

84. Zur Methodik der lichtelektrischen Extinktionsmessung II¹⁾

von H. Keller und H. v. Halban.

(28. III. 44.)

In den früheren Mitteilungen wurde die Apparatur eingehend beschrieben; es sei hier zum Verständnis des Folgenden kurz das Wesentliche rekapituliert²⁾.

Das Licht der Lichtquelle (Hg-Dampflampe) geht durch einen Monochromator³⁾, das aus diesem austretende monochromatische Lichtbündel wird geteilt und für die Beleuchtung je einer Photozelle verwendet. Ein Einfaden-Elektrometer dient als Nullinstrument.

Die eine Photozelle, die sogenannte Hilfszelle, erhält das um 90° abgelenkte Lichtbündel; der zweiten Photozelle, der eigentlichen Messzelle, die das nicht abgelenkte Lichtbündel erhält, ist eine Lichtschwächungseinrichtung vorgeschaltet (in unserer Anordnung kann mit rotierendem Sektor, mit Graukeil oder mit Polarisationsprismen die Lichtschwächung messbar eingestellt werden). Durch Anlegen verschiedener Spannungen an die beiden Photozellen kann ihr Photostrom für jede beliebige Lichtschwächung vor der Messzelle so reguliert werden, dass die beiden Photoströme sich kompensieren.

Gemessen wird nun in der Weise, dass zuerst z. B. die Lösung sich vor der Messzelle befindet und die Photozellen elektrisch so belastet werden, dass sich die beiden Photoströme kompensieren; dann wird das Lösungsmittel vor die Messzelle gebracht und die Lichtschwächungseinrichtung so lange verändert, bis wieder Kompensation der Photoströme eintritt, wobei die gemessene Extinktion aus der Veränderung der Lichtschwächungseinrichtung berechnet werden kann.

Zum Betrieb dieser Messanordnung werden zwei feste und zwei variable Gleichstromquellen benötigt, nämlich je + und - 300 Volt für die Backen des *Wulf'schen* Einfadenelektrometers und je + und - 100 bis 150 Volt variabel einstellbar für die Photozellen, wobei besonders hervorgehoben werden muss, dass äusserst hohe Anforderungen an die Konstanz der angelegten Spannungen gestellt werden, während diesen Gleichstromquellen praktisch fast kein Strom entnommen wird, da die Photozellen unter den bei solchen Messungen herrschenden Bedingungen Photoströme von höchstens 10^{-9} bis 10^{-8} Amp. liefern.

¹⁾ I: G. Kortüm und H. v. Halban, Z. physikal. Ch. [A] 170, 212 (1934). Dort sind die früheren Veröffentlichungen angeführt. Einzelheiten bezüglich der Anwendung der Methodik finden sich auch in den Veröffentlichungen von H. v. Halban und M. Seiler, Z. physikal. Ch. [A] 181, 70 (1937); W. Deck, Helv. phys. Acta 11, 3 (1938); G. Kortüm, Z. physikal. Ch. [B] 33, 243 (1936); Z. angew. Ch. 50, 193 (1937). Es sind in den letzten Jahren so zahlreiche Veröffentlichungen über photoelektrische Messanordnungen erschienen, dass es unmöglich ist, sie alle anzuführen. Es sei auf die Monographie von G. Kortüm, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin, Springer 1942, verwiesen.

²⁾ Vgl. Fig. 3 in I.

³⁾ Wo es sich nur um einen genauen Vergleich der Konzentration zweier Lösungen des gleichen absorbierenden Stoffes handelt, kann statt eines Monochromators auch ein Lichtfilter verwendet werden.

Im Laufe der Weiterentwicklung und ständigen Verbesserung dieser Apparatur wurden verschiedene Gleichstromquellen auf ihre Verwendbarkeit für diesen Zweck geprüft und angewendet. Zuerst wurden für die Speisung der Photozellen kleine Bleiakkumulatoren-batterien von 100—150 Volt verwendet; das Elektrometer war mit eingebauter *Zamboni*'scher Säule¹⁾ versehen. Später²⁾ wurden die Hochspannungsbleiakkumulatoren von 200 Volt zur Belastung der Photozellen beibehalten und die Endpole + und — 200 Volt an die Elektrometerschneiden des *Wulf*'schen Einfadenelektrometers angeschlossen. Schliesslich³⁾ wurden die Kleinakkumulatoren, die sich mit der Zeit als zu unkonstant erwiesen, durch Trockenbatterien ersetzt. Obwohl diese *Leclanche*-Batterien in frischem Zustande den Anforderungen vollauf genügten, war es immer notwendig, sie nach 8—10 Monaten zu ersetzen, da beim längeren Lagern auch diese Gleichstromquellen zu unliebsamen Störungen Anlass gaben, und zwar unabhängig davon, ob die Messanordnung während dieser Zeit viel oder wenig benutzt wurde.

Es war also vor allem aus praktischen Gründen wünschenswert, diesen Schönheitsfehler der Apparatur zu eliminieren, da eine solche Messanordnung erst dann als geeignetes Hilfsmittel für Chemiker empfohlen werden kann, wenn sie jederzeit, ohne besondere Vorbereitung, in Betrieb gesetzt werden kann, und auch längere Unterbrechungen keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Apparatur haben. Dies war jedoch bei der Verwendung von *Leclanche*-Batterien nur in beschränktem Masse der Fall, da auf das Alter der Batterien ständig Rücksicht genommen werden musste; ferner war der Betrieb der Messanordnung durch die immer wiederkehrende Neuanschaffung von Batterien finanziell belastet.

Es konnte nun in Zusammenarbeit mit der Firma Dr. *G. Nobile*, Zürich, dieser Mangel der Apparatur dadurch eliminiert werden, dass die *Leclanche*-Batterien durch ein äusserst leistungsfähiges Netzanschlussgerät ersetzt wurden, das es gestattet, die Apparatur nach beliebig langer Unterbrechung jederzeit in kürzester Frist (ca. eine halbe Stunde) betriebsbereit zu haben.

Das Problem, den Wechselstrom gleichzurichten und derart zu stabilisieren, dass er den gestellten Anforderungen genügt, war insfern nicht so einfach zu lösen, als wir ja nicht nur symmetrisch gleichgerichtete Spannungen (+ oder — 300 Volt für das Elektrometer), sondern auch stabilisierten Gleichstrom verschieden variabler Spannung zum Betrieb der Photozellen benötigen.

¹⁾ *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 214 (1920).

²⁾ *H. v. Halban* und *K. Siedentopf*, Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922).

³⁾ Vgl. I.

Betrachtet man die Charakteristik einer Alkalimetallphotozelle, und vergegenwärtigt man sich, dass im Gebiete von einigen Volt bis hart unter die Glimmspannung der Photozellen (vgl. Fig. 2) gemessen wird, so erkennt man ohne weiteres, dass aussergewöhnliche Anforderungen an die Stabilität des Netzanschlussgerätes gestellt werden.

So würde bei einer Belastung der Hilfszelle mit 6 Volt und der Messzelle mit 100 Volt sich eine symmetrische Schwankung prozentual gleich auf 6 bzw. 100 Volt auswirken. Da aber zwei Photozellen nie genau dieselben Charakteristiken aufweisen, und die Charakteristiken bei 6 und bei 100 Volt verschieden starke Krümmungen zeigen, würde eine geringe Schwankung genügen, um die Kompensation der beiden Photoströme aufzuheben.

Das Netzanschlussgerät hat, wie aus den weiter unten angeführten Versuchen hervorgeht, schliesslich den Anforderungen, die man mit Rücksicht auf das eben Gesagte stellen muss, voll entsprochen¹⁾.

Bevor wir auf die Beschreibung des Netzanschluss-Gerätes eingehen, sei noch eine andere Verbesserung der Apparatur besprochen, die bereits vor der Anschaffung des Netzanschlussgerätes angebracht wurde und mit jeder Gleichstrom-Hochspannungsquelle kombiniert verwendet werden kann.

Es handelt sich darum, die Einstellung der Kompensation der Ströme der beiden Photozellen rascher und bequemer bewirken zu können, als dies bisher der Fall war. Dies ist von Bedeutung besonders auch im Hinblick auf die Tatsache, dass, wie in I dargelegt, unsere Apparatur tatsächlich einen Zusammenbau von zwei Apparaturen darstellt (bei deren einer die messbare Lichtschwächung durch Polarisationsprismen, bei der andern durch einen rotierenden Sektor oder einen Graukeil bewirkt werden kann). Geht man nun von der Verwendung der einen Apparatur zu der der andern über, oder ist man genötigt, andere Zellen einzubauen, so war bisher die neuerliche Einstellung der Kompensation etwas mühsam. Dieser Fehler ist nun durch die obenerwähnte Potentiometerschaltung beseitigt.

Das in Fig. 1 wiedergegebene Schaltungs-Schema²⁾ enthält ausser dieser Potentiometerschaltung noch die zweite Stabilisierungsstufe des Netzanschluss-Gerätes, während die übrige Stabilisierung und Gleichrichtung der Übersichtlichkeit wegen weggelassen wurde.

Die regulierbaren Teilspannungen für die Photozellen werden je zwei³⁾ Potentiometern, die an + 300 und - 300 Volt liegen, entnommen.

¹⁾ Dr. Nobile hat zunächst auf Grund der Angaben, die wir ihm über die zustellenden Anforderungen auf Grund von Vorversuchen machten, das Gerät konstruiert. Zuerst erfüllte es die Anforderungen noch nicht, und Dr. Nobile hat dann in dankenswerter Weise durch wiederholte Verbesserungen das Ziel erreicht.

²⁾ Der Buchstabe k in der Figur bedeutet 10^3 Ohm und der Buchstabe M 10^6 Ohm.

³⁾ Um die an den Photozellen der beiden oben erwähnten Apparaturen liegenden Spannungen unabhängig voneinander einzustellen zu können.

Die Potentiometer für die Entnahme von positiver Spannung bestehen aus je einer Widerstandskette von 18 Widerständen zu je 25000 Ohm, die auf einen Rasterschalter mit 19 Positionen und zwei Schleifkontakteen, welche je 50000 Ohm überbrücken, montiert sind.

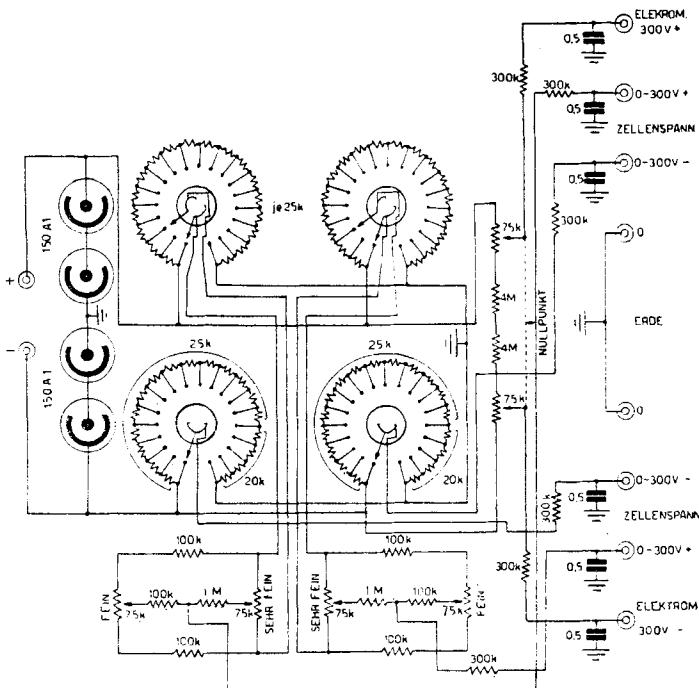


Fig. 1.

Zwischen den 2 Schleifkontakteen, die je 2 Widerstände von 25000 Ohm überbrücken, ist ein weiteres (stufenloses) Potentiometer zur Feinregulierung angebracht. Parallel zu diesem Feinregulierpotentiometer ist in einer Teilererschaltung ein zweites (stufenloses) Potentiometer für eine sehr feine Einstellung der positiven Spannung angebracht. Die Widerstände dieser Potentiometer sind so berechnet, dass die Spannung zwischen 0 und 300 Volt lückenlos einstellbar ist.

Zur Entnahme der negativen Zellenspannung sind die -300 Volt an zwei Potentiometer von 18 mal 20000 Ohm angeschaltet. Die negative Spannung kann nur im Rahmen dieser 18 Stufen unterteilt werden; an zwei aufeinanderfolgenden Stellen des Rasterschalters besteht eine Spannungsdifferenz von 16,68 Volt.

Zu den verwendeten Potentiometern ist noch zu bemerken, dass die in der Radio- und Schwachstromtechnik verwendeten Bauelemente sich vorzüglich bewährt haben, was besonders auch deshalb von Interesse ist, weil sich dadurch die Herstellungskosten ganz erheblich senken liessen.

Das Netzanschlussgerät¹⁾ ist zur Entnahme von folgenden stabilisierten Spannungen gebaut:

¹⁾ Wir verzichten im Rahmen dieser Mitteilung, die vorwiegend für Chemiker bestimmt ist, auf eine Beschreibung der Konstruktion des Netzanschlussgerätes und möchten in diesem Zusammenhang auf die Herstellerfirma Dr. G. Nobile, Technisches Laboratorium, Zürich, verweisen.

- + 300 Volt
- 300 Volt, nicht variabel für Elektrometerschneidenspannung
- + 300 Volt, fein variabel zur Speisung der Photozellen
- 300 Volt, variabel zur Speisung der Photozellen.

Das Gerät ist in seiner ganzen Ausführung hochohmig; es darf höchstens eine Stromentnahme von etwa 10^{-4} Ampère erfolgen. Berücksichtigt man, dass beim Messen mit Alkalimetallphotozellen Ströme von 10^{-9} bis 10^{-7} Amp.¹⁾ auftreten, so sieht man jedoch, dass auch in dieser Beziehung die Leistungsfähigkeit des Gerätes voll genügt.

Die Stabilisierung der gleichgerichteten Ströme erfolgt in zwei Stufen, während auf der Wechselstromseite des Gerätes eine Stromregulatorröhre eine gewisse Vorstabilisierung herstellt.

Die erste Gleichspannungsstabilisation erfolgt mit Hilfe von zwei Niederfrequenzpentoden (die eine Röhre als Pentode, die andere als Verstärkerrohre geschaltet). Die zweite Stabilisierung ist mit Neon-Gasröhren durchgeführt.

Die Steuergitterspannung ist über eine Potentiometerschaltung variabel verstellbar, womit man die Grenzen der Stabilisierung einstellen kann, so dass für spezielle Fälle die Stabilisierungsgrenze auf 185—190 Volt heruntergesetzt werden kann.

Die Schneidenspannungen des Elektrometers in bezug auf den geerdeten Nullpunkt können symmetriert werden. Zu diesem Zwecke ist zwischen den Punkten + 300 und - 300 Volt eine Widerstandskette eingebaut (siehe Schema), bestehend aus zwei Potentiometern von 75000 Ohm und zwei Widerständen von je 4 Megohm.

Beide Potentiometer sind auf einer einzigen Achse montiert, die auf der Bedienungstafel die Bezeichnung Nullpunktseinstellung aufweist. Dadurch wird es ermöglicht, kleine Differenzen der Brennspannungen der Neonstabilisatorröhren zu kompensieren. Der Regulierungsbereich der Nullpunktseinstellung beträgt ca. 5 Volt.

Vor jedem Anschluss des Apparates für die Spannungsentnahme ist zur Strombegrenzung ein Schutzwiderstand von 300000 Ohm und für die Ableitung von kapazitivem Netzbrummen ein Kondensator von 0,5 Mikrofarad gegen Erde eingebaut.

Es sei noch hervorgehoben, dass jetzt sämtliche Installationen der Apparatur in geerdetem Panzerkabel spezieller Konstruktion (geringe Kapazität; Kapa-Goldkabel, Abschirmkabel für Aussenantenne) verlegt wurden. Ebenso ist darauf geachtet worden, dass keine beweglichen Leitungen vorhanden sind, um jede Möglichkeit einer Änderung im elektrischen System (Gesamtkapazität) der Anordnung auszuschliessen.

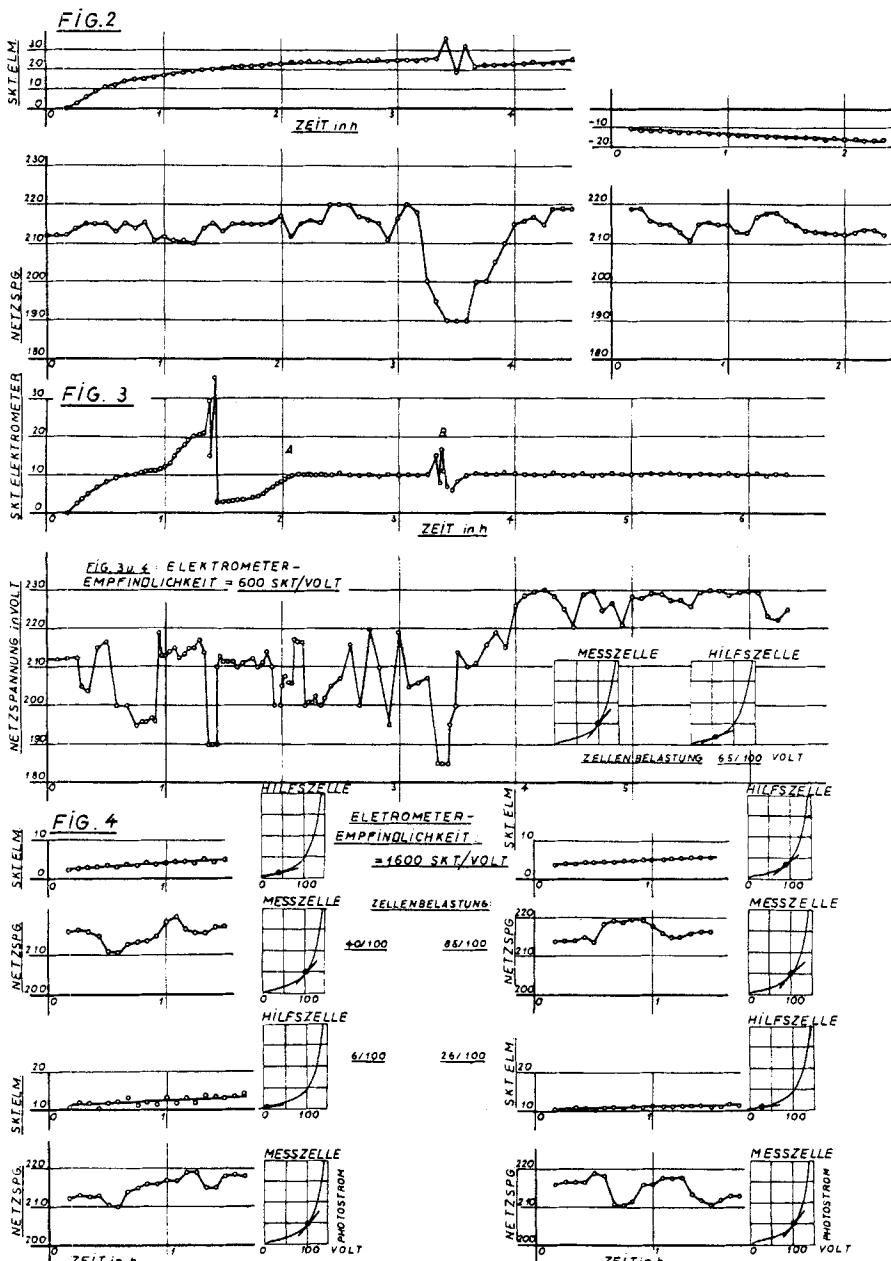
Prüfung des Netzanschluss-Gerätes.

Fig. 2 zeigt zuerst die Konstanz des Elektrometerfadens bei variabler Netzspannung, wobei die Photozellen nicht eingeschaltet sind. Wie aus der Kurve ersichtlich, ist ca. $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Einschalten des Gerätes ein regelmässiges „Wandern“ des Elektrometerfadens zu beobachten; die zeitliche Änderung beträgt 1—2 Sk.T./10 Min. Bedenkt man, dass eine Messung in der Regel²⁾ 1—2 Minuten Zeit benötigt, so sieht man, dass dieser Effekt kaum

¹⁾ Oben war als obere Grenze der bei der Messung auftretenden Ströme 10^{-9} bis 10^{-8} Ampère angegeben worden. Beim Manipulieren bis zur eigentlichen Messung können auch etwas grössere Stromstärken, etwa 10^{-7} Ampère, auftreten.

²⁾ Bei Messungen, bei denen eine Küvette abwechselnd mit Lösung und Lösungsmittel gefüllt werden muss, weil bei Präzisionsvergleichen Bewegungen der Küvette vermieden werden müssen, ist man allerdings genötigt, Einstellungen zu vergleichen, die um etwa 5—10 Minuten auseinanderliegen.

störend wirkt. Werden die Anschlüsse des Gerätes auf der Wechselstromseite vertauscht, so ist der analoge Gang des Elektrometerfadens in die entgegengesetzte Richtung festzustellen. Diese Erscheinung deutet auf eine kleine Unsymmetrie im Nullpunkt der Anlage



hin; sie verschwindet aber praktisch vollständig beim Belasten der Photozellen, wie noch gezeigt wird.

Die grossen Schwankungen des Elektrometerfadens in Fig. 2 wurden künstlich erzeugt durch Senkung der Netzspannung und sollen den Bereich der Stabilisierung andeuten.

Fig. 3 zeigt nochmals eine Charakteristik mit der stabilisierten Spannung am Elektrometer bei starker (künstlicher) Variation der Netzspannung; von A an wurden die Photozellen belastet (100/65 Volt) und in kompensiertem Zustand an den Elektrometerfaden geschaltet. Es zeigt sich hier nun eine bemerkenswerte Konstanz, die auch für höhere Ansprüche an die Messtechnik vollauf genügt. Bei B sind die Grenzen der Stabilisierung mit belastetem Gerät aufgezeigt. Aus der Kurve ist zu entnehmen, dass Stabilisierung zwischen 230 und 195 Volt erreicht wird, was wohl allen praktischen Anforderungen entspricht, da grössere Schwankungen im Wechselstromnetz kaum auftreten. Im weiteren ist darauf hinzuweisen, dass die Grenzen der Stabilisierung im Gerät geändert werden können, so dass es z. B. auch bei 190 Volt vollständig stabilen Gleichstrom liefert.

Fig. 4 zeigt nun Versuche, in der oben erwähnten Richtung, die die Arbeitsweise des Gerätes bei verschiedener Belastung der Photozellen zeigen sollen. Während die in Fig. 2 und 3 gemachten Versuche mit einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 600 Sk.T./Volt ausgeführt wurden, sind die folgenden Messungen mit einer Elektrometerempfindlichkeit von 1600 Sk.T. Volt ausgeführt worden. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass es sich hier um aussergewöhnliche Anforderungen an die Apparatur (auch bezogen auf die Photozellen) handelt, da schon bei einer Empfindlichkeit von 600 Sk.T./Volt eine Extinktionsänderung von $0,2\%$ deutlich wahrgenommen (4–5 Sk.T.) werden kann.

Wie die Kurven zeigen, sind wir hier in gewissen Belastungskombinationen tatsächlich an die Grenze der Leistungsfähigkeit des Gerätes gelangt; so ist bei der Belastung von 6 gegen 100 Volt bereits eine Schwankung von 3–5 Sk.T. im Elektrometer feststellbar, während Zellenbelastungen von 26 gegen 100 Volt schon recht gute Konstanz ergeben. Bei 40/100, 60/100 oder 85/100 ist die Konstanz selbst bei dieser enormen Elektrometerempfindlichkeit äusserst gut¹⁾. Bei diesen letzten Versuchen ist nun wieder ein kleiner systematischer Gang des Elektrometerfadens bemerkbar, der aber ebenfalls bei den Messungen kaum störend wirkt.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass nur in den seltensten Fällen mit solchen Elektrometerempfindlichkeiten gemessen wird,

¹⁾ Man hat es in der Hand, zu verschiedene Belastungen der beiden Zellen zu vermeiden, indem man, wenn nötig, das auf die Hilfszelle fallende Licht z. B. durch eine Irisblende schwächt.

da das Arbeiten mit derart empfindlichem Elektrometer äusserst mühsam und zeitraubend ist; es handelt sich also hier nur um das Auffinden der Grenzen der Leistungsfähigkeit der Anlage. Wir begnügen uns im allgemeinen mit einer Empfindlichkeit von 400 bis 600 Sk.T./Volt.

Die konstante Einstellung des Elektrometerfadens bei belasteten Zellen ist abhängig von der Konstanz der angelegten Elektrometerspannungen von + und - 300 Volt und der Konstanz der angelegten Spannungen an die beiden Photozellen, wobei noch vorausgesetzt wird, dass die Photozellen selber bei Konstanz der angelegten Spannungen keine Schwankungen zeigen, was wiederum nicht ohne weiteres und in allen Belastungsgebieten voll zutrifft.

Es ist daher nicht so leicht möglich, den Grad der Stabilisierung des Netzanschlussgerätes absolut anzugeben, vor allem auch deshalb, weil wir nicht über die dafür notwendigen Instrumente verfügen¹⁾. Um aber doch wenigstens grössenordnungsmässig eine Orientierung geben zu können, haben wir den Einfluss einer künstlich hervorgerufenen Spannungsänderung, bezogen einmal auf die belasteten Zellen, bei konstanter Elektrometerschneidenspannung, das andere Mal auf die Elektrometerspannung bei konstanter Belastung der Zellen untersucht.

Es ist klar, dass beim Messen mit der Anordnung sich beide Effekte jeweils gleichzeitig bemerkbar machen, sodass eine Schwankung des Elektrometerfadens sich als additive Wirkung dieser beiden Effekte ergibt.

Bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 1600 Sk.T./Volt und einer Elektrometerschneidenspannung von \pm 300 Volt ergibt eine einseitige Änderung von 1,6 Volt einen Elektrometerausschlag von 130 Sk.T. Dabei ist vorausgesetzt, dass der Ausschlag der Spannungsänderung proportional ist, was wohl in erster Annäherung zutreffen dürfte.

Daraus ist zu entnehmen, dass eine Änderung von 0,05% in der angelegten Elektrometerschneidenspannung von 300 Volt bei obiger Empfindlichkeit einen Ausschlag von 1,3 Sk.T. im Elektrometer hervorruft!

Tatsächlich kann man, wenn nur das Elektrometer (nicht aber die Zellen) eingeschaltet ist, am Elektrometerfaden auch diese

¹⁾ Die oben im Folgenden gegebene Prüfung sagt nur etwas über eine etwaige Änderung in der Symmetrie der Spannung aus. Eine kleine, auf beiden Seiten gleich grosse Schwankung der Spannung würde so nicht bemerkt. Wir haben deshalb dem Netzanschlussgerät eine Spannung von etwa 1 Volt entnommen und mit dem Wolffschen Kompensationsapparat und einem empfindlichen Galvanometer gegen ein Normalelement gemessen. So konnten wir feststellen, dass die absoluten Schwankungen jedenfalls kleiner als 0,02% sind!

Schwankung beobachten. Da man eine Schwankung von 0,2 Sk.T. sicher bemerken würde, kann man also sagen, dass einseitige Änderungen in der angelegten Elektrometerspannung keinesfalls 0,01% erreichen.

Wird die Elektrometerspannung konstant gehalten und nur die Spannung an einer Photozelle variiert, so ergibt sich folgendes Bild:

Elektrometerempfindlichkeit = 1600 Sk.T./Volt

Hilfszellenbelastung = 72 Volt

Messzellenbelastung = 67 Volt

Eine Variation von 835 mV an der Hilfszellenspannung ruft eine Änderung von 140 Sk.T. im Elektrometer hervor, oder umgekehrt, ergeben 6 mV einen Ausschlag von 1 Sk.T. im Elektrometer, d. h. bei einer Variation der Spannung von ca. 0,1% ist eine Schwankung im Elektrometer feststellbar.

Wie aus den Charakteristiken (Figg. 2—4) zu entnehmen ist, hat z. B. eine Änderung von 25 Volt auf 220 Volt Netzspannung eine Schwankung von höchstens 1 Sk.T. im Elektrometer zur Folge, d. h. eine Schwankung der Netzspannung um mehr als 10% wird durch das Netzanschlussgerät bis auf ca. 0,1% ausgeglichen. Eine Stabilisierung um den Faktor 1000 ist also eher zu tief angesetzt.

Lichtquelle.

Eine weitere Verbesserung, die ebenfalls zur Möglichkeit der sofortigen Inbetriebnahme der Apparatur beiträgt, sei hier noch erwähnt. Wie eingangs angeführt, wird als Lichtquelle eine Hg-Dampflampe verwendet. Wir hatten bisher Gleichstrom-Hg-Dampflampen der bekannten Form verwendet. Zum Betrieb solcher Lampen benötigt man eine Akkumulatorenbatterie von mindestens 60 Volt Spannung, der ein Strom von 4—6 Amp. entnommen werden muss, oder einen Gleichrichter mit Drosselspule¹⁾. Diese Lichtquelle wurde nun ersetzt durch eine Philips-Überhochdruck-Quecksilberdampflampe HP 500 E. Dieser Lampentyp hat eine Reihe zum Teil wesentlicher Vorteile gegenüber der bisher verwendeten Hg-Dampflampe; so kann diese Lampe mit 220 Volt Wechselstrom betrieben werden. Es fällt somit die Anschaffung und der Unterhalt einer teuren Akkumulatorenbatterie oder die eines Gleichrichters weg. Dieser Lampentyp ist in zwei verschiedenen Lichtintensitäten (5000 und 3000 Lumen) im Handel erhältlich; es kann eine wesentliche Erhöhung der Lichtintensität gegenüber den alten Gleichstromlampen erreicht werden, was besonders vorteilhaft ist beim Arbeiten mit Monochromatoren, da jetzt auch mit schwächeren Quecksilberlinien gemessen werden kann.

¹⁾ Wir haben mit einem Hg-Gleichrichter der Firma *Signum*, Wallisellen, und einer von dieser Firma gelieferten Drosselspule gute Erfahrungen gemacht.

Als besonderer Vorteil muss erwähnt werden, dass dieser Lampentyp einen äusserst schmalen, ca. 3 cm langen Lichtbogen besitzt, der sich vorzüglich zur Abbildung auf Monochromatorpalte eignet; gegenüber andern, ähnlichen Fabrikaten zeichnet sich diese Lampe durch die Konstruktion der Elektroden aus. Durch die einfache zylindrische Form der Elektroden wird ein ruhiges Brennen des Lichtbogens ermöglicht, ohne dass das besonders für Messzwecke unerwünschte Wandern längs der Elektrode auftritt.

Die Lampe, die zum Schutz des Quarzbrenners mit einem Glasmantel in der Form einer gewöhnlichen Glühlampe umgeben ist, muss für unsere Messzwecke von dieser Schutzhülle befreit werden (was durch einfaches Absprengen der Glashülle geschehen kann). Es resultiert daraus eine geringe Verminderung der Lebensdauer der Lampe. Nach unseren Erfahrungen kann bei einem solchen Quarzbrenner immer noch mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 600—700 Brennstunden gerechnet werden, gegenüber der von der Firma für den unverletzten Brenner garantierten Lebensdauer von 1000 Brennstunden.

Als weiterer Vorzug ist der relativ geringe Preis der Philoralampe zu nennen; so lassen sich für den gleichen Betrag, mit dem eine Gleichstrom-Hg-Dampflampe regeneriert werden kann, ca. 3—4 neue Quarzbrenner der Philoralampe beschaffen.

Werden besonders hohe Anforderungen an die Konstanz der Lichtquelle gestellt, so ist die Einschaltung eines Kondensators parallel zum Primärstromkreis der Philoradrossel zu empfehlen; es wird dabei gleichzeitig eine Kompensation des Leistungsfaktors erzielt.

Bei der Extinktionsmessung mit rotierendem Sektor als Lichtschwächungsinstrument haben wir ein starkes Vibrieren des Elektrometerfadens feststellen können, das je nach der Tourenzahl des rotierenden Sektors stärker oder schwächer wurde.

Diese Erscheinung wird offenbar durch Überlagern der periodischen Unterbrechung des Photostromes durch den rotierenden Sektor und der Frequenz der mit Wechselstrom betriebenen Philoralampe hervorgerufen. Durch entsprechende Erhöhung der Tourenzahl des rotierenden Sektors konnte diese Erscheinung so abgeschwächt werden, dass auch hier ein gutes Messen ermöglicht wurde.

Abschliessend kann gesagt werden, dass durch die Einführung des Netzanschlussgerätes, sowie die Verwendung der Philoralampe die Messanordnung wesentlich an praktischer Verwendbarkeit gewonnen hat.

Im Vorstehenden wurde nur von der Methodik mittels (Edelgas-gefüllter) Alkalimetallzellen gesprochen. Für den mit den photo-

elektrischen Methoden nicht Vertrauten liegt der Gedanke nahe, die relativ hohen Kosten, die durch die Notwendigkeit einer Hochspannungsquelle, noch dazu einer solchen von besonders guter Konstanz, bedingt sind, dadurch zu vermeiden, dass man mit Photoelementen („Sperrsichtzellen“) arbeitet. Tatsächlich sind ja in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen über die Verwendung solcher Zellen vor allem zu Zwecken der Kolorimetrie erschienen. Eine derartige Anordnung lässt sich wirklich mit viel geringeren Kosten aufbauen, als eine solche mit Alkalimetallzellen, besonders dann, wenn ein geeignetes Galvanometer bereits vorhanden ist. Im Institut wurde bereits vor Jahren eine Zweizellenanordnung mit Sperrsichtzellen aufgebaut und zur optischen Untersuchung der bei organischen Molekельverbindungen auftretenden Dissoziationsgleichgewichte verwendet. Sie ist in der Dissertation von *H. W. Seligman*, Zürich 1937, beschrieben. Auf eine Veröffentlichung dieser Beschreibung in einer Zeitschrift haben wir verzichtet, weil, wie oben gesagt, ähnliche Veröffentlichungen schon vorlagen. Diese Anordnung wurde später von *G. Kortüm* zusammen mit einer Feinmechaniker-Firma in eine handliche Form gebracht, so dass sie gebrauchsfertig im Handel zu haben ist¹⁾.

Man kann aber die Apparatur mit zwei Alkalimetallzellen keinesfalls für alle Zwecke durch eine solche mit Sperrsichtzellen ersetzen. Das liegt einerseits an der zu geringen Empfindlichkeit der bisher vorhandenen Sperrsichtzellen im Ultraviolet, andererseits an ihren ungünstigen Eigenschaften²⁾. Wo an die zu erreichende Genauigkeit keine sehr hohen Anforderungen gestellt werden, wird man natürlich sich mit einer solchen Apparatur begnügen.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität*, die uns die Anschaffung des Netzanschlussgerätes ermöglichte, sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. *G. Kortüm*, *Z. angew. Ch.* **54**, 442 (1941), und die oben angeführte Monographie von *G. Kortüm*, S. 109.

²⁾ Einzelheiten finden sich in der angeführten Monographie von *G. Kortüm*.
