

4. *Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers;* *von F. F. Martens und F. Grünbaum.*

I. Einleitung.

§ 1. *Geschichtliches.* Der leider so früh verstorbene Berliner Prof. Dr. Arthur König hat in den Jahren 1885/86 ein neues Spektralphotometer angegeben.¹⁾ Das Instrument war nach Art eines Kirchhoff-Bunsenschen Spektroskopes gebaut, die brechende Kante des Dispersionsprismas lag also vertikal. Als Vergleichsfelder dienten die beiden Hälften eines zwischen den Objektiven liegenden Zwillingsprismas. Die von den beiden Vergleichsfeldern ausgehenden Lichtbündel waren durch ein Wollastonprisma in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert und konnten durch Drehen eines Nicols meßbar geschwächt werden.

Unter Beibehaltung dieses Königschen Prinzipes hat später der eine von uns eine vollständige Neukonstruktion des Apparates vorgenommen.²⁾ Äußerlich unterscheidet sich diese Konstruktion von der früheren besonders durch die horizontale Lage der brechenden Kante des Dispersionsprismas und durch die Beigabe einer Beleuchtungsvorrichtung für Absorptionsmessungen.

Diese Vorrichtung, sowie die Konstruktion der Absorptionsgefäße ist neuerdings verbessert worden infolge einer Experimentaluntersuchung, welche der andere von uns im hiesigen

1) A. König, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin **4.** p. 50. 1885; **5.** p. 9. 1886. Eine ausführliche Beschreibung des Apparates hat derselbe zuerst in Wied. Ann. **53.** p. 785. 1894 veröffentlicht; vgl. auch Franz Schmidt & Haensch, Berlin S., Spektralphotometer nach König, Mai 1898. Diese Firma (jetzt Prinzessinnenstr. 16) stellt auch die Neukonstruktion, sowie alle im nachstehenden beschriebenen Nebengeräte her.

2) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. **1.** p. 280—284. 1899.

Physikalischen Institut auf Anregung von Hrn. Prof. Warburg mit dem Apparate ausgeführt hat¹⁾; auch ist die Methode der Absorptionsmessung durch die Anwendung monochromatischen Lichtes in allen Teilen des sichtbaren Spektrums auf eine exaktere Grundlage gestellt worden.

In der vorliegenden Veröffentlichung geben die Verfasser eine zusammenhängende Darstellung über das neukonstruierte Photometer und seine Anwendung zu Absorptionsmessungen.

§ 2. *Definitionen.* Ist d die Dicke einer planparallelen, senkrecht durchstrahlten, absorbierenden Schicht, J die eintretende, J' die austretende Lichtintensität, dann ist die Lichtschwächung durch Absorption — von Reflexion sei hier zunächst abgesehen — durch eine einzige Konstante bestimmt. Diese Konstante ist von verschiedenen Autoren verschieden definiert worden. Man hat gesetzt:

$$(1) \quad J' = J \cdot e^{-\alpha d};$$

$$(2) \quad J' = J \cdot e^{-\frac{4\pi \kappa d}{\lambda}};$$

$$(3) \quad J' = J \cdot 10^{-\varepsilon d};$$

$$(4) \quad J' = J \cdot 10^{-A_c \cdot c \cdot d};$$

$$(5) \quad J' = J \cdot \beta^d.$$

β , der sogenannte Transmissionskoeffizient, wird von einigen französischen Autoren, z. B. Sabatier²⁾, angegeben. Man bezeichnet gewöhnlich α als Absorptionskoeffizienten, κ als Absorptionsindex, ε als Extinktionskoeffizienten, A_c als molekularen Extinktionskoeffizienten für die Konzentration c , wobei c die Konzentration der Lösung (Anzahl Grammoleküle im Liter) bedeutet. In der elektromagnetischen Lichttheorie ist es üblich, nicht etwa nötig, mit κ zu rechnen. Für praktische Zwecke ist ε am geeignetsten, da sich ε am leichtesten aus dem gemessenen, sogenannten *Schwächungsverhältnis* J'/J der absorbierenden Schicht berechnen läßt. Im folgenden ist deshalb stets der Extinktionskoeffizient ε angewandt. ε bedeutet diejenige Schichtdicke, welche das hindurchgehende Licht auf den zehnten Teil schwächt.

1) F. Grünbaum, Berliner Inaugural-Dissertation 1902.

2) P. Sabatier, Compt. rend. 103. p. 49—53. 1886.

II. Das eigentliche Photometer.

§ 3. *Optische Einrichtung des Photometers.* Die Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers ist im wesentlichen ein Spektroskop mit horizontaler Lage der brechenden Kante des Dispersionsprismas (vgl. den vertikalen Schnitt in Fig. 1).

Die vom Spalte S_1 ausgehenden Strahlen — es werde Na-Licht vorausgesetzt — werden von der Objektivlinse O_1

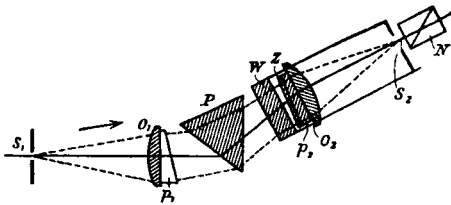


Fig. 1.

parallel gemacht, durch das Flintprisma P nach Maßgabe der Wellenlänge abgelenkt und durch die Objektivlinse O_2 zu einem Spaltbilde am Orte des Okularspaltes S_2 vereinigt. Der

durch S_2 blickende Beobachter sieht die ganze Fläche der Objektive gleichmäßig und einfarbig beleuchtet. Die beiden Prismen p_1 und p_2 aus Crownsglas haben die wichtige Aufgabe, die zweimalige Reflexion von Strahlen an den optischen Flächen, die bei der alten Konstruktion sehr störend wirkte, unschädlich zu machen. Fig. 2 stellt einen horizontalen Schnitt durch

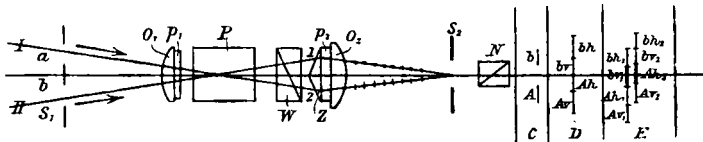


Fig. 2.

das Photometer dar; man muß sich natürlich die Ebene der Zeichnung in Wirklichkeit im Dispersionsprisma P umgebogen vorstellen.

Der Eintrittsspalt S_1 ist durch Blenden in zwei Spalte a und b geteilt, in welche die miteinander zu vergleichenden Lichtbündel I und II eintreten. Nehmen wir zunächst an, das Wollastonprisma W und das Zwillingssprisma Z seien nicht vorhanden. Dann würden von den Spalten a und b zwei Bilder, b und A , entstehen, wie es im Teil C der Fig. 2 dargestellt ist. Denken wir uns nun das Wollastonprisma, welches

aus zwei verkitteten Kalkspatprismen (nicht Quarzprismen, wie bei der älteren Konstruktion) besteht, eingesetzt, dann entstehen durch Doppelbrechung zwei Bilder b_h und A_h (vgl. Fig. 2 *D*) mit horizontaler Schwingungsrichtung (der elektrischen Komponente) des Lichtes; zwei andere Bilder b_v und A_v mit vertikaler Schwingungsrichtung. Nehmen wir nun weiter an, auch das Zwillingsprisma Z werde eingeführt, dann entwirft die in Fig. 2 obere Hälfte 1¹⁾ eine nach unten abgelenkte Spaltbilderreihe b_{h_1} , b_{v_1} , A_{h_1} , A_{v_1} ; die untere Hälfte 2 eine nach oben abgelenkte Spaltbilderreihe b_{h_2} , b_{v_2} , A_{h_2} , A_{v_2} . Nur das Licht der zentralen Bilder b_{v_1} und A_{h_2} wird nun vom Okularspalt durchgelassen. Mithin sieht ein am Okularspalt befindliches Auge das Feld 1 mit vertikal schwingendem Lichte vom Spalte b beleuchtet; das Feld 2 mit horizontal schwingendem Lichte vom Spalte a . *Dieser Strahlengang ist in der Fig. 2 durch die ausgezogenen Strahlenbüschel I und II angedeutet.* Das Zwillingsprisma ist die eigentliche Vergleichsvorrichtung, auf die gleiche Helligkeit der beiden Hälften der photometrischen Vergleichsfelder wird bei allen Messungen eingestellt.

Da das von den Vergleichsfeldern ins Auge kommende Licht in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert ist, kann man leicht eine Vorrichtung zur meßbaren Änderung der Lichtintensitäten konstruieren; hierzu dient ein meßbar drehbares Nicol N , welches sich zwischen Okularspalt und Auge befindet.

Über das Verschwinden der Trennungslinie der Vergleichsfelder bei der Einstellung auf gleiche Helligkeit hat der eine von uns eingehende Versuche angestellt.²⁾ Die Kante des Zwillingsprismas wirkt danach wie eine planparallele Platte; von der Kante kommt also Licht ins Auge, welches von den aneinandergrenzenden Teilen der Spaltbilder b_v und A_h (vgl. Fig. 2 *D*) herrührt. *Die gleichmäßige Helligkeit und die unmittelbare Berührung* dieser Spaltbilder ist die notwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden der Trennungslinie.

Bei der früheren Konstruktion lag das Dispersionsprisma P zwischen dem Wollastonprisma und dem Okularnicol. Durch

1) Oben und unten in Fig. 2 ist beim wirklichen Photometer rechts und links.

2) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 279. 1899.

geringe Doppelbrechung von P wurde der Fehler bewirkt, daß die Schwingungsrichtungen der Vergleichsfelder nicht genau 90° miteinander bildeten; auf diese Tatsache hat Hr. Ehlers¹⁾ zuerst aufmerksam gemacht; die Abweichungen betragen bis zu 2° . Dieser Übelstand ist bei der Neukonstruktion vermieden, da sich nur geringe Dicken feingekühlten Glases zwischen Wollastonprisma und Okularnicol befinden. Sorgfältige Versuche über die Lagen des Nicols, in denen das eine oder das andere Feld ausgelöscht ist, zeigten, daß dieselben um genau 90° auseinander liegen.

Bringt man vor dem Spalte S_1 nur eine zentrische Blende an, so sind die von den beiden Vergleichsfeldern kommenden

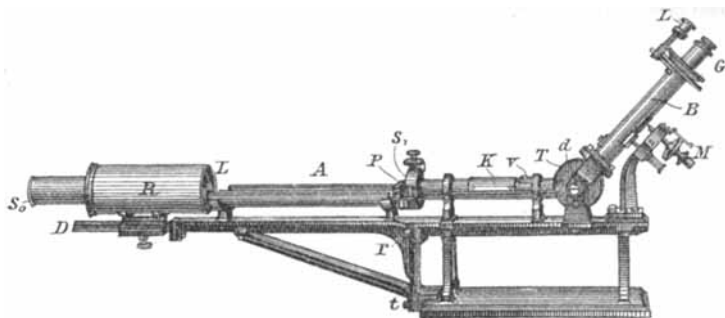


Fig. 3.

Strahlenbündel ebenfalls in zwei zueinander senkrechten Richtungen polarisiert. Wenn man dichroitische Kristalle zu untersuchen hat, dürfte es von Vorteil sein, zuerst bei einer zentrischen Öffnung des Photometers das Verhältnis der Absorptionen für die ordentlichen und außerordentlichen Strahlen, sodann bei zwei Öffnungen die absolute Größe einer Absorption zu messen.

§ 4. *Konstruktion des Photometers.* Die rechte Hälfte der Fig. 3 stellt die Konstruktion des Photometers dar. S_1 ist der horizontale, in zwei Teile geteilte Eintrittsspalt, der durch die darüber sichtbare Mikrometerschraube bilateral verstellt werden kann. In der Trommel T befindet sich das Prisma, das Beobachtungsrohr B kann mittels der Mikrometerschraube M um die Achse d gedreht werden. Der Beobachter blickt schräg

1) J. Ehlers, Göttinger Inaugural-Dissertation 1897; Neues Jahrb. f. Mineral., Geol., Paläontol., Beil. 11. p. 259—317. 1897.

nach unten in das Beobachtungsrohr, stellt durch Drehen des Teilkreises G und des darin befindlichen Nicols auf gleiche Helligkeit ein und liest bei derselben Stellung des Kopfes durch die Lupe L die Stellung des Teilkreises gegen einen Index ab. Damit das Auge nicht durch das Licht der Beobachtungslampe geblendet wird, wird ein Schirm über L und das obere Ende von B gesteckt, an dessen Rückseite sich eine kleine 4-Voltlampe zur Beleuchtung des Teilkreises befindet. An dem eigentlichen Photometer ist mit Hilfe der Schrauben r und t die Beleuchtungsvorrichtung befestigt. Dem Instrument ist ein Okular beigegeben, welches nach Abnahme des Teilkreises G und des darin befindlichen Okularnicols auf das obere Ende von B gesetzt werden kann.

Um das Photometer auseinanderzunehmen, verfährt man folgendermaßen. Man dreht zunächst die beiden Schrauben, deren Spitzen die Drehungsachse d bilden, etwas heraus; dann kann man das ganze Beobachtungsrohr B in derjenigen Richtung herausziehen, in welcher sich sonst das Licht in B fortpflanzt; die optischen Teile lassen sich nun leicht aus B entfernen. Das Rohrstück, welches die Objektivlinse O_1 trägt (vgl. auch Fig. 1), kann man nach Entfernen der Schraube v unter die Kappe K schieben und nach Abnahme von K herausnehmen. Die Trommel mit dem Dispersionsprisma läßt sich nach Abnahme von B durch Lösen der unter d sichtbaren Schraube abnehmen.

Die optischen Teile bringt man am leichtesten angenähert in die richtige Stellung zurück, wenn man vorher die Lage der Fassungen durch eingeritzte Striche markiert hat. Das Wollastonprisma W läßt man beim Justieren zunächst fort; man dreht das Zwillingssprisma mit Objektivlinse O_2 ein wenig, bis man mit dem statt des Nicols eingesetzten Okular in der Ebene des herausgenommenen Okularspaltes eine horizontale Spaltbilderreihe liegen sieht (Beleuchtung mit Na-Licht). Dann nimmt man nochmals B heraus, setzt das Wollastonprisma ein, bringt B wieder an seinen Platz; nun dreht man das Wollastonprisma so lange, bis man in der Mitte des Gesichtsfeldes zwei sich überdeckende Na-Linien sieht. Man setzt den Okularspalt wieder ein und überzeugt sich, daß der rechte und linke Rand desselben gleiche Stücke der Na-Linie abschneidet. Ist dies nicht der Fall, so kann man es leicht

durch geringe Drehung des Prismas p_1 (vgl. Fig. 1) mit Hilfe der Schraube v (vgl. Fig. 3) erreichen.

Nachdem die Beobachtungslupe durch das Okularnicol ersetzt ist, ist der Apparat für Absorptionsmessungen bereit.

III. Beleuchtungsvorrichtungen und Absorptionsgefäße.

§ 5. *Alte Beleuchtungsvorrichtung.* Früher sind Absorptionsmessungen meistens so angestellt, daß verschiedene Teile einer ausgedehnten Lichtquelle oder gar verschiedene Lampen dazu benutzt worden sind, die beiden Vergleichsfelder zu beleuchten. Wenn sich dann während einer Messungsreihe die Helligkeit der einen leuchtenden Fläche ändert, so ändert sich die Einstellung auf gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder, auch wenn keine absorbierenden Medien eingeschaltet sind, und man mißt die Absorption falsch. Dieser Fehler wird vermieden, wenn man denselben Teil der Lichtquelle zur Be-

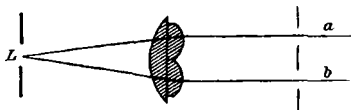


Fig. 4.

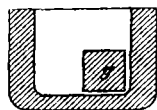


Fig. 5.

leuchtung beider Spalte verwendet. Um diese Bedingung zu erfüllen, hat der eine von uns 1899 eine Beleuchtungsvorrichtung konstruiert, die seitdem allen von der Firma Franz Schmidt & Haensch gelieferten Photometern beigegeben worden ist. Die Lichtquelle L (Fig. 4) wird in der Nähe eines Beleuchtungsspalt aufgestellt. Von dem Spalte entwirft ein System von drei Linsen zwei reelle Bilder auf den Eintrittsspalten a und b des Photometers. Der Abstand des Linsensystems vom Photometer beträgt 10 cm. Der Beleuchtungsspalt ist mit einer Mattglas- oder Milchglasplatte bedeckt.

Als Absorptionsgefäße dienen U-förmige Tröge mit angekitteten Glasplatten und eigelegtem Schulzschem Glaskörper. Der Glaskörper (g in Fig. 5) wird zunächst vor den einen, sodann vor den anderen Spalt gelegt. Die Tröge werden in zwei Dimensionen gefertigt; bei der einen Trogart beträgt die freie Öffnung 21 mm, die Dicke des Glaskörpers 20 mm, die wirksame Schichtdicke also 20 mm; bei der anderen Trogart beträgt die wirksame Schichtdicke 10 mm.

Außer stark absorbierenden Flüssigkeiten können natürlich auch Platten, z. B. aus farbigem Glase, untersucht werden.

§ 6. *Neue Beleuchtungsvorrichtung.* Die vorstehend beschriebene Vorrichtung hat die Mängel, daß nur kleine Schichtdicken (von einigen Zentimetern) untersucht werden können, und daß die beiden Strahlenbündel, deren eines durch Absorption geschwächt werden soll, sehr nahe nebeneinander herlaufen. Für die Untersuchung der Absorption verdünnter Lösungen erwies sich die Vorrichtung als unzureichend. Deshalb wurde eine neue Beleuchtungsvorrichtung konstruiert, welche Röhren bis zu 30 cm Länge zu verwenden gestattet. Von dem Beleuchtungsspalte S_0 (vgl. Fig. 6) entwirft — wie bei der früheren Vorrichtung — ein System L von drei Linsen zwei reelle Bilder auf den Spalten a und b . Doch beträgt der Abstand des Linsensystems von S_0 jetzt 30 cm, der Abstand von den

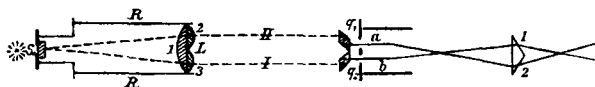


Fig. 6.

Eintrittsspalten kann bis zu 30 cm variiert werden. Die Mittelstrahlen der beiden Bündel I und II sind an allen Stellen 43 mm voneinander entfernt. Durch zwei Fresnelsche Prismen q_1 und q_2 werden die Bündel einander so genähert, daß sie auf die Spalte treffen. Die Prismen sind so berechnet und geschliffen, daß die Mittelstrahlen der Bündel I und II genau die Mittelpunkte der zu beleuchtenden Hälften des Zwillingsprismas treffen. Die *Konstruktion* der Beleuchtungsvorrichtung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Bei P liegen die beiden Fresnelschen Prismen in einem kleinen Schutzgehäuse. Das Rohr R mit dem Spalte S_0 und dem Linsensystem L ist auf der Schiene D verschiebbar, so daß man bei Einschaltung gleich langer Flüssigkeitsschichten in den Gang der Strahlenbündel I und II stets scharfe Abbildung des Beleuchtungspaltes auf den beiden Eintrittsspalten bewirken kann.

Von der richtigen Justierung der Beleuchtungsvorrichtung überzeugt man sich am besten, indem man durch den *Okularspalt* das Licht einer Glühlampe einfallen läßt und im verdunkelten Zimmer die Lichtflecke beobachtet, welche die beiden nunmehr in umgekehrter Richtung verlaufenden Bündel I und II

auf Koordinatenpapier hervorrufen. Das Papier wird zunächst nahe an P , darauf nahe an L gebracht. Ferner prüft man, ob auf S_0 zwei zusammenfallende Spaltbilder entstehen.

§ 7. *Neue Beobachtungsröhren.* Bei A (Fig. 3) sind zwei parallele lange Rinnen angebracht, in welche genau passende Absorptionsröhren gelegt werden. Letztere brauchen nur in die Rinnen hineingelegt zu werden, um genau die richtige Lage zum Strahlengang zu erhalten. Sie sind beiderseits mit ausgesucht guten Spiegelglasplatten verschlossen, die durch eine Verschraubung fest an das Rohr angepreßt werden. Die alten kastenförmigen Absorptionströge sind schon wegen der Unparallelität ihrer Wände für genaue Messungen unbrauchbar, auch setzen sich in ihren Kanten und Ecken stets Teilchen der Substanz fest, so daß ihre Reinigung sehr schwierig ist. Die neuen Röhren sind nach dem Abnehmen der Verschlußplatten durch einfaches Ausspülen leicht zu reinigen. Ihr Hauptvorteil besteht jedoch darin, daß man die Dicke der absorbierenden Schicht genau bestimmen kann, indem man direkt die Länge der Röhre mißt. Die Dimensionen der Beleuchtungsvorrichtung gestatten die Anwendung von Röhren bis zu 30 cm Länge; andererseits dürfen wegen des für die Schraubengewinde nötigen Platzes die Röhren nicht kürzer als 2 cm sein. In diese kürzesten Röhren können aber noch massive, genau planparallel geschliffene Glaszylinder von 1 cm Länge und mehr geschoben werden, so daß Schichtdicken von 1 cm und darunter der Untersuchung zugänglich werden.

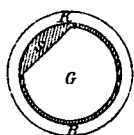


Fig. 7.

Damit die Reflexions- und Absorptionsverluste vor beiden Spalthälften gleich bleiben, müssen immer zwei gleiche Glaszylinder in beide Röhren gelegt werden. Der Mantel dieser Glaszylinder ist an einer Stelle etwas abgeschliffen, damit die Flüssigkeit im ganzen Rohre frei zirkulieren kann.

Fig. 7 stellt einen Querschnitt durch eine Röhre R mit darin liegendem Glaszylinder G dar (S ist die abgeschliffene Stelle).

Bei den ganz kleinen Röhren sind die Fassungen etwas verlängert, so daß das ganze Gefäß immer noch eine Länge von 5–6 cm erhält. Daher liegen auch diese kurzen Röhren genau passend in den Rinnen A und werden in axialer Richtung von dem Strahlenbündel durchsetzt.

IV. Beleuchtung mit homogenem Lichte.

§ 8. *Fehler bei Anwendung weißen Lichtes.* Bei der Anwendung des in der beschriebenen Weise vervollkommenen Photometers ergab sich, daß in allen Fällen, wo die Absorptionskurve steil ansteigt oder stark gekrümmt ist, mit weißem Lichte keine richtigen Werte des Extinktionskoeffizienten gemessen werden können.¹⁾ Aus dem im Apparate entstehenden Spektrum blendet der vor dem Nicol befindliche Okularspalt einen Spektralbezirk heraus, der stets endlich bleibt und infolge der ebenfalls endlichen Breite des Objektivspaltes immer eine Mischfarbe zeigt. Nimmt man beide Spalte so eng wie möglich, nämlich den Objektivspalt etwa 0,10 mm und den Okularspalt etwa 0,25 mm, so unterscheiden sich die an den Grenzen dieses Spektralbereiches liegenden Wellenlängen immer noch um etwa 4μ . Diese Inhomogenität schadet natürlich nicht, wenn sich die Absorption mit der Wellenlänge so wenig ändert, wie z. B. bei geschwärzten Trockenplatten. In allen anderen Fällen, namentlich bei steil ansteigenden oder stark gekrümmten Absorptionskurven treten indessen sehr schwerwiegende Übelstände auf. Zunächst bemerkt man eine etwas verschiedene Färbung der beiden Vergleichsfelder, ferner erscheint häufig die eine Hälfte oben heller, unten aber dunkler als die andere und auch die Trennungslinie der beiden Hälften verschwindet bei der Einstellung auf gleiche Helligkeit nicht mehr vollkommen, wie es sonst bei Anwendung der Beleuchtungsvorrichtung der Fall ist.

Vor allem erweist sich der Wert des Extinktionskoeffizienten nicht mehr als unabhängig von der Breite der beiden Spalte; er nimmt in manchen Fällen mit wachsender Spaltbreite zu, in anderen ab. Diese Änderungen zeigen sich z. B. schon bei Lösungen von Kaliumpermanganat bei den Wellenlängen 560, 536, 515 und 495μ . Stärker treten sie hervor für Lösungen von Cyanin bei den Wellenlängen 652μ (Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit wachsender Spaltbreite),

1) Die Messung mit weißem Lichte bei verschiedenen Spaltbreiten und Extrapolation auf unendlich engen Spalt (vgl. C. Runge, Über die Differentiation empirischer Funktionen. Zeitsch. f. Math. u. Phys. 42. p. 205. 1897) dürfte praktisch zu umständlich sein.

623 $\mu\mu$ (Abnahme mit wachsender Spaltbreite) und 512 $\mu\mu$ (Zunahme mit wachsender Spaltbreite). Für eine Lösung von Dinitro- α -Naphtolmonosulfosäure (0,8 g in 1 Liter Lösung) ergaben sich bei der Wellenlänge 515 $\mu\mu$ folgende Zahlen (B bedeutet die Breite des Eintrittsspalt S_1 in Fig. 1, ϵ den Extinktionskoeffizienten; die Breite des Okularspalt S_2 war 0,25 mm):

$B =$	0,15	0,30	0,45	0,60 mm
$\epsilon =$	0,0867	0,0859	0,0831	0,0803

Weitere Beispiele für den Einfluß der Spaltbreite bei Anwendung von weißem Lichte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substanz	Wellenlänge ($\mu\mu$)	Breite des Eintritts- spaltes in mm	Werte von ϵ mit Auer- brenner	Werte von ϵ mit homog. Licht
Dinitro- α -naphtol- monosulfosäure, wässrige Lösung	508,5	0,75	0,343	—
	508,5	0,25	0,364	—
	508,5	beliebig	—	0,378
Kaliumchromat, wässrige Lösung	508,5	0,33	0,292	—
	508,5	0,075	0,305	—
	508,5	beliebig	—	0,318
Kaliumchromat, schwächere Lösung	508,5	0,33	0,136	—
	508,5	0,075	0,139	—
	508,5	beliebig	—	0,150
Fuchsin in Alkohol	593/94	0,10	0,0589	0,0624
	589	0,10	0,0924	0,0983
	577/79	0,10	0,252	0,284
Kaliumbichromat, wässrige Lösung	546	0,10	0,106	0,116
	556/59	0,10	0,0348	0,0356

§ 9. *Homogenes Licht.* Die angeführten Störungen der photometrischen Einstellung und Änderungen des Extinktionskoeffizienten mit der Spaltbreite fallen fort, wenn man zur Beleuchtung des Photometers das homogene Licht von Spektrallinien benutzt. In der nachstehenden Tab. 2 sind die Linien zusammengestellt, welche wir für die geeignetsten halten. Die Elemente Li und Na wurden in einem Platinring durch die Flamme eines mit einem Metallzylinder versehenen Bunsenbrenners zum Leuchten gebracht. Sehr helles und ruhiges Licht lieferte die Aronssche

Quecksilberbogenlampe, wenn die unruhige Kathode abgeblendet war. Geisslerröhren mit He und H wurden durch einen kleinen Induktor mit Deprezunterbrecher erregt. Um die Linien Sr 460 und Tl 535 zu erhalten, wurden Lösungen der Chloride in einen Fulgurator gebracht, der mit einem kleinen Induktor betrieben wurde; dabei mußte die Sr-Lösung Kathode, die Tl-Lösung Anode sein; die Tl-Linie konnte auch dauernd erhalten werden, wenn ein Platinring mit TlCl in einer kleinen Alkoholflamme erhitzt wurde. Die weitaus meisten Metalle wurden im Funken (großes Induktorium, Wehneltunterbrecher, Leydener Flasche) verdampft. Dabei entstanden stets einige sehr helle Luftlinien, von denen die N-Linie 500 zu Messungen benutzt wurde.

Die Geißlerröhren wurden mit horizontaler Kapillare direkt vor den Eintrittspalt der Beleuchtungsvorrichtung gestellt. Von den Funken wurden durch ein System von zwei Linsen reelle Bilder auf dem Eintrittspalte S_0 entworfen. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, wenn der Funke dem System aus der Stelle scharfer Abbildung heraus etwas genähert wurde, so daß ein Zerstreungskreis passender Größe entstand. Die Funkenstrecke lag außer bei Gebrauch des Fulgurators horizontal.

Tabelle 2.

Nr.	Elem.	λ	Beobachter	Nr.	Elem.	λ	Beobachter
1	Pb	424,542	Exner u. Haschek	17	Pb	537,29	Thalen
2	Hg	435,856	Kayser u. Runge	18	Hg	546,097	Kayser u. Runge
3	Pb	438,711	Exner u. Haschek	19	Pb	560,80	Thalen
4	He	447,18	Runge u. Paschen	20	Hg	576,945	Kayser u. Runge
5	Mg	448,13	Exner u. Haschek			579,049	
6	Sr	460,751	"	21	He	587,60	Runge u. Paschen
7	Zn	468,043	"	22	Na	589,31	Mittelwert
8	Zn	472,250	"	23	Sb	600,45	Thalen
9	Cd	480,009	Kayser u. Runge	24	Zn	610,30	"
10	H	486,149	Ames	25	Al	623,4	"
						624,4	
11	Zn	491,20 492,46	Thalen	26	Zn	636,23	Ames
12	N	500,3	"	27	Sn	645,2	Thalen
13	He	501,57	Runge u. Paschen	28	H	656,304	Ames
14	Cd	508,606	Kayser u. Runge	29	He	667,81	Runge u. Paschen
15	Ag	520,925	"	30	Li	670,82	"
16	Tl	535,065	"				

Von den angegebenen Linien sind folgende besonders leicht herzustellen und angenehm bei der Beobachtung: Hg 435, He 447, H 486, He 501, Tl 535, Hg 546, He 587, Na 589, H 656, He 667, Li 670 (die genauen Werte der Wellenlänge sind aus Tab. 2 zu entnehmen)

V. Beobachtungsmethode.

§ 10. *Messung von Extinktionskoeffizienten.* Der drehbare Teilkreis des Photometers ist so justiert, daß der Index ungefähr auf Null steht, wenn das rechts sichtbare Vergleichsfeld 1 (vgl. Fig. 6) vollkommen ausgelöscht ist. Aus dieser Nullstellung muß man das Okularnicol um den Winkel α_0 herausdrehen, um gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder hervorzurufen. Sind J_1 bez. J_2 die Flächenhellen, in welchen die Vergleichsfelder 1 bez. 2 bei Entfernung des Okularnicols erscheinen würden, dann berechnet sich

$$(1) \quad \frac{J_2}{J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0.$$

Früher wurden Absorptionsmessungen so angestellt, daß man zuerst α_0 ermittelte, sodann vor eine Photometeröffnung z. B. in den Gang des Strahlenbündels I (vgl. Fig. 6) die absorbierende Schicht brachte und den Drehungswinkel α_1 des Okularnicols bestimmte. Durch Einschalten der absorbierenden Schicht möge die Flächenhelle J_1 auf J_1' geschwächt worden sein. Dann ist nach (1)

$$\frac{J_2}{J_1'} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1;$$

dividiert man (1) durch die letzte Gleichung, so erhält man das Schwächungsverhältnis der absorbierenden Schicht

$$(2) \quad \frac{J_1'}{J_1} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}.$$

Bei der Neukonstruktion des Photometers mit horizontalem Spalt liegt die Anwendung folgender Meßmethode sehr nahe. Man bringt die absorbierende Schicht zunächst in den Gang der Strahlen I und findet den Einstellungswinkel α_1 , sodann in den Gang der Strahlen II und findet α_2 . Dann ist nach Analogie von (1)

$$\frac{J_2}{J_1'} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1, \quad \frac{J_2'}{J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha_2.$$

Dividiert man die zweite Gleichung durch die erste, so erhält man

$$\left(\frac{J_2'}{J_2}\right) \cdot \left(\frac{J_1'}{J_1}\right) = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}$$

oder, da die beiden Schwächungsverhältnisse gleich sind,

$$(3) \quad \frac{J'}{J} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}.$$

Bei der Untersuchung von verdünnten Farbstofflösungen sind Schichten bis zu 25 cm Länge erforderlich, um merkliche Lichtschwächung hervorzurufen. Es erschien uns nun von vornherein möglich, daß so lange Schichten nicht nur durch Absorption, sondern auch durch die Änderung des geometrischen Strahlenverlaufes die Helligkeit des durch die Schicht hindurch beleuchteten Vergleichsfeldes beeinflussen könnten; näheres hierüber wird unten in § 11 mitgeteilt. Um den Einfluß der Lichtbrechung in der Flüssigkeitsschicht auszuschließen, empfiehlt sich das folgende von uns stets angewandte Verfahren. Man füllt von zwei gleich langen Beobachtungsröhren die eine mit der Lösung, die andere mit dem Lösungsmittel und stellt folgende Messungen an:

1. Lösung im Strahlenbündel I, Lösungsmittel in II, Einstellung α_1 .

2. Lösung im Strahlenbündel II, Lösungsmittel in I, Einstellung α_2 .

Das Lösungsmittel schwäche die hindurchgehende Lichtmenge J auf J'' . Dann ist nach Gleichung (1)

bei Messung 1: $\frac{J_2''}{J_1'} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1$, bei Messung 2: $\frac{J_2'}{J_1''} = \operatorname{tg}^2 \alpha_2$.

$$\frac{J_2'}{J_1''} \cdot \frac{J_1'}{J_2''} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}.$$

Hieraus folgt

$$(4) \quad \frac{\frac{J'}{J}}{\frac{J''}{J}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1}.$$

Ist ε der Extinktionskoeffizient der Lösung, ε_0 der des Lösungsmittels, so kann man (4) [nach p. 985, Gleichung (3)] schreiben:

$$\frac{10^{-\varepsilon d}}{10^{-\varepsilon_0 d}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1},$$

oder

$$(5) \quad \varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{d}.$$

Bei dieser Meßmethode fällt der Einfluß der Reflexion auf die Lichtschwächung heraus, da derselbe für die beiden Flüssigkeitsschichten merklich gleich ist.

Beispiel.

Tl-Funke ($\lambda = 535 \mu\mu$) wird auf den mit Milchglas bedeckten Beleuchtungsspalt projiziert. Untersucht wurde *Kaliumbichromatlösung*, $c = 0,01698$ g.-Mol. auf 1000 ccm.

5 cm-Röhren; Lösung rechts (II in Fig. 6), Wasser links (I in Fig. 6).	18,2	163,3	197,4	343,3
	17,7	163,2	197,4	342,7
	18,1	162,9	197,4	342,4
	<hr/>			
	18,00	- 163,13	197,40	- 342,80
	+ 180	↗ + 198,00	+ 180	↗ + 377,40
	198,00	↘ 34,87	377,40	↘ 34,60
		34,60		
		34,74 : 2 = 17,37, α ₂ = 17° 22'		
<hr/>				
5 cm-Röhren; Lösung links (I in Fig. 6), Wasser rechts (II in Fig. 6).	62,5	119,0	242,0	297,7
	62,3	118,3	242,2	298,3
	62,4	117,9	243,0	297,3
	<hr/>			
	62,40	- 118,40	242,40	- 297,77
	+ 180	↗ + 242,40	+ 180	↗ + 422,40
	242,40	↘ 124,00	422,40	↘ 124,63
		124,63		
		124,32 : 2 = 62,16, α ₁ = 62° 10'		
<hr/>				
5 cm-Röhren; Lösung rechts (II in Fig. 6), Wasser links (I in Fig. 6).	17,3	164,0	197,7	342,4
	17,0	163,0	197,4	342,9
	17,0	162,7	198,1	343,6
	<hr/>			
	17,10	163,23	197,73	342,97
	180	↗ 197,10	180	↗ 377,73
	197,10	↘ 33,87	377,73	↘ 34,76
		34,76		
		34,32 : 2 = 17,16, α ₂ = 17° 10'		
<hr/>				
$\frac{\epsilon}{c} = A_{0,01698} = 9,25$	log tg 62° 10' = 0,27738			
	log tg 17° 16' = 0,49252 - 1			
	$\epsilon d = 0,78486;$		$\epsilon = 0,1570.$	

In der nachstehenden Tab. 3 sind noch einige Messungen an der Kaliumbichromatlösung mitgeteilt, deren Konzentration

$c = 0,01698$ war. Zur Beleuchtung diente ebenfalls Tl-Licht, durch den Funken zwischen einer Al-Spitze und Tl-Lösung im Fulgurator erzeugt, wobei nur $\lambda = 535 \mu\mu$ emittiert wurde. Der Okularspalt war bei allen Versuchen 0,95 mm breit; der Eintrittsspalt war 0,60 mm, bei den mit Stern versehenen Werten jedoch 1,70 mm breit.

Tabelle 3.

$\lambda = 535$. Kaliumbichromatlösung.

Schichtdicke:	5,00 cm	0,998 cm	Mittel
Lösung	$\varepsilon = 0,1570$	0,1567	$\varepsilon = 0,1553$
$c = 0,01698$	0,1534*	0,1539*	$\frac{\varepsilon}{c} = A_{0,01698} = 9,14$

§ 11. Fehlerquellen. Um den Einfluß der Einstellungsfehler auf den Wert des Extinktionskoeffizienten zu berechnen, differenzieren wir die Formel (5) p. 997, wobei ε_0 als klein gegen ε vernachlässigt werden kann:

$$(6) \quad d\varepsilon = \frac{2}{d} \log e \left(\frac{d\alpha_1}{\sin 2\alpha_1} - \frac{d\alpha_2}{\sin 2\alpha_2} \right).$$

Differenziert man ferner die Gleichung (1) p. 996, so erhält man:

$$d\left(\frac{J_2}{J_1}\right) = -\frac{2 \sin \alpha_0 d\alpha_0}{\cos^3 \alpha_0};$$

oder es ist der prozentische Fehler

$$(7) \quad -\frac{100 d\left(\frac{J_2}{J_1}\right)}{\left(\frac{J_2}{J_1}\right)} = p = \frac{400 d\alpha_0}{\sin 2\alpha_0}.$$

Solange α_0 nicht nahe an Null oder 90° liegt, solange das Gesichtsfeld also nicht sehr dunkel ist, kann man p , die noch wahrnehmbare prozentische Helligkeitsänderung der Vergleichsfelder, als konstant annehmen — eine Annahme, die bei allen photometrischen (insbesondere auch polarimetrischen) Fehlerrechnungen gemacht wird. Setzen wir aus (7)

$$\frac{d\alpha}{\sin 2\alpha} = \frac{p}{400}$$

n (6) ein und machen die ungünstigste Annahme, daß die Fehler der beiden Einstellungen den Wert von ε in demselben Sinne beeinflussen, so erhalten wir

$$d\varepsilon = \frac{1}{d} \log e \cdot \frac{p}{100}.$$

Der prozentische Fehler von ε ist demnach

$$\frac{100}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d} = \Delta\varepsilon = p \cdot \frac{\log e}{\varepsilon d};$$

oder

$$(8) \quad \Delta\varepsilon = p \cdot \frac{0,43}{\varepsilon d} = p \cdot \frac{0,43}{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}.$$

In dem auf p. 998 mitgeteilten Beispiel ist der mittlere Fehler einer Einstellung $d\alpha = \pm 0,27^\circ$, demnach der prozentische Fehler einer Einstellung nach (7) 3,2 Proc.; der mittlere prozentische Fehler des Resultates bei 12 Einstellungen etwa $p = 1,0$ Proc. Bei den in Tab. 3 zusammengestellten Messungen hatte $\varepsilon d = \log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2$ und demnach $\Delta\varepsilon$ folgende Werte:

Schichtdicke	5 cm	1 cm
$\varepsilon d =$	0,78	0,153
$p = 1; \Delta\varepsilon =$	$\pm 0,56 \%$	$\pm 2,9 \%$

Der große Wert $p = 1$ Proz. dürfte durch die wenn auch geringe, so doch merkliche Unruhe des Gesichtsfeldes verursacht sein. Früher fand der eine von uns den viel kleineren Wert $p = 0,30$ Proc.

Es wurden auch Versuche darüber angestellt, ob der Extinktionskoeffizient sich etwa mit der Mittelstellung des Nicols ändert. Als Mittelstellung bezeichnen wir diejenige Stellung des Analysatornicols, welche gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder bewirkt, wenn die zu untersuchende absorbierende Substanz nicht eingeschaltet ist. Diese Mittelstellung liegt gewöhnlich 38° . Daß sie nicht bei 45° liegt, rührt daher, daß durch die Reflexion an den beiden Flächen des Flintprismas (P in Fig. 1) nur das eine Vergleichsfeld geschwächt wird; die Strahlen

fallen nämlich nahezu unter dem Polarisationswinkel auf die Flächen ein, so daß das reflektierte Licht fast vollständig linear polarisiert ist. Durch Vorschalten einer stärker oder schwächer geschwärzten photographischen Platte vor den einen Spalt kann man der Mittelstellung einen beliebigen Wert erteilen. Tab. 4 gibt die für zwei Lösungen von Dinitro- α -naphtolmonosulfosäure erhaltenen Resultate für die Wellenlänge 508,5 μ . Man bemerkt trotz der bis 83° verlegten Mittelstellung eine vorzügliche Übereinstimmung der einzelnen Werte von ϵ .

Tabelle 4.

Dinitro- α -naphtolmonosulfosäure. Wellenlänge 508,5 μ .

	Art des Versuches	Mittelstellung des Nicols	Wert von ϵ
Schwache Lösung	ohne Platte	38,25°	0,327
" "	schwach	} belichtete Platte	59,50°
" "	stärker		71,43°
" "	sehr stark		77,34°
Stärkere Lösung	ohne Platte	38,27°	0,378
" "	schwach	} belichtete Platte	60,52°
" "	stärker		71,87°
" "	sehr stark		83,47°

Schon p. 997 berührten wir die Frage, ob das von dem einen von uns aufgestellte Prinzip der Beleuchtungsvorrichtung richtig ist oder zu Fehlern Veranlassung geben kann. Untersucht man sehr verdünnte Lösungen in der beschriebenen Weise, dann erscheint die Vorrichtung von vornherein einwandfrei. Denn in diesem Falle ist der geometrische Verlauf der Lichtstrahlen auf einer Seite in der Röhre mit Wasser derselbe wie nach der Vertauschung in der Röhre mit Lösung; der Unterschied der gemessenen Lichtschwächung kann also allein durch Absorption bewirkt sein. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Brechungsexponent der Lösung erheblich von dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels abweicht; dann ist der geometrische Verlauf der Strahlen in beiden Röhren verschieden. Es läßt sich indes leicht zeigen, daß selbst, wenn in der einen Röhre Wasser, in der anderen Luft ist, der veränderte

Strahlengang auf die photometrische Messung ohne Einfluß ist, daß nur die Lichtschwächung durch Absorption und Reflexion gemessen wird. Bezeichnet man mit e die Flächenhelle des am Beleuchtungsspalt S_0 befindlichen Milchglases, mit b und h Breite und Länge des Eintrittsspalt S_1 , mit r die Entfernung des Eintrittsspalt vom Zwillingsprisma, so ist die auf ein Flächenelement df des letzteren fallende Lichtmenge

$$dL = \frac{e \cdot b \cdot h \cdot df}{r^2}.$$

Diese Lichtmenge ist dieselbe, als wenn das Milchglas gleich stark beleuchtet unmittelbar vor dem Eintrittsspalt angebracht wäre und ganz unabhängig davon, ob zwischen Beleuchtungssystem und Eintrittsspalt eine planparallele Schicht mit einem von eins verschiedenen Brechungsindex eingeschaltet ist.

Demnach kann man die Absorption einer Flüssigkeit absolut, nicht nur die Differenz $\epsilon - \epsilon_0$ der Extinktionskoeffizienten von Lösung und Lösungsmittel, mit der Beleuchtungsvorrichtung messen. Um diese Möglichkeit näher zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt. Das 25 cm-Rohr wurde mit destilliertem Wasser gefüllt; die Reflexion wurde durch ein 2 cm-Rohr mit Wasser kompensiert oder durch Rechnung eliminiert (die hindurchgehende Lichtmenge wird durch Reflexion auf 0,909 der einfallenden geschwächt). Nun wurden drei Arten von Versuchen angestellt. Bei den Versuchen I war das Rohr mit Beleuchtungsspalt und Linsensystem ganz entfernt, das System durch eine Milchglasscheibe ersetzt. Bei den Versuchen II war das Milchglas im Beleuchtungsspalt beleuchtet, das Beleuchtungssystem stand so, daß der Beleuchtungsspalt ohne Rohr auf dem Eintrittspalte scharf abgebildet wurde. Die Versuche III wurden mit einem Straßenphotometer¹⁾ angestellt, dabei fiel das Licht einer kleinen Glühlampe einmal durch das Wasserrohr, dann ohne das Wasserrohr auf eine Gipsfläche; Lichtschwächung durch Reflexion, Lichtverstärkung durch Näherung der Lichtquelle sind durch Rechnung eliminiert.

1) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 5. p. 149—156. 1903.

Tabelle 5.

I	II	III
$J'/J = 0,984$	0,902	0,945
0,996	0,921	0,921
0,993	0,925	
0,967	0,915	
	0,900	
Mittel: 0,985	0,913	0,933

Das Spektralphotometer (Versuche I und II) schnitt von dem zur Beleuchtung dienenden weißen Lichte ein Intervall von der mittleren Wellenlänge $538 \mu\mu$ heraus. Die Absorption von Wasser nach den Messungen von Aschkinass, sowie Hüfner und Albrecht vermag nur die Werte I zu erklären. Bei den Versuchen I tritt ein breites Lichtbündel, bei II und III ein engbegrenztes Lichtbündel in die Wasserschicht ein. Daß durch die diffuse Zerstreuung im Wasser — der Tyndallsche Lichtkegel war deutlich sichtbar — die starke Schwächung der engbegrenzten Lichtbündel bewirkt wird, ist eine Vermutung, die viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, indessen noch näherer Bestätigung bedarf.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., September 1903.

(Eingegangen 29. August 1903.)