet. Auch hier nimmt $\bar{\epsilon}$ mit steigender Extinktion ab; die Änderung beträgt aber in dem genannten Bereich von E bereits 0,2 bzw. 0,5%. Daraus geht hervor, daß selbst bei sehr geringfügiger Verunreinigung des monochromatischen Lichtes die absoluten Extinktionskoeffizienten keinesfalls genauer als auf einige Promille definiert sind, daß es also sinnlos ist, sie etwa auf Zehntel Promille genau zu messen.

Der relative Fehler infolge einer einzelnen Nebenlinie ergibt sich aus (6) zu:

$$f_1 = \frac{1}{E_0} \cdot \log \frac{1 + i_1 \cdot 10^{E_0(1 - \epsilon_1/\epsilon_0)}}{1 + i_1} \quad (6a)$$

¹⁰⁾ A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. 29, 689 [1933]; G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem., Abt. A. 170, 212 [1934]; Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde 55, 336, 357 [1935].

Er ist in Abb. 5 für $i_1 = 0,6\%$ und für verschiedene Verhältnisse ϵ_1/ϵ_0 dargestellt²⁰⁾. Die Kurven zeigen, wie groß der Fehler bei höheren Extinktionen und kleinen Werten von ϵ_1/ϵ_0 werden kann, obwohl das Streulicht nur 0,6% beträgt.

Für sehr kleine Extinktionen kann man ϵ aus ϵ_0 und ϵ_1 nach der Mischungsregel berechnen:

$$\lim_{E \rightarrow 0} \epsilon = \frac{\epsilon_0 + i_1 \cdot \epsilon_1}{1 + i_1} \quad (8)$$

Die Kurven der Abb. 4 schneiden deshalb die Ordinate jeweils in einem bestimmten Punkt und nähern sich für sehr

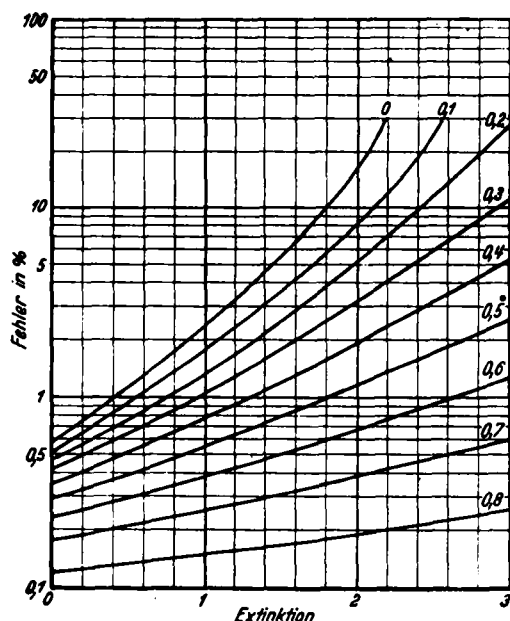


Abb. 5. Relativer Fehler der Extinktionsmessung infolge einer einzelnen Nebenlinie.

große Extinktionen asymptotisch dem ϵ des schwächer absorbierbaren Lichtes. Je nach dem Typ der Kurven wird man bei großen (b) oder bei kleinen (c) Extinktionen den „richtigeren“ Wert für das gewünschte ϵ_0 erhalten²¹⁾. In praxi liegen natürlich die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter als in den betrachteten einfachen Fällen, weil das Licht gewöhnlich Streulicht mehrerer benachbarter Linien und außerdem noch Beiträge der zahlreichen Kontinua des Hg-Bogens enthält; die wirkliche Kurve wird sich deshalb aus einer Überlagerung einer Reihe derartiger Typen ergeben. Praktisch hat sich gezeigt²²⁾, daß ϵ gewöhnlich mit wachsendem E nach dem Kurventyp b abfällt, und zwar selbst dann, wenn die Kurve mit doppelt zerlegtem Licht aufgenommen wird, obwohl der Gang in diesem Fall geringer ist.

Man kann die Wirkung des Streulichtes leicht dadurch anschaulich machen, daß man mehrere Extinktionen, z. B. zwei Lösungen in getrennten, hintereinander im Lichtweg stehenden Trögen, einzeln und danach ihre Summe mißt. Nur im Fall eines grauen Stoffes (z. B. eines Graukeiles) wird sich dabei die Gesamtextinktion additiv aus den Einzelextinktionen zusammensetzen, während bei selektiver Absorption des Stoffes Abweichungen zwischen der gemessenen und der berechneten Summe auftreten sollten. In Tabelle 2 sind einige solcher Messungen einander gegenübergestellt.

²⁰⁾ Vgl. Th. W. Schmidt, 1. c.

²¹⁾ Die Angabe von Th. W. Schmidt, daß der relative Fehler mit steigendem E nur wächst, trifft nicht zu. Wenn $\epsilon_1 \gg \epsilon_0$, so erhält man gerade bei den kleinsten Extinktionen die größten Fehler, wie ja auch Kurve b der Abb. 4 sofort zeigt.

²²⁾ G. Kortüm u. H. v. Halban, 1. c.

Tabelle 2.
Additivität verschiedener Extinktionen bei 436 m μ .

	Graukeil		K_2CrO_4	
E_1	0,3384	0,5104	0,6421	0,7459
E_2	0,0834	0,0825	0,3551	0,4121
E_3		0,0856		
$E_{ber.}$	0,4218	0,6785	0,9972	1,1580
$E_{gem.}$	0,4218	0,6786	0,9945	1,1552

Wie aus diesen Messungen hervorgeht, sollten lichtelektrische Methoden grundsätzlich nur für relative Messungen, d. h. für die einleitend unter (b) und (c) genannten Aufgaben (Tabelle 1) herangezogen werden. Aber auch in solchen Fällen muß die Extinktionsabhängigkeit des ϵ beachtet werden. So sind Konzentrationsbestimmungen mit der den lichtelektrischen Methoden an sich erreichbaren Genauigkeit durch Vergleich einer bekannten und einer unbekannten Lösung nur dann möglich, wenn beide Lösungen annähernd gleiche Extinktion besitzen, da nur in diesem Fall das aus der Extinktion der bekannten Lösung errechnete ϵ auch für die unbekannte Lösung verwendet werden kann; andernfalls können Fehler in der Konzentrationsbestimmung bis zu einigen Prozenten auftreten, auch wenn die Reproduzierbarkeit der Messung nur Zehntel Promille beträgt. Dies gilt naturgemäß auch für die Benutzung einfacher lichtelektrischer Colorimeter, die deshalb für jeden zu bestimmenden Stoff geeicht werden müssen (vgl. S. 203).

2. Photozellen und ihre für spektrophotometrische Messungen wichtigsten Eigenschaften.

Der Einfluß des Streulichtes auf die Meßergebnisse kann weiterhin durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der benutzten Zellen noch vervielfacht werden, wenn etwa die Zelle für das Streulicht wesentlich empfind-

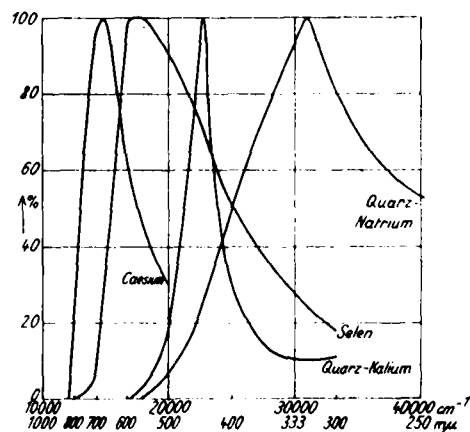


Abb. 6. Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Photozellen.

licher ist als für die Hauptlinie des benutzten Lichtes. Hierauf haben vor allem v. Halban und Eisenbrand²³⁾ hingewiesen. Besonders bei Messungen im Ultraviolett unterhalb 3000 Å, wo die Empfindlichkeit der Zellen meistens stark abfällt, kann dies von Bedeutung werden. In Abb. 6 sind die Empfindlichkeitskurven für die heute gebräuchlichsten Zellen wiedergegeben, wobei das Maximum der Empfindlichkeit jeweils gleich 100 gesetzt ist. Man sieht, daß alle Zelltypen in gewissen Spektralgebieten einen Steilabfall der Empfindlichkeit aufweisen, in dessen unterem Bereich die Messungen aus dem genannten Grunde besonders

²³⁾ H. v. Halban u. J. Eisenbrand, Z. wiss. Photogr., Photochem. 25, 138 [1928]; Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 116, 153 [1927].

vorsichtig zu bewerten sind²⁴⁾. Streulicht und spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Zellen bewirken zusammen eine Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Gesamttextinktion, wie sie in Abb. 7 für verschiedene Zellen und verschiedene Lösungen dargestellt ist²⁵⁾. Man erkennt, daß ϵ innerhalb des zugänglichen Extinktionsbereiches bis zu mehreren Prozenten variiert, während die Reproduzierbarkeit und damit die Genauigkeit relativer Messungen wenige Bruchteile von Promillen beträgt, wenn man die Extinktion der zu vergleichenden Objekte genügend gleich macht. Bei sehr genauen Bestimmungen muß auch diese Extinktionsgleichheit in der Größenordnung von Promillen erfüllt sein.

Eine wesentliche Bedingung für die Brauchbarkeit einer Zelle für photometrische Zwecke ist die zeitliche Konstanz des Photostroms bei gleichbleibender Belichtung. Sie ist für die einzelnen Zelltypen in sehr verschiedener Weise erfüllt, wobei man zwischen langsamen, gewöhnlich irreversiblen Empfindlichkeitsänderungen (Haltbarkeit) und rasch verlaufenden reversiblen zeitlichen Änderungen des Photostroms (Ermüdungs- und Erholungserscheinungen) unterscheiden muß. Erstere spielen für die praktische Photometrie keine wesentliche Rolle, letztere dagegen können bei genauen Messungen außerordentlich störend wirken. Die bei gasgefüllten Alkalizellen früher häufig beobachteten²⁶⁾ Ermüdungserscheinungen wurden gewöhnlich auf die Adsorption einer positiv geladenen Gasschicht an der Metalloberfläche zurückgeführt. Neuere Arbeiten von Janssen²⁷⁾ haben gezeigt, daß dies offenbar mit der Sensibilisierung der Schicht zusammenhängt. Bei stark sensibilisierten hydridreichen Kathoden bildet sich auf der Hydridschicht keine zusammenhängende Metallschicht mehr aus, so daß die Entladung der Ionen erschwert ist. Rein metallische und kurz sensibilisierte Kathoden arbeiten dagegen ermüdungs- und erholungsfrei. Das gleiche gilt für Vakuumzellen. Praktisch geben die meisten heute im Handel befindlichen Alkalizellen nach einer Belichtung von wenigen Minuten einen völlig konstanten Strom, der sich bei Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen (Temperatur, geometrische Optik usw.) über viele Stunden erstreckt, so daß Störungen bei photometrischen Messungen durch diese Fehlerquelle äußerst selten sind.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den Sperrschichtzellen, da es bisher nicht gelungen ist, sie völlig ermüdungs- und erholungsfrei zu machen²⁸⁾. Die reversible Ermüdung hängt hier vor allem von der Beleuchtungsstärke ab und beträgt innerhalb der ersten Minuten unterhalb 1000 Lux 1–5%, oberhalb 1000 Lux mehr als 5% der anfänglichen Stromstärke. Nach Lange²⁹⁾ wird sie im wesentlichen durch innere Widerstandsänderungen der Isolierschicht verursacht, die ihrerseits von der Wellenlänge des Lichtes abhängen, so daß man durch geeignete Rot- und Infrarotfilter den Effekt herabdrücken kann³⁰⁾. Die zeitliche Änderung des Photostromes erfolgt etwa exponentiell und hängt ebenfalls von der Beleuchtungsstärke ab. Hamaker und Beezhold³¹⁾ haben jedoch beobachtet, daß auch bei sehr schwachen Lichtintensitäten Trägheitserscheinungen auftreten, die bei größeren Beleuchtungsstärken nicht vor-

handen sind und die außerdem noch von der Wellenlänge und der Leuchtdichte abhängen. Diese zeitliche Inkonzanz, die auch bei minimalem äußeren Widerstand stets zu beobachten ist³²⁾, beeinträchtigt den Wert der Sperrschichtzellen für photometrische Messungen ziemlich stark und ist in erster Linie dafür verantwortlich zu machen, daß für Präzisionsmessungen die Sperrschichtzellen den Alkalizellen trotz manchen anderen Vorzügen (leichtere Handhabung, mechanische Stabilität, Wegfall von Vorspannung und elektrostatischer Abschirmung) weit unterlegen sind.

Eine weitere Fehlerquelle für photometrische Messungen bildet die Temperaturabhängigkeit des Photostromes. Auch in dieser Hinsicht sind die Alkalizellen den Sperrschichtelementen überlegen mit Ausnahme der Cäsiumzellen, die gewöhnlich ziemlich stark infrarotempfindlich sind und deshalb einen von der Temperatur abhängigen Dunkelstrom aufweisen. Eine Temperaturinkonzanz kann deshalb gerade bei der Messung kleiner Extinktionen beträchtliche Fehler hervorrufen. Sperrschichtzellen zeigen

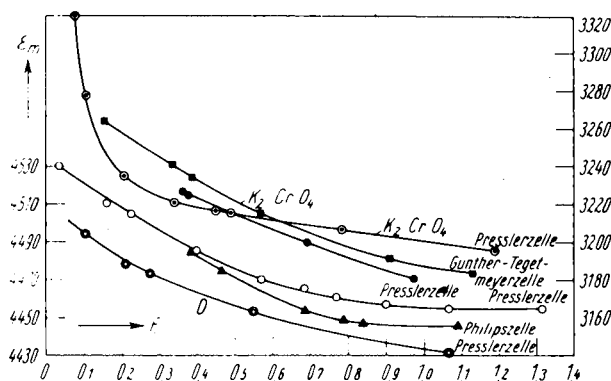


Abb. 7. Empirisch gefundene Extinktionsabhängigkeit von ϵ_{436} bei Lösungen von K_2CrO_4 und 2,4-Dinitrophenolat.

nach den Angaben verschiedener Beobachter stets eine größere oder kleinere Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes, die wohl hauptsächlich sekundärer Natur ist, d. h. durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleiters bedingt ist. Messungen an Cu_2O -Zellen³³⁾ zeigten, daß bei Hinterwandzellen der Temperaturkoeffizient negativ ist und etwa 0,86% pro Grad beträgt; bei Vorderwandzellen ist er positiv und beträgt nur 0,1%. Beide Effekte können sich bei Zellen mit kathodisch aufgestäubten Vorderelektroden überlagern; außerdem kann auch das Elektrodenmaterial einen Einfluß haben. Bei Selenzellen ist der Temperaturkoeffizient wiederum weitgehend vom äußeren Widerstand des Stromkreises und der Beleuchtungsstärke abhängig. Bei äußeren Widerständen über 1000 Ω ist er negativ und kann bis zu 1,5% pro Grad anwachsen, bei kleinem Widerstand und geringer Lichtintensität kann er auch positiv sein. Nach Angaben von Mittmann³⁴⁾, der die Temperaturabhängigkeit des Photostroms zwischen -174 und $+85^\circ$ gemessen hat, hat die Kurve bei -20° ein Maximum. Dieses wird so gedeutet, daß der mit abnehmender Temperatur wachsende Bahnwiderstand des Selen, der eine Abnahme des Stromes bedingt, den gleichzeitig anwachsenden Widerstand der Sperrschicht, der eine Zunahme der

²⁴⁾ Vgl. a. die relativen Messungen der spektralen Empfindlichkeit für die Hg-Linien bei verschiedenen Alkalizellen, G. Kortüm, Physik. Z. **82**, 417 [1931].

²⁵⁾ G. Kortüm u. H. v. Halban, l. c.

²⁶⁾ Vgl. vor allem H. Rosenberg, Z. Physik **7**, 18 [1921]; Z. Instrumentenkunde **45**, 313 [1925]; Handb. Astrophysik Bd. II, 1.

²⁷⁾ H. Janssen, Z. Astrophysik **7**, 249 [1933]; **8**, 85 [1934].

²⁸⁾ Vgl. z. B. W. Grundmann u. L. Kaßner, Physik. Z. **35**, 16 [1934]; L. Bergmann, ebenda **35**, 450 [1934]; G. Liandrat, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **199**, 1394 [1934].

²⁹⁾ B. Lange, Physik. Z. **82**, 850 [1931].

³⁰⁾ G. Liandrat, l. c.

³¹⁾ H. C. Hamaker u. W. F. Beezhold, Physica **1**, 119 [1933].

³²⁾ Nach eigenen Versuchen des Vf. äußert sich diese in einem ständigen Kriechen des Galvanometers, das auch bei Gegen-schaltung zweier Zellen gewöhnlich auftritt, weil die Zellen zeitlich verschiedene Ermüdung zeigen. Die Reproduzierbarkeit relativer Extinktionsmessungen ließ sich deshalb auch unter optimalen Bedingungen selten weiter als auf 0,1% treiben.

³³⁾ H. Teichmann, Z. Physik **65**, 709 [1930]; B. Lange, l. c.; W. Bulian, Physik. Z. **84**, 745 [1933].

³⁴⁾ A. Mittmann, Z. Physik **88**, 366 [1934].

EMK und damit des Stromes hervorruft, überkompensiert. Im Bereich der Zimmertemperatur beträgt nach seinen Messungen der Temperaturkoeffizient des Photostromes ebenfalls etwa 1,5% pro Grad! Daraus geht hervor, daß für eine Meßgenauigkeit von etwa 0,1% der Extinktion bzw. 0,2% Änderung der Lichtintensität bereits eine Temperaturkonstanz der Zelle von wenigstens 0,2° notwendig ist, damit größere Fehler vermieden werden. Die nach gelegentlichen Literaturangaben erreichten großen Meßgenauigkeiten³⁶⁾ halten deshalb einer näheren Kritik gewöhnlich nicht stand.

Für alle spektrophotometrischen Methoden, die keine reinen Nullmethoden sind, d. h. für alle Ausschlags- und Kompensationsmethoden ist eine strenge Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom unerläßliche Voraussetzung. Diese Voraussetzung ist für Präzisionsmessungen keineswegs erfüllt. Die immer wieder in der Literatur auftauchende, zum Teil auf Vakuumzellen, zum Teil überhaupt nicht beschränkte Behauptung, daß die Proportionalität „mit jeder wünschenswerten Genauigkeit erfüllt“ sei, entspricht jedenfalls bis heute den Tatsachen nicht, wofür zahlreiche Messungen verschiedener Beobachter als Beweis dienen. Wie Steinke³⁶⁾ und später Kortüm³⁷⁾

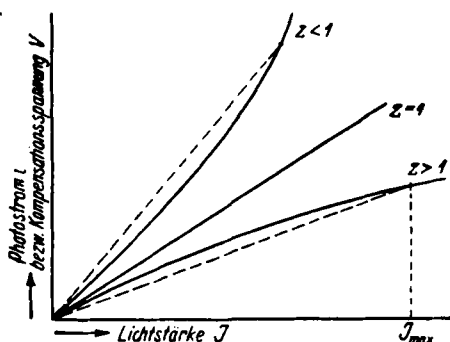


Abb. 8. Abhängigkeit von Photostrom und Lichtstärke bei gasgefüllten Alkalizellen.

gezeigt haben, gilt vielmehr für gasgefüllte³⁸⁾ Alkalizellen annähernd die Beziehung $i = c \cdot J + \text{konst.}$, wo i die Stromstärke, J die Lichtintensität und c und z Konstanten bedeuten (vgl. Abb. 8). Die Zellkonstante z ist nur in einzelnen Fällen praktisch gleich 1, weicht aber gewöhnlich beträchtlich (bis zu 30%!) von 1 ab und variiert außerdem mit Belastung und Wellenlänge. Ähnlich große Abweichungen hat neuerdings z. B. Janesen³⁹⁾ mit einer völlig anderen Meßmethode festgestellt. Es genügt also keineswegs, die Proportionalität von Lichtintensität und Photostrom für bestimmtes Licht und gegebene Vorspannung zu prüfen, denn es kommen häufig Fälle vor, wo z innerhalb 0,1% gleich 1 ist, um bei höherer Belastung zunehmende Abweichungen zu zeigen. z kann sogar bei der gleichen Zelle unter verschiedenen Betriebsbedingungen das Vorzeichen wechseln (vgl. Abb. 8), außerdem ist es bei wiederholten Messungen nicht in dem Maße reproduzierbar, daß man für bestimmte Belastungen und Wellenlängen Eichkurven aufstellen könnte. In Tabelle 3 sind einige Beispiele für die Abhängigkeit der Zellkonstante z von Wellenlänge und Belastung für eine bestimmte Zelle wiedergegeben.

³⁶⁾ So geben z. B. E. Rabinowitch u. W. C. Wood (Trans. Faraday Soc. **32**, 547 [1936]) an, mit Sperrschichtzellen Intensitätsänderungen von 0,002% noch bemerken zu können, was einer Extinktion von $9 \cdot 10^{-4}$ entspricht! Solche Intensitätsänderungen können nach den obigen Angaben schon durch Temperaturschwankungen von wenigen Tausendstel Grad vorgetäuscht werden.

³⁷⁾ E. Steinke, Z. Physik **11**, 215 [1922].

³⁸⁾ G. Kortüm, Physik. Z. **32**, 417 [1931].

³⁹⁾ Spätere nicht veröffentlichte Untersuchungen zeigten, daß dies auch für Vakuumzellen in ähnlicher Weise gilt.

⁴⁰⁾ H. Janesen, l. c.

Tabelle 3.

λ m μ	436	405	366	313
60 V	1,028			
110 V	1,035	1,056	1,093	
130 V	1,039	1,069	1,121	
150 V	1,068	1,087	1,138	
170 V	1,167	1,144	1,207	
180 V				1,482

Diese Abweichungen von der Proportionalität sind nun keineswegs auf gasgefüllte Zellen beschränkt, wie gerade in neuerer Zeit von verschiedenen Beobachtern bestätigt wird. So haben sorgfältige Messungen von Preston und McDermott⁴⁰⁾ an Vakuumzellen verschiedener Herkunft mit weißem und gefiltertem Licht gezeigt, daß zwar Zellen vorkommen, die bei Intensitätsänderungen von 1:6 Proportionalität innerhalb 0,1% zeigen, daß es aber auch Zellen gibt, die Abweichungen bis zu 15% ergeben! Ebenso haben diese Autoren die Abhängigkeit dieses Effekts von der Wellenlänge bestätigt und kommen zu dem Schluß, daß für Präzisionsmessungen ($\pm 0,1\%$) keine der zahlreichen untersuchten Zellen den Anforderungen genügt, außer wenn die Belichtung konstant ist⁴¹⁾. Das bedeutet aber, daß für Meßgenauigkeiten von 0,1% und darunter allein die Substitutionsmethoden genügende Gewähr für einwandfreie Ergebnisse liefern. Eine wahrscheinliche Deutung der Proportionalitätsabweichungen haben ebenfalls Preston und McDermott⁴²⁾ gegeben.

Bei Sperrschichtphotozellen liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, da hier der Photostrom hauptsächlich vom inneren Widerstand der Zelle selbst und dieser wiederum von Beleuchtungsstärke und äußerem Widerstand des Stromkreises abhängt. Angenähert gilt die Beziehung

$$i = \frac{i_0 \cdot J}{1 + \frac{r_a + r_E + r_H}{r_i}}$$

Dabei bedeuten: i den gemessenen äußeren, i_0 den primären Photostrom, J die Lichtintensität, r_a den äußeren Widerstand des Stromkreises, r_i den inneren Widerstand der Zelle, r_E den Widerstand der lichtdurchlässigen Vorderelektrode und r_H den Widerstand des Halbleiters. Man sieht, daß selbst bei äußerem Kurzschluß ($r_a = 0$) keine strenge Proportionalität zwischen Photostrom i und Lichtintensität J zu erwarten ist, da $r_E + r_H$ von der Größenordnung von einigen Ohm und r_i nicht unendlich groß ist. Bei größeren äußeren Widerständen wachsen die Abweichungen rasch an. Praktisch hat sich gezeigt, daß bei Beleuchtungsstärken unter 100 Lux und äußeren Widerständen von einigen hundert Ohm die Proportionalitätsabweichungen unter 1% liegen, jedoch zeigen die Untersuchungen von Hamaker und Beezhold⁴³⁾ und ebenso Beobachtungen von Lapique⁴⁴⁾, daß auch bei geringen Lichtintensitäten Abweichungen möglich sind. Dieses Ergebnis führt also ebenfalls zu dem Schluß, daß Präzisionsmessungen nur nach reinen Nullmethoden vorgenommen werden dürfen.

⁴⁰⁾ J. S. Preston u. L. H. McDermott, Proc. phys. Soc. **46**, 256 [1934]; vgl. ferner L. Capdecombe, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **198**, 462 [1934]; G. A. Boutry u. J. Orceel, ebenda **198**, 808 [1934]; P. Fleury, ebenda **199**, 195 [1934].

⁴¹⁾ Die in der Literatur auch in neuester Zeit wieder aufgestellte Behauptung (vgl. z. B. R. B. Withrow, C. L. Shrevesbury u. H. R. Kraybill, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 214 [1936]; R. Sewig: Objektive Photometrie, Berlin 1935), daß Vakuumzellen den gasgefüllten Zellen für Meßzwecke in jeder Hinsicht überlegen seien, trifft danach keineswegs zu. Tatsächlich hat Vf. mit gasgefüllten Zellen bei jahrelangem Gebrauch für Präzisionsmessungen die besten Erfahrungen gemacht.

⁴²⁾ l. c.

⁴³⁾ l. c.

⁴⁴⁾ Ch. Lapique, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **196**, 1301 [1933].

Die Frequenzabhängigkeit lichtelektrischer Zellen bei intermittierender Belichtung kann für photometrische Messungen dann eine Rolle spielen, wenn es sich um Wechsellichtmethoden mit nachfolgender Verstärkung handelt. Vakuumzellen arbeiten völlig trägheitslos, dagegen zeigen gasgefüllte Zellen schon bei etwa 10000 Hz eine merkliche Trägheit, die mit der Vorspannung ansteigt⁴⁵). Bei Sperrschichtzellen liegen die Verhältnisse sehr kompliziert⁴⁶), weil die hohe Kapazität dieser Elemente und ihr innerer Widerstand eine scheinbare zusätzliche Trägheit hervorrufen. Die Ergebnisse sind deshalb auch für die einzelnen Zellen sehr verschieden. Praktisch wird es jedoch meistens möglich sein, die Frequenz des Wechsellichtes so klein zu halten, daß diese Störungen bei photometrischen Messungen noch keine wesentliche Rolle spielen.

Von besonderer Bedeutung ist ferner die stark wechselnde Oberflächenempfindlichkeit an verschiedenen Stellen der Zellkathode⁴⁷). Diese bewirkt, daß die gleiche Lichtintensität, einmal auf eine kleine Zone der Kathode fokussiert, einmal die ganze Oberfläche ausleuchtend, keineswegs den gleichen Photostrom hervorruft. Tatsächlich ist diese Eigenschaft der Zellen neben der Wirkung spektral unreinen Lichtes die hauptsächliche Fehlerquelle bei Extinktionsmessungen. Für genaue Messungen ist es deshalb unerlässlich, den geometrischen Strahlengang der Meßanordnung sehr genau zu definieren und während einer Messungsreihe alles zu vermeiden, was eine, wenn auch nur minimale, Verschiebung des Lichtflecks auf der Kathode hervorrufen könnte⁴⁸). Dahin gehören außer Erschütterungen vor allem Änderungen der Spaltbreite des Monochromators, Löschen und Neuzünden der Lampe, starke Temperaturschwankungen und schließlich auch das Einbringen von Meßobjekten in den Strahlengang. Zur Erreichung höchster Präzision ist es deshalb notwendig, die zur Aufnahme von Gasen oder Lösungen bestimmten Tröge fest im Strahlengang anzuordnen und auf jeden Verschiebungsmechanismus zu verzichten. Daß dies notwendig ist, geht z. B. daraus hervor, daß sich ein Farbgas, das abwechselnd in den Strahlengang gebracht und daraus entfernt werden muß, nicht mit der gleichen Genauigkeit messen läßt, wie etwa eine Lösung, die aus dem feststehenden Trog durch Spülen entfernt werden kann (vgl. Tabelle 4)⁴⁹). Bei konzentrierteren Lösungen ($c > 10^{-3}$) ist auch die Änderung des Brechungsindex gegenüber dem Lösungsmittel in Betracht zu ziehen (Fresnel). In Fällen, wo auf einen Wechsel der Tröge nicht verzichtet werden kann, also z. B. bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes, müssen die effektiven Schichtdicken der Tröge für jede Messung mit Hilfe einer Eichlösung neu bestimmt werden, wenn nicht Fehler bis zur Größe von 1% und darüber entstehen sollen⁵⁰). Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Kathodenoberfläche ist auch der Grund, warum inkonstant brennende Lichtquellen, wie Gasentladungen und Funken, für exakte lichtelektrische Extinktionsmessungen bisher nicht brauchbar sind.

Der mit dem selektiven lichtelektrischen Effekt zusammenhängende Vektoreinfluß polarisierten Lichtes⁵¹) könnte bei spektrophotometrischen Messungen dann

eine Rolle spielen, wenn man Polarisationsprismen zur Lichtschwächung benutzt. Prüfen läßt sich dies z. B. dadurch, daß man die Meßzelle einmal feststehend und einmal mit dem Analysator zugleich drehbar anordnet und die Ergebnisse miteinander vergleicht. Da es sich bei den gebräuchlichen Alkalizellen nicht um spiegelnde Unterlagen handelt und gerichtete Strukturen der Oberflächenschicht daher praktisch nicht vorkommen, wurde ein Einfluß der Polarisationsrichtung bisher niemals beobachtet⁵²). Dagegen tritt bei Sperrschichtzellen eine Vektorabhängigkeit des Photoeffektes auf⁵³), die noch nicht völlig geklärt ist, bei der praktischen Verwendung der Zellen unter Benutzung von Polarisationsprismen jedoch berücksichtigt werden muß.

3. Meßbare Lichtschwächungen.

Die für Präzisionsmessungen allein in Betracht kommenden reinen Null-(Substitutions-) Methoden setzen voraus, daß sich das auf die Zelle gelangende Licht in genau definierter Weise schwächen läßt⁵⁴). Dafür kommen im wesentlichen nur rotierende Sektoren, Polarisationsprismen oder Graukeile in Frage, während Blenden oder Netze teils wegen der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Kathodenoberfläche der Zellen, teils wegen der Inhomogenität des Strahlenbündels, teils wegen ungenügender Definition der durch sie bewirkten Lichtschwächung außer Betracht bleiben können.

Die Schwächung mit Graukeilen ist bei weitem am einfachsten, stellt aber keine absolute Schwächung dar, weil die Steigung des Keils erst mittels einer der beiden anderen Methoden geeicht werden muß und außerdem von der Wellenlänge abhängt. Für die Meßgenauigkeit ist die Gleichmäßigkeit der Steigung über die ganze Länge des Keils maßgebend; sie kann durch Verwendung breiter Keile und möglichst großen Querschnitt des Lichtbündels (Mittelung über eine möglichst große Keilfläche) sehr weit getrieben werden. Die Verschiebung geschieht mittels einer Präzisionsspindel mit Trommelablesung. Durch Verwendung mehrerer Keile mit verschiedener Steigung ist es möglich, auch kleine Extinktionen mit gleicher relativer Genauigkeit zu messen.

Die Verwendung rotierender Sektoren als meßbare Lichtschwächung setzt die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes für die Meßzelle voraus, d. h., diese muß auf den zeitlichen Mittelwert der Lichtintensität reagieren, die abwechselnd 0 und 100% beträgt. Für genügend trägheitsfrei arbeitende Zellen, d. h. jedenfalls für Alkalizellen, ist diese Bedingung stets erfüllt, wie wiederholte Messungen gezeigt haben⁵⁵), ein Intermittenzeffekt tritt auch bei gasgefüllten Zellen erst bei wesentlich höheren Frequenzen auf, als sie bei rotierenden Sektoren (etwa 60 Hz) notwendig sind, um noch elektrometrisch messen zu können. Die meßbare Veränderung des Sektorausschnitts während des Umlaufs erfordert einen erheblichen konstruktiven Aufwand, wenn hohe Genauigkeit verlangt wird. Eine neue Konstruktion wurde von Kortüm⁵⁶) beschrieben und hat sich in jahrelangem Gebrauch bewährt. Der Sektor besteht aus 2 gegeneinander drehbaren Scheiben, die je zwei Ausschnitte von 90° besitzen, so daß sich der Lichtdurchlaß von 0 bis 50% variieren läßt. Die Verschiebung der Scheiben gegeneinander

⁴⁵) G. Kortüm, Physik. Z. 82, 417 [1931].

⁴⁶) Vgl. L. Bergmann, ebenda 83, 17 [1932]; H. Teichmann, ebenda 84, 897 [1933].

⁴⁷) Da die Empfindlichkeit der Meßanordnung durch Erhöhung der Lichtintensität fast beliebig gesteigert werden kann, ist die Meßgenauigkeit der Nullmethoden durch die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung begrenzt. Dieser z. B. von A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. 29, 689 [1933], hervorgehobene Nachteil ist aber stets geringer als die Unsicherheit, die durch Voraussetzung der Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom verursacht wird (vgl. S. 200).

⁴⁸) Vgl. z. B. C. Müller u. R. Frisch, Z. techn. Physik 9, 444 [1928].

⁴⁹) G. Kortüm, Z. Instrumentenkunde 54, 373 [1934].

⁴⁵) Vgl. z. B. A. Roggendorf, Physik. Z. 86, 660 [1935].

⁴⁶) Vgl. z. B. P. Görlich, Z. techn. Physik 14, 144 [1933]; W. Leo u. C. Müller, Physik. Z. 86, 113 [1935].

⁴⁷) Vgl. z. B. H. E. Ives u. E. F. Kingsbury, J. opt. Soc. America 21, 541 [1931].

⁴⁸) Vgl. dazu L. Ebert u. G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B. 13, 105 [1931].

⁴⁹) Ist der Strahlengang nicht streng parallel, so wird er beim Einbringen eines lichtbrechenden Mediums verändert, auch wenn dieses planparallel begrenzt ist.

⁵⁰) Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B. 88, 243 [1936].

⁵¹) Vgl. z. B. H. Simon u. R. Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, Berlin 1932.

kann auf einer Kreisteilung am Umfang auf 0,002% der Gesamtöffnung abgelesen werden. Der Ablesefehler beträgt deshalb in dem üblichen Extinktionsbereich von 0,3 bis 1 weniger als 0,01% (vgl. Abb. 9), die Reproduzierbarkeit der Messung geht aus Tabelle 4 hervor. Einen rotierenden Sektor in Zylinderform hat Dunn⁶⁷⁾ beschrieben, dessen Konstruktion wesentlich einfacher ist, dessen Kalibrierung

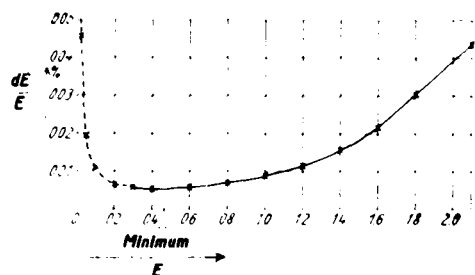


Abb. 9. Relativer Fehler der Extinktionsmessung infolge des Ablesefehlers der Kreisteilung.

jedoch sehr stark vom Strahlengang abhängt, so daß seine Verwendung für Laboratoriumszwecke nicht empfehlenswert ist⁶⁸⁾. Ähnliches gilt auch für den Sektor nach Brodhun⁶⁹⁾, bei dem die verstellbare Sektorscheibe ruht, während das axiale Lichtbündel mit Hilfe je zwei rotierender Prismen vor und hinter der Scheibe aus der optischen Achse abgelenkt wird, die Sektorscheibe passiert und in die Achse zurückgelenkt wird, eine Anordnung, die natürlich an die Parallelität des Strahlenbündels hohe Anforderungen stellt und wegen der Inhomogenität der Kathodenoberfläche der Zellen besonders sorgfältiger Justierung bedarf. Von Wichtigkeit ist ferner die Frage, wie der Fehler der Extinktionsmessung vom Fehler der Sektorablesung abhängt⁶⁰⁾. Ist x die Ableseung in Prozent, so ist $E = \log 100 - \log x = 2 - \log x$; $dE/E = 0,4343/E \cdot dx/x = 0,4343/E \cdot dJ/J$. Da der Ablesefehler dx konstant ist (er beträgt z. B. für den oben beschriebenen Sektor 0,002), wird der relative Fehler der Extinktionsmessung ein Minimum, wenn $d(x \cdot E) = 0$, was für $E = 0,4343$ der Fall ist. In Abb. 9 ist der relative Fehler in Abhängigkeit von E dargestellt, er wächst für $E > 1$, d. h. für kleine Öffnungswinkel rasch an.

Polarisationsprismen sind in der lichtelektrischen Spektrophotometrie bisher nur selten verwendet worden. Ihr Hauptnachteil besteht darin, daß die Lichtintensität bereits im Polarisator zur Hälfte verlorengeht, was man durch gleichzeitige Verwendung des Polarisators als Lichtteilung (vgl. S. 196) zum Teil vermeiden kann. Als Analysator verwendet man am besten verkürzte Glan-Thompson-Prismen, da die Lichtschwächung durch Glan-Prismen mit Luftzwichenschicht trotz äußerst genauer Achsenorientierung nicht genauer als auf einige Prozent definiert ist, was vermutlich auf die zahlreichen Reflexionen an den Schnittflächen zurückzuführen ist. Der für die Zusammensetzung der Prismen verwendete Kitt läßt sich heute mit einer Durchlässigkeit bis 1850 Å herstellen⁶¹⁾. Der begrenzte Öffnungswinkel der Prismen verlangt eine äußerst sorgfältige Justierung der optischen Teile zum Strahlengang⁶²⁾.

Ein wesentlicher Vorteil der Prismen gegenüber dem Sektor besteht, abgesehen von der einfacheren Mechanik, darin, daß sich auch Extinktionen unterhalb 0,3 direkt messen lassen. Der Verlauf des relativen Fehlers der Extinktionsmessung in Abhängigkeit von E ist ebenfalls durch Abb. 9 gegeben, und zwar für den Fall, daß man stets vom

Azimet $\alpha = 0$, d. h. von der Stellung größter Durchlässigkeit der beiden Prismen, ausgeht. Setzt man J_0 (für $\alpha = 0$) gleich eins, so wird $J = \cos^2 \alpha$ und $dJ = \sin 2\alpha d\alpha$, d. h. dJ wird für $\alpha = 45^\circ$ ein Maximum und verschwindet für $\alpha = 0^\circ$ bzw. $\alpha = 90^\circ$ ⁶³⁾. Aus diesem Grund läßt sich die Ausgangsstellung des Analysators auf größten Durchlaß praktisch ohne Fehler durchführen. Da ferner $E = \log \cos^2 \alpha$ ist, so wird $\frac{dE}{E} = \frac{0,4343}{E} \cdot \frac{\sin 2\alpha}{\cos^2 \alpha} d\alpha = \frac{0,4343}{E} \cdot \frac{dJ}{J}$. Man kommt also zu dem gleichen Ergebnis wie bei der Messung mit dem Sektor, mit dem Unterschied, daß die absolute Änderung der Lichtintensität dJ , auf welche die Anordnung noch reagiert, nicht im ganzen Meßbereich einem bestimmten $d\alpha$, sondern dem Ausdruck $d\alpha/\sin 2\alpha$ entspricht. Das bewirkt, daß bei kleinem und ebenso bei großem Azimet der Fehler rasch anwächst. Trotzdem beträgt er selbst für Extinktionen $E < 0,1$ bei einer Ablesegenauigkeit des Analysatorsteilkreises von $10''$ noch weniger als 0,1%.

Eine vollständige Fehlerrechnung für den Einfluß des Ablesefehlers auf die Bestimmung der Extinktion bei Ausschlagsmethoden hat Th. W. Schmidt⁶⁴⁾ gegeben.

4. Verstärkung des Photostroms.

Die Verstärkung des von den Zellen gelieferten Stromes kann sowohl optisch (z. B. optische Gleichstromverstärkung mit Hilfe von Galvanometer und Differentialzelle⁶⁵⁾ wie elektrisch erfolgen, wobei man wiederum Gleichstrom- (Röhrengalvanometer) und Wechselstromverstärker (Wechsellichtmethoden) unterscheiden kann. Auf die zahlreichen Arbeiten⁶⁶⁾ über verschiedenste Verstärkeranordnungen für Photoströme kann hier nicht eingegangen werden, dagegen seien einige grundsätzliche Hinweise für die Benutzung von Verstärkern gegeben. Da der Verstärkungsfaktor unter günstigen Verhältnissen auf 10^6 bis 10^7 getrieben werden kann, ist es stets möglich, die Empfindlichkeit der Meßanordnung durch Einbau von Verstärkern außerordentlich zu steigern, was besonders dann von Vorteil ist, wenn nur sehr geringe Lichtintensitäten zur Verfügung stehen⁶⁷⁾ bzw. aus anderen (z. B. photochemischen) Gründen verwendet werden dürfen. Im Gegensatz dazu läßt sich die Genauigkeit der Messung durch Verstärkung des Photostromes niemals erhöhen, weil natürlich sämtliche früher besprochenen Fehlerquellen der Messung bestehen bleiben⁶⁸⁾ und außerdem noch der durch Spannungsschwankungen in der Zelle bzw. der ersten Verstärkerröhre verursachte Störspiegel⁶⁹⁾ des Verstärkers die Meßgenauigkeit weiter begrenzt. Verstärkung des Photostromes ist danach besonders dann vorteilhaft, wenn es sich nicht um Extinktionsmessungen handelt, sondern um die möglichst empfindliche Anzeige einer Intensitätsänderung, z. B. des Umschlagsbeginns eines Indicators bei lichtelektrischen Titrationen. Daraus geht hervor, daß Verstärkeranordnungen

⁶³⁾ Vgl. L. Ebert u. G. Kortüm, 1. c.

⁶⁴⁾ 1. c.

⁶⁵⁾ Vgl. z. B. L. Bergmann, Physik. Z. **32**, 688 [1931].

⁶⁶⁾ Vgl. dazu H. Simon u. R. Suhrmann: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, Berlin 1932; R. Sewig: Objektive Photometrie, Berlin 1935. Ferner z. B. die neueren Arbeiten von M. v. Ardenne u. E. Haas, Z. physik. Chem., Abt. A. **174**, 1151 [1935]; G. Brauer, ebenda, Abt. B. **26**, 71 [1934]; F. Müller u. W. Dürichen, Z. Physik **95**, 66 [1935]; Chem. Fabrik **8**, 267 [1935]; A. Nemet, Helv. physica Acta **8**, 117 [1935] und zahlreiche andere.

⁶⁷⁾ Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man noch im kurzwelligen UV unterhalb von 2537 Å mit schwachen Linien der Hg-Lampe messen will.

⁶⁸⁾ Dies gilt insbes. für den Fall, daß es sich um Ausschlags- oder Kompensationsmethoden handelt, wie bei den meisten Verstärkeranordnungen, d. h. wenn keine meßbare Lichtschwächung benutzt wird.

⁶⁹⁾ Diese Spannungsschwankungen sind von der Größenordnung von 10^{-6} V. Der von dem Photostrom etwa an einem Hochohmwidstand hervorgerufene Spannungsabfall muß also wenigstens 10^{-3} V betragen, um auf 0,1% genau definiert zu sein.

⁶⁷⁾ C. G. Dunn, Rev. sci. Instruments **2**, 807 [1931].

⁶⁸⁾ Vgl. dazu D. H. Follett, Proc. phys. Soc. **46**, 499 [1934].

⁶⁹⁾ Z. Instrumentenkunde **12**, 133 [1892].

⁶⁰⁾ Vgl. H. v. Halban u. L. Ebert, Z. physik. Chem., Abt. A. **112**, 333 [1924].

⁶¹⁾ Firma B. Halle, Berlin.

⁶²⁾ Vgl. G. Kortüm u. H. v. Halban, 1. c.

hauptsächlich für Spezialaufgaben in Frage kommen, während es für colorimetrische Messungen fast stets vorteilhafter ist, auf die Verstärkung zu verzichten und die notwendige Empfindlichkeit durch Erhöhung der Lichtintensität, geeignete Zellenwahl usw., zu erreichen, zumal die Konstruktion der Verstärker einer ungewöhnlich großen und vielseitigen Erfahrung bedarf, wenn sie konstant und reproduzierbar arbeiten sollen.

IV. Verschiedene Ausführungsformen der Meßanordnung und ihre Anwendungen.

Die starke Abhängigkeit der absoluten und relativen Meßgenauigkeit von dem verwendeten Zellentyp und den äußeren Meßbedingungen, wie sie bisher geschildert wurde, rechtfertigt es, wie schon erwähnt, zwischen lichtelektrischen „Colorimetern“ und „Spektrophotometern“ zu unterscheiden. Besonders die rasche Entwicklung der Sperrschichtelemente in den letzten Jahren hat zur Konstruktion zahlreicher Anordnungen geführt, die in den meisten Fällen lediglich einen Ersatz der visuellen Colorimeter darstellen sollen und die ausschließlich nach der Ausschlags- bzw. Kompensationsmethode arbeiten. Eine Beschreibung dieser zahlreichen Konstruktionen⁷⁰⁾ ist hier nicht möglich und erübrigt sich auch deswegen, weil sie sich meistens nur unwesentlich unterscheiden. Sie stellen teils Einzellen-, teils Zweizellenanordnungen dar; letztere sind wegen der Kompensation von Intensitätsschwankungen stets vorzuziehen⁷¹⁾. Als Lichtquellen dienen neben der Hg-Lampe gewöhnlich Glühlampen, in einzelnen Fällen auch andere Gasentladungslampen⁷²⁾, zur spektralen Zerlegung neben Monochromatoren

in den meisten Fällen Lichtfilter verschiedener Art⁷³⁾. Wichtig ist es, Fehler konstruktiver Art zu vermeiden, die zu systematischen Fehlern Anlaß geben können und die gelegentlich bei den gedrängten Anordnungen fertig käuflicher Instrumente zu finden sind. Hierher gehört z. B. die Aufheizung des Colorimeters durch die Lichtquelle bei ungenügender Kühlung, die wegen der Temperaturabhängigkeit der Absorption und des Photostromes bei Sperrschichtzellen die Ergebnisse fälschen kann; ferner ist zu beachten, daß das die Tröge durchsetzende Strahlenbündel genügend parallel ist, damit die Schichtdicken gut definiert sind.

In jedem Fall ist zu untersuchen, ob die Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom soweit erfüllt ist, daß keine groben Fehler entstehen können, sofern keine wahre Nullmethode verwendet wird. Dies gilt, wie oben dargelegt ist, auch für Vakuumzellen. Außerdem ist die Proportionalität auch in verschiedenen Spektralbereichen und unter verschiedenen Belastungen der Zellen zu prüfen, und die Prüfung ist von Zeit zu Zeit zu wiederholen, wenn man laufend zuverlässige Ergebnisse erhalten will. Praktisch läuft diese Prüfung darauf hinaus, daß man bei colorimetrischen Messungen Eichkurven für jeden zu bestimmenden Stoff in Abhängigkeit von der Konzentration aufnimmt, wodurch gleichzeitig der durch die Spektralunreinheit des Lichtes, d. h. die Extinktionsabhängigkeit des Ergebnisses, bedingte Fehler vermieden wird. Nur bei proportional arbeitender Zelle und neutralgrauen Lösungen sind gerade Eichkurven möglich, in allen praktischen Fällen treten beträchtliche Krümmungen auf⁷⁴⁾. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß diese Eichkurven sich infolge der veränderten spektralen Empfindlichkeitsverteilung der Zellen oder infolge Änderungen der spektralen Zusammensetzung des Lichtes (z. B. bei verschiedener Belastung der Lampe) zeitlich ändern können und deshalb ebenfalls von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden müssen. Bei Präzisionsmessungen ist die Eichung für jeden zu messenden Punkt vorzunehmen, d. h. es muß gleichzeitig mit einer zu messenden Lösung stets eine bekannte Lösung des gleichen Stoffes bei möglichst ähnlicher Extinktion mitgemessen werden.

Die relative Meßgenauigkeit aller Ausschlags- und Kompensationsmethoden kann nach den Darlegungen im Abschnitt II und III höchstens einige Zehntel Prozent betragen, und alle Angaben über die Erreichung größerer Genauigkeiten sind vorsichtig zu bewerten, da häufig eine Verwechslung der Begriffe Empfindlichkeit und Genauigkeit vorliegt⁷⁵⁾. Es ist durch Steigerung der Lichtintensität oder der Empfindlichkeit der Meßinstrumente naturgemäß immer möglich, auch mit Sperrschichtzellen und einfachen Hilfsmitteln eine fast beliebig hohe Empfindlichkeit der Meßanordnung zu erreichen, dagegen hängt die Richtigkeit und relative Genauigkeit der Messung von so vielen Faktoren ab, daß man bei Präzisionsmessungen bis zu Genauigkeiten von 0,1% und darunter nur mit Nullmethoden und unter Anwendung aller beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gleichmäßig gute Ergebnisse erhalten kann.

⁷⁰⁾ Vgl. z. B. M. v. Ardenne u. E. Haas, Z. physik. Chem., Abt. A. **174**, 115 [1935]; E. L. Armstrong u. M. L. Kuder, J. Lab. clin. Med. **21**, 181 [1935]; S. Bodfors, Svensk kem. Tidskr. **47**, 41 [1935]; G. Brauer, Z. physik. Chem., Abt. B. **26**, 71 [1934]; R. Fonteyne, Natuurwetensch. Tijdschr. **15**, 131 [1933]; **17**, 10 [1935]; E. Gambetta, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **198**, 342 [1934]; T. D. Gheorghiu, Ann. Physique **20**, 133 [1933]; G. Gollnow, Chem. Fabrik **5**, 161 [1932]; A. Goudsmit u. W. H. Summerson, J. biol. Chemistry **111**, 421 [1935]; A. C. Hardy, J. opt. Soc. America **18**, 96 [1929]; **25**, 305 [1935]; S. Kober, Acta Brev. Neerl. **3**, 113 [1933]; B. Lange, Chem. Fabrik **7**, 457 [1934]; Z. physik. Chem., Abt. A. **159**, 277 [1932]; G. A. Millikan, J. Physiology **79**, 152 [1933]; F. Müller u. W. Dürichen, Chem. Fabrik **8**, 267 [1935]; R. H. Müller u. G. F. Kinney, J. opt. Soc. America **25**, 342 [1935]; R. H. Müller, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 223 [1935]; R. Pohl, Naturwiss. **15**, 433 [1927]; Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde **55**, 336, 357 [1935]; R. Seifert, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **74**, 501 [1933]; R. Sewig, L. Bähr u. A. Zinke, Z. Instrumentenkunde **51**, 479 [1931]; R. Sewig u. F. Müller, Chem. Fabrik **7**, 25 [1934]; G. H. Shork u. B. J. Scrivener, Rev. sci. Instruments **3**, 553 [1932]; A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. **29**, 689 [1933]; R. B. Whitthrow, C. L. Shreusbury u. H. R. Kraybill, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 214 [1936]; L. A. Woodward, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **144**, 118 [1934]; J. H. Yoe u. T. B. Crumpler, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **7**, 281 [1935]; F. P. Zscheile, T. R. Hogness u. T. F. Young, J. physik. Chem. **38**, 1 [1934]; Ch. Zinzadze, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 280 [1935]; dort noch weitere Literaturangaben; ebenso in Colorimetric Methods of analysis von F. D. Snell u. C. T. Snell, London 1936. Über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten lichtelektrischer Colorimeter, vgl. z. B. B. Lange, Chem. Fabrik **8**, 31 [1935]; F. Müller Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 46 [1934] und die dort angegebene Literatur.

⁷¹⁾ Eine für analytische Zwecke sehr brauchbare Konstruktion ist das Colorimeter von Goudsmit und Summerson (l. c.), das nach dem Prinzip des Eintauchcolorimeters mit veränderlicher Schichtdicke der zu messenden Lösung und bekannter Vergleichslösung konstruiert ist. Da man stets bei gleicher Extinktion und außerdem bei konstanter Lichtintensität mißt, sind alle Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet, und die Methode stellt eigentlich eine Nullmethode dar, deren Genauigkeit durch die Definition der Schichtdickenablesung bestimmt ist. Vorausgesetzt wird dabei die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die von Fall zu Fall nachzuprüfen ist, innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen für analytische Zwecke aber häufig genügend erfüllt sein wird (vgl. dazu G. Kortüm, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Heft 26, 1935; Z. physik. Chem. Abt. B. **88**, 243 [1936]).

⁷²⁾ Th. W. Schmidt, l. c.; R. Sewig u. F. Müller, l. c.

⁷³⁾ Über neuere Lichtfilter vgl. z. B. H. Althertum u. M. Reger, Das Licht **3**, 141 [1933]; E. J. Bowen, J. chem. Soc. London **1935**, 76, 1932, 2236; H. Krefft u. M. Pirani, Z. techn. Physik **14**, 393 [1933].

⁷⁴⁾ Vgl. z. B. M. Bendig u. H. Hirschmüller, Z. analyt. Chem. **92**, 1 [1933].

⁷⁵⁾ Tatsächlich gehen die Genauigkeitsangaben für verschiedene Colorimeter um etwa 2 Zehnerpotenzen auseinander! Für die Beurteilung der Brauchbarkeit einer Anordnung genügt es keineswegs, die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung anzugeben, sondern maßgebend ist die relative Genauigkeit, mit der man etwa eine Konzentrationsbestimmung in verschiedenen Spektralbereichen durchführen kann. So gibt z. B. Th. W. Schmidt (l. c.) eine eingehende Fehlerdiskussion auf Grund unvollständiger Monochromasie des Lichtes, führt aber trotzdem die Prüfung des von ihm entwickelten Colorimeters mit Tuschelösungen durch.

Diese letzte Feststellung ist deswegen wichtig, weil in zahlreichen Fällen der außerordentlich große experimentelle Aufwand bei der Konstruktion lichtelektrischer Anordnungen⁷⁶⁾ in keinem Verhältnis steht zu der wirklichen Leistungsfähigkeit dieser Apparate. Tatsächlich wird dieser Aufwand schon durch die bei allen Ausschlags- und Kompensationsmethoden vorausgesetzte (in den meisten Fällen nur ganz ungenügend geprüfte (vgl. S. 200) Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom illusorisch gemacht, da diese Proportionalität innerhalb der Grenzen von 0,1% und darunter praktisch niemals vorhanden ist. Da andererseits die Verwendung lichtelektrischer Spektrophotometer, wie eingangs erwähnt, nur dann zweckmäßig ist, wenn die maximal mögliche relative Meßgenauigkeit erreicht werden soll, so hat die Konstruktion solcher Apparate nur dann einen Sinn, wenn sie die Erreichung dieser Genauigkeit auch wirklich gewährleistet, da man sonst mit wesentlich einfacheren Hilfsmitteln das gleiche erreichen kann, wie die zahlreichen einfachen Colorimeter zeigen. Außer den Anordnungen nach v. Halban und Sidentopf⁷⁷⁾ und Kortüm und v. Halban⁷⁷⁾ ist aber nur die von Follett⁷⁷⁾ angegebene Methode als wahre Nullmethode anzusehen, und nur diese bieten deshalb die Gewähr für eine hohe Empfindlichkeit und Genauigkeit der relativen Messung⁷⁸⁾.

Tabelle 4.
Reproduzierbarkeit von Extinktionsmessungen.

Graukeil		Gelbscheibe		2,4-Dinitrophenolat-Lösung	
Sektor	E	Sektor	E	Sektor	E
45,894	0,33824	38,250	0,4173	45,464	0,34233
45,892	0,33826	38,248	0,4173	45,462	0,34235
45,893	0,33823	38,232	0,4176	45,462	0,34235
45,890	0,33828	38,240	0,4174	45,462	0,34235
45,892	0,33826	38,240	0,4174	45,460	0,34237
45,892	0,33826	38,240	0,4174		
		38,238	0,4174	Mittel	0,34235
Mittel	0,33826	38,210	0,4178	±	0,000014
±	0,00002	38,208	0,4178		
37,556	0,42532	38,205	0,4178	29,722	0,52692
37,550	0,42539	38,230	0,4176	29,718	0,52698
37,556	0,42532	38,204	0,4179	29,716	0,52701
37,554	0,42535	38,200	0,4179	29,714	0,52704
37,546	0,42544	38,234	0,4176	29,716	0,52701
		38,232	0,4176		
Mittel	0,42536			Mittel	0,52699
±	0,00004	Mittel	0,41759	±	0,000046
		±	0,00021		

Die Reproduzierbarkeit der Messung mit der S. 196 beschriebenen Sektoranordnung geht aus Tabelle 4 hervor, in der die Extinktion einer auf 1/300% definierten Graukeilverschiebung, einer Gelbscheibe und zweier 2,4-Dinitrophenolat-Lösungen bei 436 m μ wiedergegeben ist. Die für die Lösungen angegebenen Zahlen beziehen sich jeweils auf eine Neufüllung des Troges, enthalten also auch alle mit der Spülung und der Manipulation der Messung verbundenen Fehler.

⁷⁶⁾ Vgl. z. B. die S. 203 zitierten Arbeiten von G. Brauer, R. Fonteyne, T. D. Gheorghiu, A. C. Hardy, A. G. Winn, L. A. Woodward u. a. Vgl. auch die Kritik bei D. H. Follett, Proc. phys. Soc. **48**, 499 [1934].

⁷⁷⁾ l. c.

⁷⁸⁾ Wie wichtig die Verwendung von Nullmethoden ist, geht z. B. aus den Messungen von Gheorghiu (l. c.) über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in $K_2Cr_2O_7$ -Lösungen hervor. Obwohl dieser Autor die Gefahr des spektral unreinen Lichts erkannt hat und sorgfältig alle Fehlerquellen auszuschalten sucht, findet er das Beersche Gesetz im Bereich $1,7 \cdot 10^{-3} < c < 6,8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l innerhalb $\pm 0,5\%$ bestätigt, während neue Messungen mit einer Nullmethode (vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B. **88**, 243 [1936]) systematische Abweichungen von über 5% im gleichen Bereich und bei der gleichen Wellenlänge ergeben haben.

Wie schon erwähnt, ist die Reproduzierbarkeit der Messung bei der Gelbscheibe am geringsten, weil einerseits die Schlittenverschiebung und andererseits die durch das Einbringen der Scheibe in den Strahlengang verursachte geringe geometrische Änderung des Strahlengangs zu größeren Schwankungen Anlaß geben kann.

Die relative Meßgenauigkeit der Methode geht aus Tabelle 5 hervor, in der die wiederholte Konzentrationsbestimmung einer unbekannten Lösung mit Hilfe von Vergleichsmessungen bei ähnlicher Extinktion und im Verlauf von zwei Tagen wiedergegeben ist. Die Messungen sind im empfindlichen Bereich steilsten Bandenanstiegs ausgeführt. Obwohl der absolute Wert des Extinktionskoeffizienten im Verlauf der Meßreihe innerhalb 0,5% schwankt, ließ sich die Konzentration der unbekannten Lösung doch mit einer mittleren Genauigkeit von 0,02% bestimmen! Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie wichtig es ist, zwischen absoluten und relativen Messungen zu unterscheiden.

Tabelle 5.
Konzentrationsbestimmung einer unbekannten Lösung mit Hilfe von Vergleichsmessungen.

$t = 25^\circ$ $c_1 = 8,892 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.			$d_1 = 1,0917$ cm			$d_2 = 1,9944$ cm		
Sektor	E_1	ϵ	Sektor	E_2	c_2	Sektor	E_3	c_3
37,072	0,43096	4439,6	36,214	0,44112	$4,982 \cdot 10^{-5}$			
37,100	0,43063	4436,1	36,254	0,44064	4,980			
37,114	0,43046	4434,3	36,280	0,44033	4,979			
36,940	0,43250	4455,4	36,108	0,44239	4,979			
36,968	0,43217	4451,9	36,130	0,44213	4,980			
36,994	0,43187	4448,9	36,164	0,44172	4,978			
						Mittel	$4,980 \cdot 10^{-5}$	
						±	0,001	

Angewendet wurde die Methode in neuerer Zeit z. B. für Präzisionsbestimmungen der Dissoziationskonstante schwacher und mittelstarker Säuren wie 2,4-Dinitrophenol⁷⁹⁾ und Pikrinsäure⁸⁰⁾. Die Möglichkeit, auch bei hochverdünnten Lösungen mit der gleichen relativen Genauigkeit zu messen, erlaubte dabei, auch die thermodynamische Konstante und den Geltungsbereich der Debye-Hückelschen Grenzgesetze der starken Elektrolyte mit großer Sicherheit zu bestimmen. Die Prismenapparatur (vgl. S. 196) wurde in einer Reihe von Untersuchungen⁸¹⁾ über das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Beeinflussung durch äußere Faktoren, wie Temperatur, Salzzusätze und Konzentration, über den Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes, den Dispersitätsgrad organischer Farbstoffionen, die Bandenverschiebung in Lösungsmittelgemischen usw. verwendet. Über die erreichte

Tabelle 6.
Das Beersche Gesetz in wäßrigen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösungen.

c Mol/l	ϵ_{436}	ϵ_{408}	ϵ_{366}	ϵ_{313}
8,680 $\cdot 10^{-5}$	3,103 $\cdot 10^{-4}$	8,175 $\cdot 10^{-4}$	1,6715 $\cdot 10^{-3}$	2,9209 $\cdot 10^{-3}$
742,3	742,4	742,5	742,7	742,6
7,679 $\cdot 10^{-5}$	2,7382 $\cdot 10^{-4}$	5,668 $\cdot 10^{-4}$	1,4819 $\cdot 10^{-3}$	2,0201 $\cdot 10^{-3}$
968,2	968,1	968,2	967,8	967,8
1,6027 $\cdot 10^{-4}$	5,780 $\cdot 10^{-4}$	1,8546 $\cdot 10^{-3}$	6,637 $\cdot 10^{-3}$	3,6101 $\cdot 10^{-3}$
366,4	366,5	366,5	366,4	366,5
1,0023 $\cdot 10^{-5}$	4,3196 $\cdot 10^{-5}$	1,5498 $\cdot 10^{-4}$	8,351 $\cdot 10^{-4}$	
1323,2	1323,3	1325,5	1331,6	

Meßgenauigkeit gibt Tabelle 6 Auskunft, in der die Messungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in wässrigen Lösungen von $K_3[Fe(CN)_6]$ eingetragen sind. Man sieht, daß die relative Meßgenauigkeit sich auch in solchen Fällen höchster Beanspruchung (vgl. S. 201) auf wenigstens 0,02% treiben läßt.

[A. 14.]

⁷⁹⁾ H. v. Halban u. G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. A. **170**, 351 [1934]; H. v. Halban, G. Kortüm u. M. Seiler, ebenda **178**, 449 [1935].

⁸⁰⁾ M. Seiler, Diss. Zürich, 1936.

⁸¹⁾ G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B. **80**, 317 [1935], **88**, 1, 243 [1936], **84**, 255 [1936]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 287 [1936]; Naturwiss. **24**, 780 [1936].