

Über ein neues Polarisationsphotometer zur visuellen Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen und seine Anwendung in der photographischen Spektralphotometrie

Von

M. PESTEMER und G. SCHMIDT

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 11. 1936)

Es werden 1. die Fehlerquellen und -grenzen der photographischen Spektralphotometrie bei den Methoden mit Vergleichsspektren abgeleitet und aufgezeigt, daß die Fehlergrenze im Maximum einer Absorptionsbande größer ist als in ansteigenden Ästen, 2. die Messungen von Schwärzungsdifferenzen zwischen Meß- und Vergleichsspektren nach HARDUNG und CONRAD-BILLROTH besprochen, 3. das Prinzip und die Handhabung eines neuen visuellen Polarisations-Photometers der Firma ZEISS nach PESTEMER geschildert und 4. die Anwendung der mit diesem Apparat durchgeführten Bestimmungen von Schwärzungsdifferenzen zur Extinktionsmessung dargelegt. Es wird dabei durch Interpolation auf Schwärzungsdifferenz-Extinktionskurven beim Nullwert die Genauigkeit der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten auch im Bandenmaximum auf den sonst nur in ansteigenden Ästen erreichbaren Wert von 1 bis 2% gebracht.

1. Fehlerquellen und -grenzen der photographischen Spektralphotometrie (Methoden mit Vergleichsspektren).

Die Aufnahme einer Absorptionskurve erfordert die Bestimmung der Intensitätsabnahme des Lichtes beim Durchgang durch eine bestimmte Schichtdicke der betreffenden Substanz bestimmter Konzentration in Abhängigkeit von der Wellenzahl des Lichtes. Da nach dem LAMBERT-BEERschen Gesetz nicht die als Verhältnis von eintretender zu durchgelassener Lichtintensität I_0/I_D charakterisierte Opazität, sondern ihr Logarithmus $\log I_0/I_D$, die Extinktion E , der Änderung von Konzentration c und Schichtdicke d proportional ist:

$$E = \log I_0/I_D = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad (1)$$

definiert man die Lichtschwächung durch eine Substanz durch ihren molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten ε , der die

Extinktion bei $d=1\text{ cm}$ und $c=1\text{ Mol je Liter}$ angibt. Die Charakterisierung der monochromatischen Lichtart erfolgt durch Angabe der Wellenlänge λ , für das in betracht kommende sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet meist in $m\mu$ oder \AA , oder der Wellenzahl ν' je mm oder cm oder der Frequenz ν je Sekunde, Größen die durch die Beziehungen:

$$\lambda = \frac{1}{\nu'} = \frac{c_L}{\nu} \quad (2)$$

miteinander verknüpft sind (c_L =Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Bei den Methoden mit Vergleichsspektren¹ werden Doppelspektren einer Lichtquelle photographiert, von denen die eine Hälfte, das Vergleichsspektrum, durch Blenden, Raster oder verkürzte Belichtungszeit, auch durch rotierende Sektoren über den ganzen Wellenzahlbereich um den gleichen bekannten Betrag geschwächt ist, während die Schwächung der zweiten Hälfte des Doppelspektrums, des Meß-Spektrums, durch die in bestimmter Schichtdicke und Konzentration vorgeschaltete Substanz erfolgt, wobei die Primärintensität der Lichtquelle für beide Spektren gleichgehalten wird. Stellen gleicher Schwärzung entspricht dann Gleichheit der Extinktion. Diese Stellen werden visuell, sei es in einem Betrachtungsapparat, einem Spektrenprojektor oder einem Meßmikroskop aufgesucht und ihre Wellenzahl bestimmt. Eingestellt wird also immer die Extinktion, bzw. durch verschiedene Wahl von Konzentration und Schichtdicke der Extinktionskoeffizient, gemessen die Wellenzahl.

Zur Ermittlung der Fehlergrenzen dieser Methoden ist als erstes die Empfindlichkeitsgrenze des menschlichen Auges zu berücksichtigen. Nach dem WEBER-FECHNER'schen Gesetz² ist der Empfindungsunterschied dE' des menschlichen Auges zwischen der Reizwirkung zweier Lichtstrahlen dem Verhältnis des Intensitätsüberschusses dI' des einen zur Intensität I' des andern proportional:

$$dE' = \text{konst.} \frac{dI'}{I'} \quad (3)$$

Für die Schwellenempfindlichkeit $(dE')_0$ wird $\frac{(dI')_0}{I'}$ zu $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ angegeben. Dabei ist Voraussetzung, daß günstige Versuchsbe-

¹ Siehe Hb. d. Physik, 19, Kap. 21, H. LEY, Spektralphotometrie (Berlin 1928).

² Siehe H. v. HELMHOLTZ, Hb. d. physiol. Optik. 3. Aufl., 2, 146 bzw. Hb. d. Physik. 19, 488.

dingungen eingehalten werden, wie Dunkelgewöhnung des Auges und scharfe Trennungslinien der nicht zu kleinen zu vergleichenden Felder (übereinander liegende Ausschnitte der Doppelspektren, gleicher Wellenzahl entsprechend). Da die Schwärzung S als Logarithmus der Opazität I'/I_D der photographischen Platte angegeben wird, heißt dies, daß das menschliche Auge im Stande ist, Schwärzungsdifferenzen $(\Delta S)_0$ von etwa 0'007 noch zu unterscheiden, bei geringeren Unterschieden wird Gleichheit empfunden.

Die funktionelle Abhängigkeit der Schwärzung S vom Logarithmus der Intensität des durchgelassenen Lichtes $\log I_D$ wird durch die Schwärzungskurve der Platte bei der betreffenden Wellenzahl dargestellt (vgl. Fig. 4). Um eine gute Wiedergabe von Intensitätsänderungen in der Schwärzung zu erreichen, muß die Lichtintensität dem angenähert linearen Teil $A-B$ der Schwärzungskurven entsprechen (richtige Wahl der Primärintensität, vgl. S. 409). Für den Vergleich von Doppelspektren müssen ferner gleiche Entwicklungsbedingungen für beide Hälften gewährleistet und weiterhin überprüft sein, daß verschiedene Art der Intensitätsänderung für beide Spektrenhälften (direkte Intensitätsschwächung durch die Substanz; Änderung der Belichtungszeit, rotierende Sektoren) keine Verschiedenheiten im Verlauf der Schwärzungskurven zumindest im Gebiet gleicher Schwärzung verursacht. Hier liegen also die eigentlichen, in der Natur der photographischen Platte gegebenen Fehlerquellen der photographischen Spektralphotometrie. Durch sorgfältige Wahl der Bedingungen läßt sich nach EGGERT³ diese Fehlergrenze in der Intensitätsmessung auf 1 bis 2%, in der Extinktion also auf $\pm 0'007$ halten. In Übereinstimmung damit gibt KAISER⁴ den Plattenfehler zu $(\Delta S)_0 = 0'0059$ bis $0'0086$ bei Silber-eosinplatten an, bei nicht sensibilisierten Reproduktionsplatten, wie sie mit Vorteil in der Emissionsspektralanalyse angewandt werden, findet er ihn allerdings bedeutend kleiner zu $0'0027$ bis $0'0048$, jedoch dürften diese Platten wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit kaum in der Absorptionsspektralphotometrie zur Anwendung kommen. Bei einer Neigung des linearen Teils der Schwärzungskurve von 45° , einer Steilheit, die sich mit hart arbeitenden Entwicklern bei allen Wellenzahlen erreichen läßt, entsprechen Schwärzungsunterschiede gleichen Werten in den Unterschieden der Extinktion. Die Fehlergrenze der visuellen Schwärzungs-

³ J. EGGERT, Sonderdruck aus Veröffentl. Agfa. 3, 11; vgl. auch Z. techn. Physik 14 (1933) 177.

⁴ H. KAISER, Z. techn. Physik 17 (1936) 233.

messung ist dann gerade der der photographischen Platte $(\Delta S)_0 = 0'007$ kommensurabel, d. h. es ist grundsätzlich die visuelle Methode zur Schwärzungsmessung ausreichend und durch Verfeinerung der Schwärzungsmessung mit sorgfältig verbesserten objektiven Methoden (lichtelektrischen, thermoelektrischen u. a.) keine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit, was die Reproduzierbarkeit der Schwärzung betrifft, zu erwarten.

Nun wird aber bei der Feststellung der Stellen gleicher Schwärzung bei den Methoden mit Vergleichsspektren nicht die Extinktion, sondern die Wellenzahl bestimmt. Die Fehlergrenze dieser Bestimmung ist nicht unabhängig von der Steilheit der Absorptionskurve bei der betreffenden Stelle. Ändert sich die Extinktion stark mit der Wellenzahl, so ist auch deutlicher Kontrast in der Schwärzung vorhanden und nur über ein ganz kurzes Stück des Doppelspektrums Gleichheit festzustellen, d. h. die Wellenzahl läßt sich genau bestimmen. Je flacher die Absorptionskurve, um so flauer werden die Kontraste, das Auge stellt Gleichheit der Schwärzung über ein längeres Stück des Doppelspektrums fest, die Wellenzahlbestimmung wird ungenauer. Die Fehlergrenze in der Bestimmung der Wellenzahl $(d\nu)_0$ errechnet sich aus der Extinktionsfehlergrenze $(dE)_0$ unter Kenntnis der Neigung der Absorptionskurve $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right)$ folgendermaßen: $(d\nu)_0 = \left(\frac{d\nu'}{dE}\right) \cdot (dE)_0$, d. h. durch Multiplikation der Extinktionsfehlergrenze mit dem Neigungskoeffizienten der Wellenzahl nach der Extinktion wird die Fehlergrenze in der Wellenzahl erhalten. Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz (1) ist aber: $dE = d\varepsilon \cdot c \cdot d$ bzw. weiter: $dE = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \cdot E$ oder:

$$dE = 2'30 \cdot d \log \varepsilon \cdot E. \quad (4)$$

Daher ist:

$$(d\nu)_0 = \frac{(dE)_0}{2'30 \cdot E \cdot \left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right)}. \quad (5)$$

Setzt man für $E=1$, entsprechend dem meist angewandten Wert der Vergleichsextinktion, und für $(dE)_0$ nach obigem 0'007, so ergibt sich beispielsweise für den Punkt bei $\log \varepsilon = 0'5$ des ansteigenden Astes der Absorptionskurve von Kaliumnitrat (Fig. 8), bei dem $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right) = 0'00714$ ist: $(d\nu)_0 = 0'4 \text{ mm}^{-1}$, bei $\log \varepsilon = 0'8$, $\left(\frac{d \log \varepsilon}{d\nu'}\right) = 0'00129$: $(d\nu)_0 = 2'4 \text{ mm}^{-1}$. Praktisch ist die Fehlergrenze

größer, LEY und VOLBERT⁵ geben sie mit 5 \AA , denen im betreffenden Spektralgebiet 5 Wellen je mm entsprechen, und für das flache Bandengebiet als noch größer an. Im $\log \varepsilon$ entspricht den berechneten Abweichungen eine konstante Fehlergrenze, die sich nach (4) zu $(d \log \varepsilon)_0 = \frac{(dE)_0}{2 \cdot 30 E} = 0.003$ errechnet. SCHEIBE⁶ gibt als mittlere praktische Fehlergrenze bei ansteigenden Ästen $\pm 2\%$ von ε , also $(d \log \varepsilon)_0 = 0.009$ an. Es sind also die Versuchsbedingungen nicht immer so günstig, wie angenommen, vor allem können offenbar durch Überlagerung des Einflusses der mehrfachen Fehlerquellen stärkere Abweichungen zustande kommen. Durch Mittelwertbildung aus wiederholten Messungen läßt sich die Genauigkeit jedoch gegen die errechnete Fehlergrenze hin erhöhen.

Infolge des flachen Bandenverlaufes im Gebiet der Maxima wird die Genauigkeit nicht nur in der ν -Richtung beeinträchtigt, sondern dadurch, daß die Meßpunkte hier bei gleichen Abständen in $\log \varepsilon$ bedeutend weniger dicht liegen, wird auch die Festlegung der $\log \varepsilon$ -Werte im Bandenmaximum, die für die theoretische Auswertung der Kurven gerade von Bedeutung sind, ungenauer. SCHEIBE⁶ gibt für die Maxima die Fehlergrenze mit $\pm 5\%$ in ε , also ± 0.02 in $\log \varepsilon$ an.

2. Die Bedeutung der Messung von Schwärzungsdifferenzen für die Extinktionsbestimmung.

Es erschien somit höchst wünschenswert, neue methodische Wege einzuschlagen, um im Gebiet flachen Verlaufes der Absorptionskurven besonders bei den Bandenmaxima, durch eine größere Zahl von Messungen den Verlauf sicher festlegen zu können. Es lag nahe, die verschieden starke Schwärzung von Meß- und Vergleichsspektrum quantitativ durch Photometrieren zu erfassen und zur Bestimmung der Extinktion durch Interpolieren auf der Schwärzungskurve zu benützen. Die Verfahren von HARDUNG⁷ und CONRAD-BILLROTH⁸ beruhen auf diesem Prinzip. HARDUNG legt für jede Platte die Schwärzungskurve durch Aufnahme von Spektren mit Graukeilen bekannter Extinktion fest, nimmt auf derselben Platte ein Meß- und ein Vergleichsspektrum

⁵ H. LEY und F. VOLBERT, Z. physik. Chem. **130** (1927) 321.

⁶ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 587.

⁷ V. HARDUNG, Helv. physica Acta **1** (1928) 481.

⁸ H. CONRAD-BILLROTH, Z. physik. Chem. B, **14** (1931) 122.

auf und registriert die Schwärzungen aller dieser Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl mit einem thermoelektrischen Registrierphotometer nach MOLL. Aus der Schwärzungsdifferenz zwischen Meß- und Vergleichsspektrum läßt sich dann für jede Wellenzahl mittels der Schwärzungskurve die Extinktion bestimmen. Die Methode ist von der Konstanz der Lichtquelle und vor allem vom gleichmäßigen Arbeiten des Registrierphotometers abhängig und erreicht eine Genauigkeit von 10 % in den Absolutwerten der Opazität, das ist ± 0.04 in der Extinktion. CONRAD-BILLBOTH⁸ konstruierte ein thermoelektrisches Photometer, das durch Kompensation der Spannungen zweier Thermoelemente direkt die Schwärzungsdifferenz zwischen den beiden Hälften eines von derselben Lichtquelle gleichzeitig entworfenen Doppelspektrums bei jeder Wellenzahl zu messen gestattet. Durch Interpolieren zwischen den Werten von Doppelspektren mit bekannter Extinktion des Vergleichsspektrums läßt sich bei beliebiger Wellenzahl, also auch im Bandenmaximum, die Extinktion bestimmen. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit 1 bis 2 %, also im $\log \varepsilon$ mit ± 0.007 angegeben, gleichwertig also den visuellen Methoden mit Vergleichsspektren im Gebiet steil ansteigender Kurvenäste. Die allgemeine Anwendung dieser Methode wird dadurch erschwert, daß die objektiven Schwärzungsphotometer in ihrer Handhabung sehr empfindlich sind, wenn man die angegebene Genauigkeit erreichen will, und daß ihr Anschaffungspreis recht hoch, bzw. ihre Anfertigung recht mühevoll ist. Da, wie oben besprochen, die Fehlergrenze der Methode ausschlaggebend wohl durch die photographische Platte und nicht durch die Art der Schwärzungsmessung bedingt ist, muß es grundsätzlich ausreichend sein, einfache polarisationsphotometrische Methoden, deren Genauigkeit auch etwa ± 0.007 in der Extinktion beträgt, zur Messung von Schwärzungsdifferenzen heranzuziehen.

3. Das neue Polarisationsphotometer und seine Handhabung.

Die gebräuchlichen subjektiven Photometer ermöglichen die Messung der Schwärzung ebenfalls nur bei einzelnen, verhältnismäßig großen Flächenstücken und es gab bisher kein Instrument, das es gestattete, polarisationsphotometrisch zwei nebeneinanderliegende Schwärzungen, im besonderen bei aneinandergrenzenden Spektren Stellen gleicher Wellenzahl auszuwerten. Der prinzipielle Aufbau eines solchen neuen Instrumentes wurde nun von einem von uns (PESTEMER) vor zwei Jahren in einem Konstruktions-

entwurf für die Firma ZEISS, Jena, dargelegt, und zwar wurde der Apparat, um in handlicher Weise die Messung der Schwärzungsdifferenz in Doppelspektren mit der Bestimmung der Wellenzahl in denselben zu verbinden, als Okular zum Meßmikroskop der Firma ZEISS⁹ gebaut.

Die Auswertung eines Spektrenpaares ging bisher so vor sich, daß man das Fadenkreuz des Meßmikroskops auf die Trennungslinie des Spektrenpaares einstellte, eine bekannte Bezugslinie bei bekannter Einstellung des Tubus, der sich mit einer Spindel meßbar verschieben läßt, unter das Fadenkreuz brachte und nun den Tubus mit Hilfe der Meß-Spindel entlang der Trennungslinie bis zur Stelle gleicher Schwärzung in den beiden Spektren verschob. An der Teilung der Spindelführung läßt sich dann der Abstand von der Bezugslinie auf 0'01 mm ablesen, wodurch dann mit Hilfe einer Eichkurve eine Wellenzahlbestimmung ermöglicht ist. Bei dem neu konstruierten Photometerokular, dessen Wirkungsweise an Hand der schematischen Figur 1 erklärt werden soll, tritt an Stelle eines Fadenkreuzes eine schmale rechteckige Blende *B*, die durch die Okularlinse scharf gesehen wird und mit dem von der Objektivlinse des Mikroskops entworfenen wahren Bild F_1/F_2 des Spektrenpaares Sp_1/Sp_2 zusammenfällt. Der Blendenausschnitt wird nun so eingestellt, daß einerseits, wie oben geschildert, durch Koinzidenz einer Bezugslinie mit ihrem festgelegten Einstellwert jederzeit die Wellenzahl, bei der gemessen wird, zu ermitteln ist, andererseits der Ausschnitt durch die Trennungslinie des Spektrenpaares halbiert wird. Durch die polarisationsphotometrische Vorrichtung, die in das Okular eingebaut wurde, werden die beiden zu vergleichenden Spektrenausschnitte folgendermaßen meßbar auf gleiche Intensität geschwächt. Die aus einer Kalkspatkombination bestehenden Polarisatoren P_1 und P_2 unterteilen das Gesichtsfeld in zwei Hälften, in denen das Licht senkrecht zueinander polarisiert wird. In die eine dieser Hälften fällt dann der dem einen, in die andere der dem zweiten

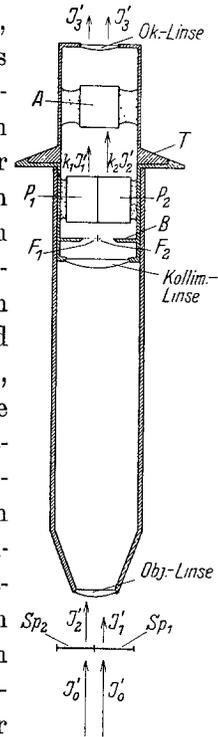


Fig. 1.

⁹ CARL ZEISS, Jena, Katalog Mess. 220/VI, 37.

Spektrum zugehörige Bildausschnitt. Durch den Analysator A kann man dann durch entsprechendes Einstellen des Winkels φ , der am Teilkreis T ablesbar ist, die beiden Hälften des Gesichtsfeldes so schwächen, daß sie gleich dunkel werden. Die rechnerische Ermittlung der Schwärzungsdifferenz im Spektrienpaar Sp_1/Sp_2 bei der betreffenden Stelle beruht auf folgendem: Die Beleuchtung des Doppelspektrums erfolgt über eine Opalglasscheibe mit gleichmäßiger Intensität I_0 nicht polarisierten Lichtes für beide Spektren. Durch Spektrum Sp_1 wird der Lichtstrahl auf I_1 ,

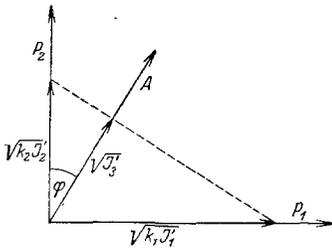


Fig. 2.

durch Sp_2 auf I_2 geschwächt, durch Reflexionsverluste in der Apparatur wird die Intensität weiter auf $k_1 I_1$, bzw. $k_2 I_2$ vermindert (k_1, k_2 -Faktoren für die Reflexionsverluste). Durch den Analysator A werden nun diese beiden Intensitäten auf die gleiche Intensität I'_3 gebracht. Und zwar sind in Fig. 2 die aufeinander senkrechten Schwin-

gungsrichtungen des polarisierten Lichtes für die beiden Hälften des Gesichtsfeldes durch die Koordinaten $\rightarrow P_1$ und $\rightarrow P_2$ angegeben. Die darauf aufgetragenen Vektoren bedeuten die Amplituden der Lichtschwingung, die den Wurzeln aus den entsprechenden Intensitäten proportional sind. Die Größe der Amplituden nach Passieren des Analysators erhält man durch Projektion dieser Vektoren auf die Schwingungsrichtung des Analysators $\rightarrow A$. Stellt man diese, gleicher Intensität I'_3 beider Gesichtsfelder entsprechend auf den Winkel φ gegen $\rightarrow P_2$ ein, so gilt dann:

$$\sqrt{k_2 I'_2} = \frac{\sqrt{I'_3}}{\cos \varphi}$$

$$\sqrt{k_1 I'_1} = \frac{\sqrt{I'_3}}{\sin \varphi}$$

$$\frac{k_2 I'_2}{k_1 I'_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi$$

Sind, wie es bei der endgültigen Konstruktion des Photometerokulars der Fall ist, die Reflexionsverluste in beiden Gesichtshälften genau gleich, so wird $\frac{k_1}{k_2}$ gleich 1 und es gilt einfach:

$$\frac{I'_2}{I'_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi \quad (6)$$

$\frac{I_2}{I_1}$ ist nun das Verhältnis der Opazitäten der beiden Spektrenausschnitte Sp_1 und Sp_2 : $\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_0}{I_1} \left| \frac{I_0}{I_2} \right.$. Durch Logarithmieren erhält man also unmittelbar die Schwärzungsdifferenz $S_1 - S_2 = \Delta S$ derselben:

$$\Delta S = \log \frac{I_2}{I_1} = \log \operatorname{tg}^2 \varphi. \quad (7)$$

Nur bei Messung extrem hoher Schwärzungsdifferenzen besteht, wie wir von der Firma ZEISS aufmerksam gemacht wurden, die Möglichkeit, daß Lichtstreuung, bedingt etwa durch Staub oder Trübung im Mikroskopobjektiv, durch Aufhellung der beiden Gesichtsfelder eine merkliche Fälschung in der Schwärzungsmessung verursacht. Da die Aufhellung der Intensität beider einfallender Lichtstrahlen I_1 und I_2 proportional sein muß, $q \cdot (I_1 + I_2)$, so läßt sie sich rechnerisch berücksichtigen. An Stelle von Gleichung (6) ist dann zu schreiben:

$$\frac{I_2 + q(I_1 + I_2)}{I_1 + q(I_1 + I_2)} = \operatorname{tg}^2 \varphi$$

oder umgeformt:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi - q + q \operatorname{tg}^2 \varphi}{1 + q - \operatorname{tg}^2 \varphi}. \quad (8)$$

Wenn $q \ll 1$, läßt sich die Formel vereinfachen zu:

$$\frac{I_2}{I_1} = \operatorname{tg}^2 \varphi - q. \quad (9)$$

Das der Lichtstreuung Rechnung tragende Korrektionsglied q kann durch Messung des Winkels φ bei vollkommener Abdeckung einer Gesichtshälfte bestimmt werden, wo dann $\frac{I_2}{I_1}$ gleich Null ist und Formel (9) $q = \operatorname{tg}^2 \varphi$. q hat bei sorgfältig gereinigter Optik, vor allem Objektiv, Werte von 0'0001 bis 0'0002, fällt also erst bei einem Opazitätsverhältnis $\frac{I_2}{I_1} < 0'01$ bzw. einer Schwärzungsdifferenz $\Delta S > 2$ außer die Fehlergrenze.

Das Photometerokular, wie es in Kombination mit einem Meßmikroskop in Fig. 3 wiedergegeben ist, wurde von der Firma ZEISS vollkommen neu durchkonstruiert. Dabei wurde zusätzlich erreicht, daß die praktisch sich auf der Platte nie vollkommen berührenden Spektren im Gesichtsfeld scharf aneinandergrenzen, wodurch eine ideale Vorbedingung für die visuelle Photometrie erfüllt ist. Die Null-Lage des Analysators zum Teil-

kreis ist nicht eingestellt, könnte sich auch während des Gebrauches ändern, weshalb der Winkel φ als halbe Differenz der Ablesungen in zwei benachbarten Quadranten bestimmt wird. Der

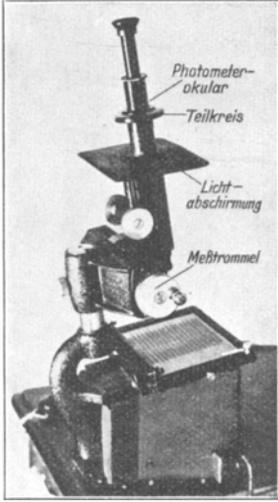


Fig. 3.

am 360° -Teilkreis angebrachte Nonius erlaubt die Ablesung auf $0'1''$. Bei Messung mittlerer Schwärzungsdifferenzen, etwa von $\Delta S = 1$ ist für den geübten Beobachter eine mittlere Fehlergrenze von $\pm 0'1''$ bis $0'2''$ ohne weiters einzuhalten, entsprechend einer Abweichung von $(\Delta S)_0 = \pm 0'007''$. Die dabei wesentlichen Vorbedingungen, die sich aus dem oben Gesagten ergeben, sind: Gleichmäßige Beleuchtung der beiden Spektren durch nicht polarisiertes Licht, etwa direkt mit zwei Soffitenlampen durch eine Opalglasscheibe, oder durch die übliche Mikroskopbeleuchtung mit Nitraphotlampe und Kondensator, wobei jedoch statt des Mikroskopspiegels eine matte weiße Platte einzusetzen ist; Staubfreiheit der Optik; Aufstellung im

verdunkelten Raum, zumindest in einer dunklen Ecke und Abblendung jedes störenden Lichtes, um Dunkelgewöhnung des Auges zu gewährleisten.

Die Anwendung des geschilderten Polarisationsphotometers ist natürlich nicht auf Schwärzungsmessungen beschränkt, sondern läßt sich auf die Messung von Extinktionsdifferenzen, bzw. Lichtintensitätsverhältnissen beliebiger aneinandergrenzender Objekte erweitern, wobei der Einbau in vorhandene Mikroskope durch Anpassung des Photometerokulars an den Tubus derselben möglich ist.

4. Die Anwendung der photometrischen Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen zur Extinktionsmessung.

Bei der Ausmessung der Schwärzungsdifferenzen von Stellen gleicher Wellenzahl in den Doppelspektren ist in erster Linie im Auge zu behalten, daß die Breite des betrachteten Ausschnittes nicht zu groß sein darf, da dies eine zu hohe Fehlergrenze in der Wellenzahlbestimmung ergeben würde. Bei der von uns gewählten Breite des Blendenausschnittes von $0'4 \text{ mm}$ läßt sich noch gut photometrieren, andererseits wird gerade die Breite einer Linie des

Spektrums unseres 9×12 -cm-Quarzspektrographen bei Anwendung 11facher Vergrößerung des Meßmikroskopes ausgeblendet, wenn der Spektrographenspalt etwas weiter geöffnet ist ($0,06 \text{ mm}$). Im ungünstigsten Gebiete kleinster Dispersion entsprechen dieser Breite 15 Wellen je mm , so daß man sicher auf 5 mm^{-1} genau einstellen kann. Bei sehr steil ansteigenden Ästen der Absorptionskurve sind in diesem Bereich bereits Unterschiede in der Schwärzung merklich vorhanden, in solchen Gebieten ist aber die Genauigkeit der einfachen Vergleichsspektrenmethoden hinreichend groß, so daß man sich mit der Bestimmung von Schwärzungsdifferenzen auf flachere Teile der Kurve wird beschränken können.

Um die günstigsten, kontrastreichsten Verhältnisse in der Schwärzung der Platte zu erhalten, muß man die Belichtungszeiten so wählen, daß sie der Mitte des linearen Teiles der Schwärzungskurve entsprechen. Lage und Gestalt derselben sind aber von Art und Entwicklung der photo-

graphischen Platte abhängig. Um einen möglichst steil und kräftig arbeitenden Entwickler ausfindig zu machen, wurden unter konstanten Bedingungen mit einem Wasserstoffentladungsrohr Spektren mit variiertener Belichtungszeit aufgenommen und die Schwärzungsdifferenzen gegen die unbelichtete Gelatine bei bestimmter Wellenzahl (2732 mm^{-1}) ausgemessen. Dabei wurde, um gleiche Körnigkeit in beiden Bildhälften zu erhalten, unter die zu messende Platte eine entsprechend fein mattierte Glasplatte gelegt. Durch Auftragen dieser Schwärzungswerte gegen die Logarithmen der zugehörigen Belichtungszeiten wurden Schwärzungskurven für verschiedene, ausprobierte Entwickler erhalten, von denen z. B. in Fig. 4 solche für Brenzkatechin-Standentwickler und für einen speziellen Metol-Hydrochinon-Entwickler, aufgenommen mit derselben Emulsion von Agfa Chromo-Isolarplatten, wiedergegeben

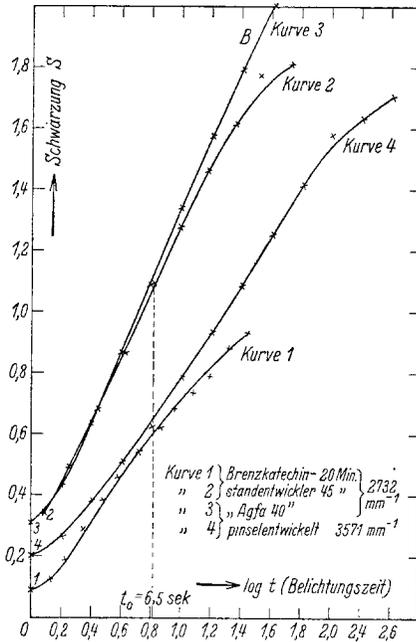


Fig. 4.

sind. Die Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer ist beträchtlich. Kurve 1, 20 Minuten mit einem verdünnten Brenzkatechinentwickler standentwickelt, ist bedeutend kürzer und flacher als Kurve 2, die vollständiger Ausentwicklung der Platte in 45 Minuten mit demselben Entwickler entspricht. Obwohl Standentwicklungsverfahren gute Reproduzierbarkeit verbürgen, wurde wegen der unbequem langen Entwicklungszeiten übergegangen auf das von der Agfa-Abtlg. der I. G.-Farben-Industrie empfohlene Pinselverfahren, bei dem während der Entwicklung die Platte gleichmäßig mit einem weichen, breiten Haarpinsel überfahren wird. Als Entwickler benutzten wir den von WEICHMANN¹⁰ angegebenen „Agfa 40“ folgender Zusammensetzung:

1 l Wasser,
 1'5 g Metol-„Agfa“,
 2'5 g Hydrochinon,
 18'0 g Natriumsulfit (wasserfrei),
 18'0 g Kaliumcarbonat,
 1'0 g Kaliumbromid.

(Entwicklungsdauer 5 Minuten bei 18°.)

Die diesem Entwicklungsverfahren entsprechende Schwärzungskurve (Kurve 3) verläuft über ein noch größeres Gebiet stetig und nahezu linear als Kurve 2. Diese optimalen Entwicklungsbedingungen wurden daher für die gesamte weitere Arbeit beibehalten.

Die Wellenzahlabhängigkeit der Schwärzungskurve ist außer durch die optischen Eigenschaften der Meßanordnung und des Spektrographen durch die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle und die verschiedene Empfindlichkeit der Plattenemulsion bedingt. Bei Verwendung der Wasserstoffröhre und von Agfa Chromo-Isolarplatten ist bei unserer Apparatur zwischen 2300 und 4200 mm^{-1} der Verlauf ziemlich gleichmäßig, wird aber gegen höhere Wellenzahlen etwas flacher, wie Kurve 4, die an den gleichen Spektren wie Kurve 3 jedoch bei 3571 mm^{-1} ausgemessen wurde, zeigt.

Die Belichtungszeit für die Aufnahme der Doppelspektren wurde nun so festgelegt, daß das Vergleichsspektrum in seiner Schwärzung stets dem mittleren Teil der Schwärzungskurve ($S \approx 1'1$) entspricht. Für diese angenäherte Berechnung genügt die Annahme der Reziprozität zwischen Lichtintensität und Belichtungszeit in ihrer Wirkung nach BUNSEN-ROSCOE, so daß bei

¹⁰ H. WEICHMANN, Veröffentl. Agfa, 4, 83.

vorgeschalteter Vergleichsextinktion die Belichtungszeit t_0 , die sich aus der Schwärzungskurve (Fig. 4) ergibt, entsprechend verlängert werden muß. Die Belichtungszeit t_E , die bei vorgeschalteter Extinktion E die gleiche Schwärzung ergibt, errechnet sich aus der Beziehung

$$t_0 \cdot J_0 = t_E \cdot J_D \quad \text{zu} \quad t_E = \frac{t_0 \cdot J_0}{J_D} \quad \text{d. h.:} \quad \log t_E = \log t_0 + \log \frac{J_0}{J_D} \quad (10)$$

$$\text{bzw.:} \quad \log t_E = \log t_0 + E.$$

Die Reproduzierbarkeit der Schwärzungsdifferenzen wurde durch vierfache Wiederholung der Aufnahme zweier Doppelspektren mit der Extinktionsdifferenz $\Delta E = 0$ (ungeschwächtes Doppelspektrum) und $\Delta E = 0.602$ (Meßspektrum mit 45° -Sektor geschwächt) auf verschiedenen Platten mit gesonderter Pinselentwicklung geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1.

ΔE	t_E	ΔS			
		I	II	III	VI
0	2	0.030	0.033	0.036	0.033
0.602	8.8	0.432	0.425	0.405	0.419

Die maximale Abweichung ΔS beträgt ± 0.014 . Diese Fehlergrenze gewährleistet die Reproduzierbarkeit hinsichtlich Wahl der Belichtungszeit vollkommen, ist aber zu groß, als daß man aus den Schwärzungswerten einer Platte Eichwerte für die Extinktion ermitteln und diese dann mit Messungen von Schwärzungsdifferenzen auf anderen Platten vergleichen könnte, wozu mit dem Wechsel der Plattenemulsion eine weitere Fehlerquelle hinzutreten würde. Deshalb wurden grundsätzlich zu Vergleichen nur Schwärzungsdifferenzen auf ein und derselben gleichmäßig behandelten Platte herangezogen.

Zu unseren Messungen verwendeten wir eine Apparatur mit angenähert parallelem Lichtbüschel, das wahlweise von einer Wasserstoffröhre (kontinuierliches Spektrum) oder einem kondensierten Funken zwischen Nickelstahl- oder Wolfram-Elektroden und vorgesetzter Kondensorlinse entworfen wurde. Durch eine symmetrische Anordnung von acht totalreflektierenden Quarzprismen wird das Lichtbüschel in zwei Hälften geteilt, die auf einen Abstand von 10 cm parallel verschoben, jedes für sich beliebig geschwächt werden können, dann wieder angrenzend gemacht

werden. Durch einen HÜFNER-Rhombus wird vor dem Auftreffen des Lichtbüschels auf den Spektrographenspalt eine scharfe Trennungslinie zwischen den beiden Hälften gebildet. Die Apparatur arbeitet also bei gleichzeitiger Belichtung von Meß- und Vergleichs-Spektrum und ist von etwaigen Schwankungen der Lichtquelle unabhängig. Um von jedem Fehler durch verschiedene, bzw. intermittierende Belichtungszeit frei zu sein, wurden vorerst als Vergleichsextinktion drei verschieden dichte geschwärzte Drahtnetze verwendet. Zur Feststellung ihrer Extinktion gingen wir, ähnlich wie CONRAD-BILLROTH⁸, folgendermaßen vor:

Es wurden Lösungen von Kaliumchromat in 0'05 normaler Kalilauge und von Kaliumnitrat in Wasser als Vergleichsextinktion verwendet. Für die Absorptionsmaxima der Kaliumchromatlösung geben HALBAN¹¹, bzw. SCHEIBE und RÖSSLER¹² an

$$\nu' = 2732 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 3'645 \text{ bzw. } \varepsilon = 4420$$

$$\nu' = 3571 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 3'517 \text{ bzw. } \varepsilon = 3289$$

und für das Maximum der Kaliumnitratlösung LEY und VOLBERT⁵:

$$\nu' = 3316 \text{ mm}^{-1}, \log \varepsilon = 0'849 \text{ bzw. } \varepsilon = 7'06.$$

Aus diesen Werten wurden für regelmäßig abgestufte Schichtdicken (hergestellt mit einem mikrometrisch verstellbaren BALY-Rohr) und entsprechend gewählten Konzentrationen die Extinktionen nach der LAMBEET-BEER'schen Formel (1) berechnet. Zur Aufnahme wurden die so hergestellten Vergleichsextinktionen gegen das zu untersuchende Netz geschaltet, die Reflexionsverluste durch eine ungefähr gleich dicke Küvette mit reinem Lösungsmittel ausgeglichen und die Schwärzungsdifferenzen ΔS der Doppelspektren bei den angegebenen Wellenzahlen bestimmt. Außerdem wurde jeweils ein Kontrolldoppelspektrum der Lichtquelle ohne vorgeschaltete Extinktion auf derselben Platte aufgenommen. Die Meßergebnisse sind in der Fig. 5 wiedergegeben, in der gegen die Extinktion der Lösung die Schwärzungsdifferenz bei der betreffenden Wellenzahl aufgetragen ist. Bei jenem Punkt der Kurve, bei dem die Schwärzungsdifferenz den Wert des mit der Lichtquelle allein aufgenommenen Kontrolldoppelspektrums (K) aufweist, muß die Extinktion des Netzes gleich der Vergleichsextinktion sein und kann so interpoliert werden. In Tabelle 2 sind die so interpolierten Werte für die Extinktion der verwendeten Netze

¹¹ H. v. HALBAN, Z. physik. Chem. **100** (1922) 221.

¹² G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1330; G. RÖSSLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2606.

Tabelle 2.

	Extinktion bei Wellenzahl (in mm^{-1})			Extinktion, Mittelwert	größte Abweichung
	2732	3319	3571		
Netz I . .	0'390	0'390	0'398	0'393	0'005
Netz III . .	0'890	0'902	0'898	0'897	0'007
Netz IV . .	1'260	1'270	1'265	1'265	0'005

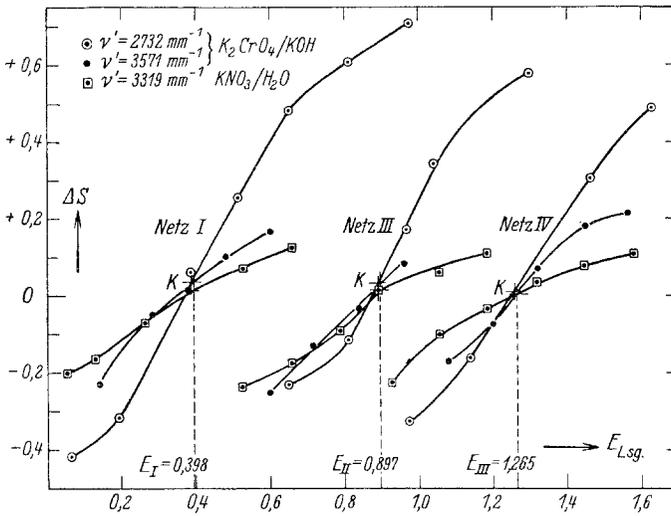


Fig. 5.

(I, III, IV) bei den drei verschiedenen Wellenzahlen angegeben. Wie man sieht, stimmen die Werte innerhalb von maximal $\pm 0'007$ überein, wodurch einerseits die Verwendungsmöglichkeit der Methode zu genauen Extinktionsbestimmungen, andererseits die Unabhängigkeit der Netzextinktionen von der Wellenzahl bewiesen wird.

Damit ist im Prinzip ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, bei jeder Wellenzahl Extinktionen bzw. Extinktionskoeffizienten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0'007$ in der Extinktion zu messen. Man wird die Extinktion der Substanz mit unbekanntem Extinktionskoeffizienten durch systematische Variation der Schichtdicke oder der Konzentration stetig ändern und durch Interpolation über die Schwärzungsdifferenzkurve in der oben gezeigten Weise jeweils die der Vergleichsextinktion entsprechende Schichtdicke oder Konzentration ermitteln. Ebenso kann man die Extinktion des Meßspektrums konstant lassen und die Extinktion

des Vergleichsspektrums systematisch variieren (verstellbare Blenden, verschiedene Ausschnitte rotierender Sektoren) und direkt die Vergleichsextinktion interpolieren, die der dem Meßspektrum vorgeschalteten gleich ist. Die Methode ist als Interpolationsverfahren auf einen Nullwert weitgehend von den Versuchsbedingungen, Entwicklung, Plattensorte usf. unabhängig. Es muß nur das Kontrollspektrum mit den zu vergleichenden Doppelspektren jeweils unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden, was bei Aufnahme auf der gleichen Platte und gleichmäßiger Entwicklung, die durch das Pinselverfahren gewährleistet ist, sicher der Fall ist. Es ist weiterhin nicht notwendig, die Wahl der Belichtungszeiten bzw. die Intensität der Lichtquelle so genau, wie oben geschildert, zu halten, daß man sich in der Mitte des angenähert linearen Teils der Schwärzungskurve befindet. Es genügt vielmehr eine hinreichende Steilheit derselben. Der Charakter der ΔS -Kurve ergibt sich jeweils bei der betreffenden Bestimmung von selbst, wie aus den Fig. 5, 6, 7 und 9 ersichtlich ist. Unstetigkeiten oder zu geringe Neigung der Schwärzungskurve kommen gegebenenfalls bei der graphischen Interpolation sofort zum Ausdruck, so daß Fehlmessungen so gut wie ausgeschlossen sind.

Deshalb konnten wir zu den Bestimmungen auch Lichtquellen mit diskontinuierlichem Spektrum heranziehen, bei denen gleicher Verlauf der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der Wellenzahl infolge der verschiedenen Intensitäten der einzelnen Linien durchaus nicht gewährleistet ist. Die Belichtungszeit wird nach der Schwärzungskurve für einige mittelstarke Linien in gleicher Weise, wie oben bei der Wasserstoffröhre geschildert, ermittelt. Für das in Betracht kommende Gebiet um die Schwärzungsdifferenz $\Delta S=0$ liegen fast alle Linien noch im linearen oder höchstens schwach gekrümmten Teil der Schwärzungskurve.

Zur experimentellen Prüfung der Genauigkeit der Methode wurden Extinktionsbestimmungen im flacheren Gebiet der Absorptionskurve von wäßriger Kaliumnitratlösung, die nach den Messungen von LEY und VOLBERT⁵ als Bezugskurve festgelegt ist, mit einer Konzentration von 0,3665 Molen je Liter durchgeführt. Als Vergleichsextinktion kam zunächst Netz III mit der oben bestimmten Extinktion $E_{III}=0,897$ in Anwendung. Die mit verschiedener Schichtdicke d sowohl mit einer Wasserstofflampe, wie auch mit einem Wolframfunken aufgenommenen Doppelspektren wurden bei den betreffenden Wellenzahlen mit dem

Photometermolekular ausgemessen. In den Fig. 6 und 7, die die Abhängigkeit von ΔS von der Schichtdicke d wiedergeben, wurden die Schichtdicken der KNO_3 -Lösung interpoliert, bei denen die

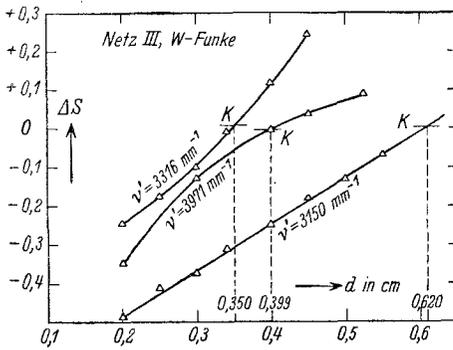


Fig. 6.

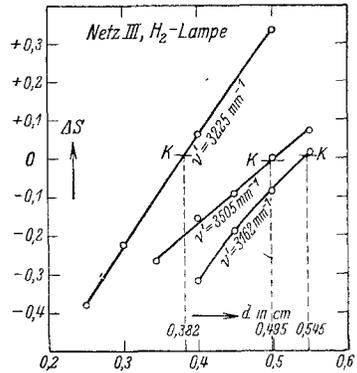


Fig. 7

KNO_3 -Lösung die gleiche Extinktion wie das Netz III hat. Die mit Hilfe der LAMBERT-BEER'schen Formel (1) daraus berechneten $\log \epsilon$ -Werte sind in Tabelle 3 und Fig. 8 den Bezugswerten von

Tabelle 3.

Wellenzahl ν' in mm^{-1}	$\log \epsilon$		Abweichung $d \log \epsilon$	vergl. Extinktion	Lichtquelle
	experimentell	nach LEY u. VOLBERT ⁴			
3150	0'596	0'608	-0'012	Netz III	H ₂ -Lampe
3162	0'652	0'650	+0'002		
3225	0'806	0'800	+0'006		
3316)	0'844	0'849	-0'005	rot. Sektor	W-Funke
3316) (Max.)	0'853	0'849	+0'004		
3412	0'828	0'815	+0'008	Netz III	H ₂ -Lampe W-Funke
3505	0'694	0'702	-0'012		
3971	0'787	0'790	-0'003		

Mittelwert der Abweichung $d \log \epsilon$: $\pm 0'007$.

LEY und VOLBERT entgegengestellt. Die Fehlergrenze von durchschnittlich $\pm 0'007$ in $\log \epsilon$ entspricht durchaus den Erwartungen und ist sogar geringer als die der einfachen Vergleichsspektrenmethoden bei ansteigenden Ästen der Absorptionskurve.

Die Anwendung von Rastern als Vergleichsextinktion hat den Nachteil, daß man diese meist nur in groben Stufen ändern

kann. Bei Anwendung rotierender Sektoren kann man die Extinktion durch Wahl des Sektorwinkels in ziemlichem Bereich, etwa zwischen 0'6 und 1'6 beliebig ändern. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß hier keine eigentliche Extinktion, d. h. tatsächliche Schwächung des Lichtes auf geringere Intensität vorliegt, sondern eine intermittierende Verkürzung der Belichtungszeit des ungeschwächten Lichtstrahls. Setzt man also bei Sektoren mit zwei symmetrischen Ausschnitten mit dem Winkel α die Extinktion

$$E = \log \frac{I_0}{I_D} = \log \frac{180^\circ}{\alpha^\circ}, \quad (11)$$

so nimmt man hiermit Gültigkeit des BUNSEN-ROSCOE'schen Reziprozitätsgesetzes zwischen Lichtintensität und Belichtungszeit, die

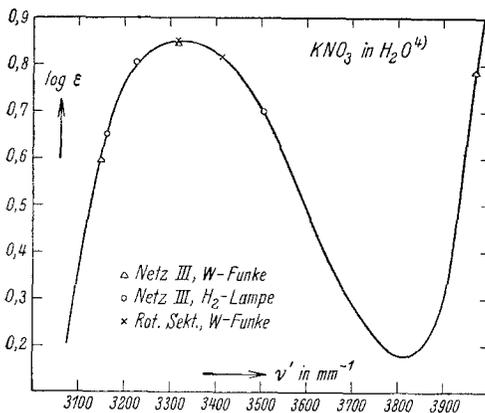


Fig. 8.

dem Sektorwinkel α proportional ist, an. Diese Reziprozität kommt nach SCHEIBE und RÖSSLER¹² praktisch auch zustande, und zwar dadurch, daß der SCHWARZSCHILD-Effekt, nach dem kürzere Belichtungszeiten verhältnismäßig größere Schwärzungen hervorrufen, als länger wirkendes, jedoch proportional geschwächtes Licht, durch den Intermittenzeffekt kompensiert wird, nach dem intermittierender Verkürzung der Belichtungszeit kleinere Schwärzung entspricht als gleicher kontinuierlicher.

Wir untersuchten unsere Versuchsbedingungen auf das Zutreffen dieser Reziprozität in einfacher Weise dadurch, daß wir wieder aus unserer KNO₃-Bezugslösung für die Wellenzahl des Maximums (3316 mm^{-1}) durch Einstellen der Schichtdicke Vergleichsextinktionen (E_{Lsg}) genau gleicher Größe herstellten, wie die der jeweils zu untersuchenden Sektoren E_α . Bei sorgfältiger Justierung der Apparatur ist Gleichheit in der Intensität der beiden Lichtstrahlen in dem Maße zu erreichen, daß das Kontrollspektrum nur mehr Schwärzungsdifferenzen aufweist, die vollkommen in der Fehlergrenze der Schwärzungsmessung von $(\Delta S)_0 = \pm 0'007$

liegen. Schwächt man nun beide Lichtstrahlen, den einen durch die Lösung, den andern durch den Sektor um den gleichen Betrag, so darf die Schwärzungsdifferenz bei Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes auch in diesen Doppelspektren die Fehlergrenze nicht überschreiten. Für eine Reihe unserer Sektoren, bei denen aus nachträglich schwarz gebeizten Messingblech zwei symmetrische Ausschnitte gefräst und mit einer Winkelmeßmaschine auf $0'01''$ genau ausgemessen wurden¹³, sind in Tabelle 4 für die Wasserstofflampe und für den kondensierten Funken zwischen Wolfram-elektroden als Lichtquelle die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Sektorwinkel	$E_{Lsg} = E$	Schwärzungsdifferenz ΔS	
		H ₂ -Lampe	W-Funke
4'18	1'634	+ 0'039	0'000
6'03	1'475	+ 0'067	- 0'004
8'05	1'350	+ 0'137	- 0'005
9'98	1'256	+ 0'133	- 0'008
11'90	1'180	+ 0'127	- 0'007
14'10	1'106	+ 0'151	0'000
18'09	0'998	+ 0'036	+ 0'001
23'03	0'893	+ 0'061	+ 0'008
28'01	0'808	+ 0'064	+ 0'009
36'08	0'698	+ 0'046	+ 0'006
45'08	0'601	+ 0'058	+ 0'012
	Mittelwert:	+ 0'083	± 0'006

Die Schwärzungsdifferenzen der mit der Wasserstofflampe als Lichtquelle aufgenommenen Doppelspektren haben alle weit größere Schwärzungsdifferenzen, als der Fehlergrenze entspricht, und zwar durchwegs positive, d. h. die Extinktion des Sektors erscheint geringer als die der Bezugssubstanz. Diese Abweichungen sind auf Koinzidenz zwischen der Tourenzahl des Sektors und der Periodenzahl des verwendeten Wechselstromes (50 je Sek.) mit der das Ansteigen und Abfallen der Lichtintensität in der Wasserstofflampe streng konform geht, zurückzuführen¹⁴. Das

¹³ Die Winkelmessung konnten wir im Institut für Maschinenelemente der Technischen Hochschule Graz-Leoben durchführen, wofür wir dem Vorstand, Herrn Prof. Dr.-Ing. W. HEYN, danken.

¹⁴ Worauf auch in den Angaben der Publikation Nr. 156/4, S. 25 der Firma A. HILGER, London, hingewiesen wird.

Anschwellen und Absinken der Lichtintensität in der Wasserstofflampe in einer Halbperiode dauert also 0,01 Sek., ein Belichtungsintervall durch den Sektorauschnitt bei der angegebenen Tourenzahl je nach dem Winkel α zwischen 4° und 45° etwa 0'006 bis 0'06 Sek., ist also gleicher Größenordnung, so daß die Möglichkeit besteht, daß der Sektor gerade immer größte Helligkeiten bzw. Dunkelheiten der Lampe durchläßt. Durch Beschleunigung der Tourenzahl läßt sich diese Fehlerquelle nicht beheben, da die Expositionsintervalle immer kleiner würden und bei solchen Intervallen, die gerade Bruchteile der Schwingungsdauer der Wasserstofflampe sind, wieder Koinzidenz auftreten würde. Einer Verringerung der Tourenzahl und damit der Zahl der Expositionsintervalle bei gegebener Belichtungszeit steht entgegen, daß die Zahl der Belichtungsintervalle bei Belichtung insgesamt mindestens 50 betragen muß, damit ein unvermeidlicher Fehler von ± 1 Belichtungsintervall nicht mehr als $\pm 2\%$ der Extinktion ausmacht. Deshalb erscheint die Wasserstofflampe in Verbindung mit rotierenden Sektoren zur Extinktionsbestimmung nicht brauchbar. .

Solche Intermittenzerscheinungen hat man nicht zu befürchten bei kontinuierlich leuchtenden Lichtquellen, wie Glühfäden und Lichtbögen und solchen, bei denen die Frequenz groß ist gegen die des Sektors, wie bei den kondensierten Funken zwischen Metallelektroden. Als Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum läßt sich von diesen in Kombination mit Sektoren der Unterwasserfunke zwischen Aluminiumelektroden verwenden, wie CONRAD-BILLROTH⁸ gezeigt hat.

Für kondensierte Funken mit Sektoren gilt auch das Reziprozitätsgesetz, wie die letzte Spalte der Tabelle 4 zeigt, da die so aufgenommenen Doppelspektren mit gegen die Sektoren geschalteten Bezugslösungen entsprechender Schichtdicke nur Extinktionsdifferenzen aufweisen, die im Mittel durchaus in die oben abgeleitete Fehlergrenze der Schwärzungsmessung von $(\Delta S)_0 = \pm 0'007$ fallen. Es können also ohne weiteres rotierende Sektoren in Kombination mit kondensierten Funken zur Messung der Extinktion herangezogen werden und die Angaben von SCHEIBE und RÖSSLER¹² über die Verwendbarkeit der Sektormethoden erscheinen vollkommen bestätigt. Als Plattenmaterial gebrauchten wir auch zu diesen Messungen Agfa-Chromo-Isolarplatten.

Wir zogen nunmehr auch rotierende Sektoren zu unseren Extinktionsbestimmungen mit Hilfe der Messung von Schwärzungsdifferenzen heran. Hier konnten wir die Schichtdicke und Kon-

zentration der Lösung konstant halten und verschiedene Doppelspektren mit stetig geänderter Vergleichsextinktion E bei der betreffenden Wellenzahl ausmessen. Fig. 9 gibt die Abhängigkeit der ΔS -Werte von der Größe der Vergleichsextinktion bei zwei Wellenzahlen wieder, beim ΔS -Wert des Kontrollspektrums ist die Extinktion der Lösung gleich der Vergleichsextinktion. Die daraus berechneten $\log \varepsilon$ -Werte sind in Tabelle 3 und Fig. 8 mit den Bezugswerten verglichen. Die Abweichungen von diesen sind nicht größer als bei der Anwendung von Rastern, so daß sich zusammenfassend die durchschnittliche Fehlergrenze unserer Methode bei der Bestimmung von Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der visuellen polarisationsphotometrischen Messung von Schwärzungsdifferenzen zu 1 bis 2 %, bzw. zu $\pm 0'007$ im $\log \varepsilon$ angeben läßt.

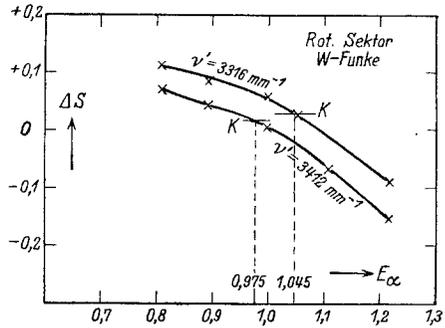


Fig. 9.

Zu Dank verpflichtet sind wir vor allem der Firma CARL ZEISS, Jena, für ihr Entgegenkommen bei der Konstruktion des Photometerokulars, der Agfa-Abtlg. der I. G. für wertvolle Rat schläge hinsichtlich der Wahl von Entwickler und Plattenmaterial, Herrn Prof. Dr. R. KREMANN für das Interesse und die Förderung dieser Arbeit und Frau Dr. PAULA GÜBITZ-BERNSTEIN für rege experimentelle Unterstützung.