

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XLI\*).

## Die kritische Auswahl colorimetrischer, spektralphotometrischer und spektrographischer Methoden zur Absorptionsmessung

Von Doz. Dr. G. KORTÜM  
und Dr. M. SEILER

Physikal.-chem. Abteilung des Chemischen  
Instituts der Universität Tübingen

Inhalt: I. Grundsätzliches zur Absorptionsmessung. — II. Grenzen der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. — III. Meßprinzip der verschiedenen Methoden und Reproduzierbarkeit der Einzelmessung. 1. Subjektive Colorimetrie. 2. Objektive Colorimetrie. 3. Subjektive Spektralphotometrie. 4. Objektive Spektralphotometrie. 5. Spektrographie. — IV. Fehlerdiskussion.

### I. Grundsätzliches zur Absorptionsmessung.

Die Anwendung optischer Meßmethoden auf allen Gebieten der chemischen Forschung im weitesten Sinne erstreckt sich grundsätzlich fast stets auf eines der folgenden beiden Probleme:

1. Es handelt sich um Konstitutionsfragen, d. h. um den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, der zwar in den meisten Fällen noch rein empirischer Natur ist, in einzelnen einfacheren Fällen aber auch vom Standpunkt der neuen Quantentheorie aus eine vollständige Deutung erfahren hat. Für den speziellen Fall der Lichtabsorption sei etwa an die aus Banden- und Ramanspektren gewonnene exakte Analyse des gesamten Schwingungsspektrums zwei- und dreiatomiger Moleküle erinnert. Im Gegensatz dazu ist etwa eine quantitative Theorie des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe, d. h. der Elektronenanregungszustände von Molekülen, noch in der ersten Entwicklung begriffen, und bezüglich des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Fluoreszenzvermögen ist man über die Aufstellung gewisser empirischer Regeln bisher nicht hinausgekommen. Trotzdem sind auch empirische Beziehungen dieser Art wertvoll, da z. B. die Zuordnung bestimmter Elektronenbanden zu bestimmten Bindungen oder Gruppen innerhalb eines Moleküls („Chromophoren“) die Konstitutionsaufklärung unbekannter Stoffe in zahlreichen Fällen gefördert hat. Umgekehrt dient deshalb das optische Verhalten einer bestimmten Verbindung zu ihrer Charakterisierung und kann, einmal festgelegt, zur Identifizierung dieses Stoffes in komplizierteren Systemen herangezogen werden.

2. Es handelt sich um Fragen analytischer Natur, d. h. eine der charakteristischen optischen Eigenschaften eines Stoffes wird zu seiner Konzentrationsbestimmung benutzt, wobei vorausgesetzt wird, daß die beobachtete optische Meßgröße eine eindeutige Funktion der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes, im einfachsten Fall ihr direkt proportional ist. Auch für diesen Zweck werden in erster Linie Messungen der Lichtabsorption, und zwar hauptsächlich im sichtbaren Spektralbereich, herangezogen, daneben kommen in besonderen Fällen noch Messungen der Fluoreszenz, der optischen Drehung, des Brechungsindex usw. in Frage. Zu diesen analytischen Aufgaben gehören u. a. auch  $p_H$ -Messungen, kinetische Messungen, Bestimmungen von Gleichgewichten (z. B. Dissoziationskonstanten), die Untersuchung von äußeren Einwirkungen wie Temperatur, Adsorption, Fremdstoffen (Salzeffekte) usw. auf die Absorption, woraus hervorgeht, wie vielseitig gerade optische Methoden in der analytischen Chemie verwendbar sind.

Diesem umfassenden Anwendungsbereich von Lichtabsorptionsmessungen entspricht die große Anzahl der dafür entwickelten Methoden und die noch größere Zahl der für die einzelne Methode konstruierten Apparate. Dem-

gegenüber ist die Frage, welche Methode im einzelnen Fall die allein zweckmäßige ist, nur selten diskutiert worden. Für ihre Beurteilung ist eine Reihe von Faktoren maßgebend, die eine sichere Kenntnis des der Methode zugrunde liegenden Meßprinzips, der allgemeinen und besonderen Fehlerquellen der verschiedenen Methoden und der Reproduzierbarkeit der mit der Methode zu erzielenden Ergebnisse voraussetzen. Darüber hinaus hängt die Verwendbarkeit einer Methode in erster Linie davon ab, ob es sich bei der in Frage stehenden Untersuchung um das eine oder das andere der oben genannten Probleme handelt. So kann z. B. eine Methode, die gestattet, die Konzentration eines absorbierenden Stoffes auf 0,01% genau zu bestimmen, ein um viele Prozente falsches Ergebnis liefern, wenn man sie zur Bestimmung absoluter Extinktionskoeffizienten, d. h. für das zuerst genannte Problem heranzieht. Diese notwendige Unterscheidung zwischen absoluten und relativen Messungen ist deshalb sowohl für die Auswahl der Meßmethode als auch für die erreichbare Genauigkeit der Meßresultate von ausschlaggebender Bedeutung.

Wie zahlreiche Angaben — auch in der neuesten Literatur — zeigen, ist der grundlegende Unterschied zwischen absoluten und relativen Absorptionsmessungen keineswegs immer klar erkannt worden. Die Folge davon ist, daß über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Meßmethoden und die mit ihnen erreichbare Genauigkeit häufig recht unklare Vorstellungen herrschen, die in einer Über- oder Unterschätzung der Verwendungsfähigkeit der einzelnen Methode und vor allem der Fehlermöglichkeiten zum Ausdruck kommen. Darauf beruht es, daß gelegentlich Genauigkeitsangaben gemacht werden, die auf Grund des Meßprinzips der verwendeten Methode überhaupt nicht erreichbar sind, oder daß für die Erreichung einer bestimmten Meßgenauigkeit außerordentlich große experimentelle Hilfsmittel herangezogen werden, während sich mit wesentlich einfacheren Mitteln das gleiche oder sogar mehr hätte erreichen lassen.

### II. Grenzen der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes.

Sämtliche gebräuchlichen Verfahren zur quantitativen Absorptionsmessung beruhen auf dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$\log I_0/I = E = \epsilon \cdot c \cdot d, \quad (1)$$

nach welchem die Extinktion  $E$  der Konzentration  $c$  des absorbierenden Stoffes (in Mol/l) und der Dicke  $d$  der vom Licht durchlaufenen Schicht (in cm) proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor  $\epsilon$  wird als der dekadische Extinktionskoeffizient bezeichnet; er sollte unter konstanten äußeren Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel usw.) nur von der Wellenlänge des Lichtes abhängen.

Bei der Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes ist zunächst zu berücksichtigen, daß es nur ein Grenzwertgesetz für sehr verdünnte Lösungen darstellt, daß sein Geltungsbereich also auch unter idealsten Bedingungen nicht unbegrenzt ist. Wo im einzelnen Fall diese Grenze

\*) XLI: (Methodik u. Anwendungsmöglichkeiten von Elektroneninterferenzmessungen) u. diese Ztschr. 52, 245, 290 [1939].

liegt, hängt von dem untersuchten Stoff und von der untersuchten Absorptionsbande des Stoffes ab. Die begrenzte Gültigkeit des Beerschen Gesetzes hängt damit zusammen, daß nach der Dispersionstheorie des Lichtes nicht  $\epsilon$  selbst, sondern der Ausdruck  $\epsilon \cdot n/(n^2 + 2)^2$  eine von der Konzentration weitgehend unabhängige Konstante darstellt. Da der Brechungsindex  $n$  einer Lösung mit der Konzentration i. allg. ansteigt,  $n/(n^2 + 2)^2$  aber für  $n > 1$  mit wachsendem  $n$  immer abnimmt, muß man erwarten, daß auch  $\epsilon$  mit steigender Konzentration anwächst, damit der Ausdruck  $\epsilon \cdot n/(n^2 + 2)^2$  konstant bleibt. Es hat sich gezeigt<sup>1)</sup>, daß für Konzentrationen  $c < 10^{-2}$  Mol/l die durch die Änderung des Brechungsindex bewirkten Abweichungen von der Konstanz des  $\epsilon$  die bisher erreichte maximale Meßgenauigkeit von 0,01% nur in seltenen Fällen überschreiten dürften. Für genaue Messungen sollte deshalb diese Konzentrationsgrenze nicht überschritten werden, außer wenn Messungen des Brechungsindex bei der gleichen Wellenlänge und im gleichen Konzentrationsbereich zur Verfügung stehen. Umgekehrt können aus geringen Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei Konzentrationen  $c > 10^{-2}$  keine sicheren Schlüsse über bestimmte physikalische oder chemische Vorgänge in der Lösung gezogen werden, wenn nicht die durch die Änderung von  $n$  bedingte Korrektur berücksichtigt ist.

Während Abweichungen vom Beerschen Gesetz infolge seines Charakters als Grenzesetz nur für Präzisionsmessungen eine Rolle spielen, können aus anderen Gründen Abweichungen auftreten, die weit höhere Beträge annehmen und deshalb ganz allgemein für Absorptionsmessungen jeden Genauigkeitsgrades eine beträchtliche Fehlerquelle bilden können. Man unterscheidet dabei zweckmäßig zwischen wahren und scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz.

Eine scheinbare Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes tritt dann auf, wenn die absorbierende Substanz an einem in der Lösung vorhandenen Gleichgewicht (z. B. Dissoziation oder Bildung bzw. Zerfall von Molekülverbindungen) teilnimmt. Umgekehrt kann deshalb aus den Abweichungen vom Beerschen Gesetz die Existenz eines solchen Gleichgewichts festgestellt und in vielen Fällen auch seine Konstante bestimmt werden<sup>2)</sup>. Derartige Gleichgewichte können die Ergebnisse von Absorptionsmessungen außerordentlich fälschen, wenn sich die Spektren der Gleichgewichtsteilnehmer stark unterscheiden, wie es häufig der Fall ist. So ist z. B. bei der Aufnahme der Spektren von schwachen Säuren oder Basen bzw. ihrer Salze zu beachten, daß man die Dissoziation bzw. die Solvolyse genügend weit durch Zusatz von starken Säuren oder Laugen zurückdrängt, was häufig übersehen worden ist. Wie sich leicht abschätzen läßt<sup>3)</sup>, liegen z. B. für die Dissoziationskonstante  $K$  einer schwachen Säure die optimalen Grenzen, innerhalb deren sich das Spektrum der Säure bzw. des Ions in wäßriger Lösung noch in reiner Form erhalten läßt, zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-10}$ . Bei stärkeren Säuren ( $K > 10^{-4}$ ) ist das Spektrum der undissoziierten Säure, bei schwächeren Säuren ( $K < 10^{-10}$ ) das Spektrum des Ions nur bei genügend genauer Kenntnis von  $K$  aus den Messungen zu gewinnen. Dies gilt außerdem nur für günstige Fälle, in denen sich die Spektren von Säure und Ion nicht zu stark unterscheiden. In weniger günstigen Fällen müssen die genannten Grenzen noch weiter eingengt werden.

Außer diesen scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz treten häufig noch wahre Abweichungen auf, die darin bestehen, daß der Zahlenwert des Extinktionskoeffizienten selbst von der Konzentration abhängig wird. Die Tatsache, daß die Absorption eines Stoffes von den äußeren Bedingungen, also z. B. vom Lösungsmittel ab-

hängig ist, bedeutet, daß eine Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen des Lösungsmittels stattfindet, welche die Ladungsverteilung des absorbierenden Moleküls beeinflusst. Wird diese Wechselwirkung gestört, d. h. tritt mit zunehmender Konzentration eine gegenseitige Beeinflussung der absorbierenden Moleküle selbst ein, so kann dadurch Lage, Höhe und Form der Absorptionsbanden verändert werden, und der Extinktionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge wird eine Funktion der Konzentration. In gleicher Weise kann auch der Zusatz nicht-absorbierender Fremdstoffe auf die Absorption wirken, eine Erscheinung, die besonders bei Indikatoren als „Salzeffekt“ bekannt ist, die sich aber keineswegs nur auf Elektrolyte beschränkt<sup>4)</sup>. Bei welcher Konzentration eine meßbare Abweichung vom Beerschen Gesetz auftritt, hängt außer von der Genauigkeit der Meßmethode vom untersuchten Stoff und von der untersuchten Absorptionsbande ab; sie variiert in sehr weiten Grenzen. Man muß dabei berücksichtigen, daß eine Wechselwirkung zwischen Molekülen nicht nur bei unmittelbarer Aneinanderlagerung denkbar ist, sondern daß sie durch elektrostatische oder Resonanz- und Dispersionskräfte auch über größere Abstände hin stattfinden kann. In Abb. 1 sind die Abweichungen der Extinktionskoeffizienten ganz verschiedener Stoffe in Prozentsätzen des Wertes bei sehr kleiner Konzentration (bei der noch keine wechselseitige Störung stattfindet) in Abhängigkeit von  $\log c$  aufgetragen<sup>5)</sup>. Sie sind zum Teil sehr beträchtlich und übersteigen die Fehlergrenze der meisten Meßmethoden. In einzelnen Fällen sind die Abweichungen so groß, daß der Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes auch bei den kleinsten noch meßbaren Konzentrationen noch nicht erreicht ist. Ein Beispiel dafür ist das Kation des Methylenblaus<sup>6)</sup>, dessen Extinktionskoeffizient bei 436 m $\mu$  in den Grenzen  $10^{-5} < c < 10^{-2}$  Mol/l um 88% wächst und auch unterhalb von  $c = 10^{-6}$  noch nicht konstant wird.

Zu den wahren und scheinbaren Abweichungen vom Beerschen Gesetz kommt schließlich noch eine allgemeine Fehlerquelle hinzu, die ebenfalls eine scheinbare Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes vortäuscht. Sie wird durch die apparativ bedingte mangelnde Monochromasie des für Absorptionsmessungen zur Verfügung stehenden Lichtes verursacht und ist erst in den letzten Jahren in ihrer umfassenden Bedeutung erkannt worden<sup>7)</sup>. Für spektral unreines Licht der Zusammensetzung  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  ist der mittlere Extinktionskoeffizient  $\bar{\epsilon}$  durch die verschiedenen  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$  der einzelnen Komponenten des Lichtes und durch das Verhältnis ihrer Intensitäten  $I_1/I_0, I_2/I_0, \dots, I_n/I_0$  gegeben. Beim Durchlaufen der absorbierenden Schicht ändern sich diese Verhältnisse, da die einzelnen Komponenten verschieden stark absorbiert werden, und damit ändert sich auch  $\bar{\epsilon}$ . Der mittlere Extinktionskoeffizient wird also von der Menge des absorbierten Lichtes, d. h. von der Extinktion und somit — bei konstanter Schichtdicke — von der Konzentration der absorbierenden Stoffes abhängig, das Beersche Gesetz verliert also scheinbar seine Gültigkeit. Bezeichnet man mit dem Index 0 die vorwiegend vorhandene Komponente des verwendeten Lichtes, so ergibt sich für die gemessene Extinktion der Ausdruck

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d = E_0 + \log \frac{1 + \sum_{i=1}^n I_i/I_0}{1 + \sum_{i=1}^n I_i/I_0 \cdot 10^{(\epsilon_0 - \epsilon_i) \cdot c \cdot d}} \quad (2)$$

Für  $\epsilon_0 = \epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n$ , d. h. für einen ideal grauen Stoff und ebenso für streng spektralreines Licht wird  $E = E_0$ ,

<sup>1)</sup> G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B. 39, 243 [1936].

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. v. Halban u. G. Kortüm, ebenda Abt. A. 170, 351 [1934].

<sup>3)</sup> Vgl. G. Kortüm, ebenda Abt. B. 42, 46 [1939].

<sup>4)</sup> Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B. 30, 317 [1935].

<sup>5)</sup> Dabei handelt es sich um lichtelektrische Präzisionsmessungen in wäßrigen Lösungen, teils über den Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes, teils über den Einfluß nicht absorbierender Salze.

<sup>6)</sup> Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B. 34, 255 [1936].

<sup>7)</sup> Vgl. A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. 29, 689 [1933]; G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem. Abt. A. 170, 212 [1934]; Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde 56, 336, 357 [1935]; G. Kortüm, diese Ztschr. 50, 193 [1937].

in allen anderen Fällen verliert das Beersche Gesetz scheinbar seine Gültigkeit. Dieser Einfluß spektral unreinen Lichts läßt sich insbes. bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes auf Abweichungen der früher genannten Art vermeiden, wenn man die Prüfung bei konstanter Extinktion, d. h. bei konstantem Produkt  $c \cdot d$  vornimmt.

Wegen der im folgenden darzulegenden wechselnden Bedeutung dieser verschiedenen Fehlerquellen für die beiden eingangs erwähnten Problemgruppen seien die Ursachen für die beschränkte Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nochmals kurz zusammengestellt:

1. Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration.
2. Gleichgewichtsverschiebungen.
3. Wechselwirkung der absorbierenden Moleküle
  - a) untereinander,
  - b) mit Fremdstoffen.
4. Ungenügende Monochromasie des Lichtes.

### III. Meßprinzip der verschiedenen Methoden und Reproduzierbarkeit der Einzelmessung.

Um die Verwendungsfähigkeit der verschiedenen Verfahren zur Absorptionsmessung für die beiden genannten Problemgruppen beurteilen zu können, muß man das Meßprinzip der einzelnen Methode kennen. In erster Linie hat man zwischen colorimetrischen und spektralphotometrischen Verfahren zu unterscheiden, die auf durchaus verschiedenen Meßprinzipien beruhen und deshalb keineswegs miteinander verwechselt oder in bezug auf Genauigkeit, Fehlerquellen und Verwendungszweck von gleichen Gesichtspunkten aus beurteilt werden dürfen. Zur weiteren Charakterisierung einer Meßmethode dient die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung, die einerseits durch den Einstellfehler der eigentlichen Meßvorrichtung, andererseits durch die Empfindlichkeit des Anzeigeorgans (Auge, Photozelle, Galvanometer, photographische Platte usw.) begrenzt ist. Einer besonderen Kritik bedarf schließlich der relative Fehler der Messung, der ein Maß für die Genauigkeit der gewonnenen Werte darstellt und im letzten Abschnitt besprochen werden soll.

#### 1. Subjektive Colorimetrie.

Colorimeter dienen ausschließlich zur Konzentrationsbestimmung, unabhängig davon, welchen Genauigkeitsgrad die Messung erreichen läßt, sie sind also nur für relative Messungen verwendbar. Der Meßvorgang besteht in der Variation der Schichtdicke einer Lösung unbekannter Konzentration, bis sich Farbgleichheit mit einer zweiten Lösung bekannter Konzentration und Schichtdicke ergibt. Da Farbgleichheit gleiche Extinktion bedeutet, ergibt sich nach Gleichung (1)

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2 \text{ oder } c_x = c_1 \cdot \frac{d_1}{d_2} \quad (3)$$

Die Reproduzierbarkeit der Messung ist demnach durch den Einstellfehler der Schichtdicke und durch die Empfindlichkeit des Auges gegeben. Nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz reagiert das Auge im günstigsten Spektralbereich (grün) noch auf einen relativen Helligkeitsunterschied zweier angrenzender Felder von etwa 1%, eine größere Reproduzierbarkeit ist deshalb bei subjektiven Methoden in keinem Fall erreichbar, dagegen kann sie in physiologisch ungünstigen

Gebieten (rot, blau) bis auf 10% und mehr absinken. Beträgt die Ablesegenauigkeit der Schichtdicke z. B.  $\frac{1}{10}$  mm, so dürfen keine Schichtdicken unter 10 mm für die Messung verwendet werden, damit nicht der Einstellfehler den optimalen, durch die Empfindlichkeit des Auges bedingten Fehler überschreitet.

Gleichung (3) setzt voraus, daß der Extinktionskoeffizient in beiden Vergleichslösungen derselbe ist. Dafür gelten die im letzten Abschnitt genannten Bedingungen:

1. Die durch eine Verschiedenheit des Brechungsindex bedingte Variation von  $\epsilon$  mit der Konzentration wird in keinem Fall die Grenze von 1% überschreiten, um so mehr, als größere Konzentrationsverhältnisse als 1:100 praktisch nicht meßbar sind; sie kann deshalb stets unberücksichtigt bleiben und spielt nur für lichtelektrische Präzisionsmessungen gelegentlich eine Rolle.

2. Kann der absorbierende Stoff an Gleichgewichten teilnehmen, so ist darauf zu achten, daß er in beiden zu vergleichenden Lösungen in der gleichen Form vorliegt. Handelt es sich um schwache Elektrolyte, so ist durch Zusatz genügender Mengen starker Säure oder Lauge bzw. durch Pufferung dafür zu sorgen, daß der absorbierende Stoff unabhängig von der Konzentration stets als Ion vorliegt.

3. Auf die Bedingung, daß  $\epsilon$  nicht infolge gegenseitiger Beeinflussung der absorbierenden Moleküle oder infolge Gegenwart verschiedenartiger oder in ungleicher Menge vorhandener Fremdstoffe in den beiden Vergleichslösungen verschieden ist, muß bei colorimetrischen Messungen in erster Linie geachtet werden. In den meisten Fällen dürften zwar bei Konzentrationen unterhalb  $10^{-2}$  Mol/l die Änderungen von  $\epsilon$  noch innerhalb der Fehlergrenze von 1% liegen (vgl. Abb. 1), es können aber, wie z. B. beim Methylenblau oder Eosin, auch in viel verdünnten Lösungen schon Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten, die diese Fehlergrenze beträchtlich überschreiten. Bei der optischen Konzentrationsbestimmung noch nicht untersuchter Stoffe

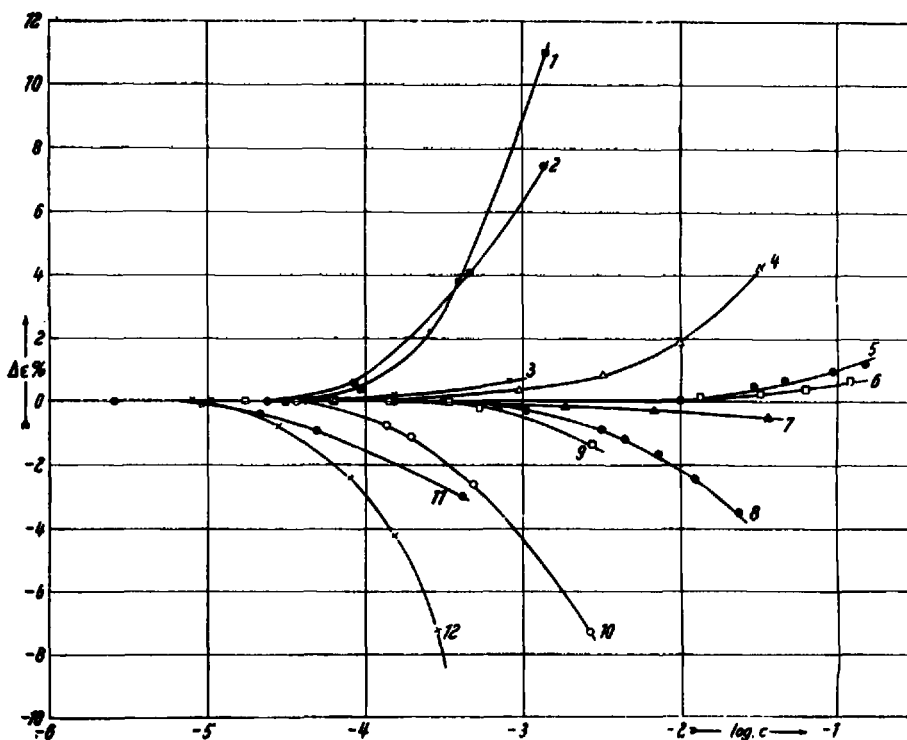


Abb. 1.

1. Eosin-Natrium in Wasser; 366 m $\mu$ .
2. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Wasser; 366 m $\mu$ .
3. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in Wasser; 313 m $\mu$ .
4. Eosin-Natrium in KJ-Lösung; 546 m $\mu$ .
5. 2,4-Dinitrophenolat in KCl-Lösung; 436 m $\mu$ .
6. KNO<sub>3</sub> in Wasser; 366 m $\mu$ .
7. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Wasser; 436 m $\mu$ .
8. 2,4-Dinitrophenolat in La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung; 436 m $\mu$ .
9. Azorubin S in Wasser; 366 m $\mu$ .
10. Methylenblau in Wasser; 366 m $\mu$ .
11. Kongorot in Wasser; 366 m $\mu$ .
12. Eosin in Wasser; 366 m $\mu$ .

ist deshalb die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes stets gesondert nachzuprüfen und gegebenenfalls eine Eichkurve aufzustellen. Nichtabsorbierende Fremdstoffe müssen in beiden Vergleichslösungen in möglichst ähnlicher Konzentration vorhanden sein bzw. es muß ihr Einfluß auf  $\epsilon$  ebenfalls vorher geprüft werden.

4. Der große Vorteil aller colorimetrischen Methoden ist ihre Unabhängigkeit von der Spektralreinheit des verwendeten Lichtes. Da, wie oben erwähnt, der mittlere Extinktionskoeffizient für Licht mehrerer Wellenlängen nur von der Gesamtextinktion abhängt, bei colorimetrischen Messungen aber stets auf gleiche Extinktion beider Lösungen eingestellt wird, ist das Meßresultat von der Zusammensetzung des Lichtes unabhängig, es kann sogar weißes Licht zur Messung benutzt werden. Dies sichert den colorimetrischen Verfahren vor den moderneren spektralphotometrischen einen so großen Vorsprung, daß sie für die optische Konzentrationsbestimmung immer vorzuziehen sind, wenn Herstellung und Haltbarkeit der Bezugslösungen es irgend ermöglichen. Die Verwendung von Farbfiltern dient lediglich zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Methode, die um so größer ist, je größere Intensitätsunterschiede bei einer kleinen Verschiebung der Schichtdicke auftreten, je stärker also das Licht von der Lösung absorbiert wird. Aus diesem Grund sollte der Schwerpunkt des Lichtfilters nach Möglichkeit mit dem Absorptionsmaximum des untersuchten Stoffes zusammenfallen.

Es liegt auf der Hand, daß der Vorteil der Unabhängigkeit von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes sofort verlorengeht, wenn als Bezugslösung nicht eine Lösung des gleichen Stoffes, sondern eine ähnliche Farblösung verwendet wird. Je größer die Unterschiede in den Absorptionskurven der beiden Stoffe sind, um so schwieriger wird es, auf gleiche Extinktion der beiden Lösungen einzustellen, was sich gewöhnlich durch den verschiedenen Farbton der beiden Hälften des Gesichtsfeldes bemerkbar macht. Diese Fehlerquelle läßt sich durch die Verwendung enger Spektralfilter verringern, aber niemals vollständig ausschalten. Das gleiche gilt auch für die Verwendung sog. Graulösungen als Ersatz für die aus dem gleichen absorbierenden Stoff hergestellte Vergleichslösung.

## 2. Objektive Colorimetrie.

Das wesentliche Merkmal des Meßprinzips colorimetrischer Methoden ist die Einstellung auf gleiche Extinktion zweier Lösungen und die dadurch bedingte Unabhängigkeit des Resultats von der Spektralreinheit des verwendeten Lichtes. Objektive Colorimeter unterscheiden sich von einem subjektiven nur darin, daß die Registrierung der Extinktionsgleichheit nicht mehr durch das Auge, sondern durch ein objektives Meßverfahren vorgenommen wird, also etwa durch Photozelle und Galvanometer oder Elektrometer. Es ist zu bedauern, daß Apparate dieser Art, obwohl sie Einfachheit der Handhabung mit einer sehr großen Sicherheit, Voraussetzungslosigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßresultate verbinden, bisher nur in ganz wenigen Fällen beschrieben<sup>9)</sup> und in keinem Fall im Handel zu haben sind. Eine genügend große Einstellgenauigkeit der Schichtdicke vorausgesetzt, hängt die Reproduzierbarkeit der Messung im wesentlichen von den Eigenschaften der Photozelle ab, da wegen der Unabhängigkeit der Methode von der Reinheit des Lichtes stets genügend große Lichtintensität zur Verfügung steht und die Empfindlichkeit von Galvanometern und Elektrometern über die Erfordernisse der Registrierung von Photoströmen dieser Größe gewöhnlich hinausreicht. Der Vorteil der lichtelektrischen Zelle gegenüber dem Auge besteht darin, daß sie nicht auf relative Intensitätsunterschiede  $dI/I$ ,

sondern auf absolute Intensitätsänderungen  $dI$  reagiert, daß also die Empfindlichkeit durch Erhöhung der Lichtintensität fast beliebig gesteigert werden kann. Die Grenze der Reproduzierbarkeit wird in diesem Fall durch andere Eigenschaften der Zellen bedingt, die mit Ermüdungs- und Trägheitserscheinungen der lichtempfindlichen Schicht, Temperaturabhängigkeit des Photostromes, wechselnder Oberflächenempfindlichkeit und ähnlichen Effekten zusammenhängen<sup>10)</sup>. Bei Verwendung von Sperrschichtzellen läßt sich so die Reproduzierbarkeit auf etwa 0,1%, von Alkalizellen sogar noch etwas weiter treiben, u. zw. innerhalb eines großen (auch ultravioletten) Spektralbereichs, während bei subjektiven Colorimetern die Grenze der Reproduzierbarkeit von 1% nur im Grün und Gelb wirklich erreicht wird.

## 3. Subjektive Spektralphotometrie.

Spektralphotometer unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von Colorimetern, daß nicht auf gleiche Extinktion zweier Lösungen eingestellt wird, sondern daß die Vergleichslösung durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächungseinrichtung ersetzt ist, so daß die Messung der Extinktion selbst ermöglicht ist. Zur meßbaren Lichtschwächung dienen: Veränderung des Abstandes der Lichtquelle, rotierende Sektoren, Polarisationsprismen, verstellbare Blenden, Netze und Graukeile bzw. Graulösungen. Die ersten drei stellen absolute Schwächungseinrichtungen dar, die übrigen müssen dagegen vorher mit einer der ersten geeicht werden.

Als wesentlicher Vorteil spektralphotometrischer Methoden gegenüber den colorimetrischen gilt ihre gleichzeitige Verwendungsmöglichkeit für Konzentrationsbestimmungen und für die Ermittlung von Absorptionskurven, d. h. also für relative und absolute Messungen. Um die Leistungsfähigkeit eines Spektralphotometers beurteilen zu können, muß man berücksichtigen, daß bei spektraler Zerlegung des Lichtes eine für subjektive Messungen genügende Intensität nur dann erreichbar ist, wenn diese Zerlegung nicht zu weit getrieben wird. Das bedingt die Verwendung von Filtern oder bei Monochromatoren relativ großer Spaltbreiten, so daß man bei diesen Apparaten stets mit Licht eines mehr oder minder weiten Wellenlängenbereichs arbeiten muß. Man erhält deshalb bei absoluten Messungen mittlere  $\epsilon$ -Werte, die von den wahren Werten um so mehr abweichen werden, je unvollkommener die Monochromasie des Lichtes ist, und die außerdem von der Größe der gemessenen Extinktion abhängen (vgl. S. 688). Daraus ergibt sich, daß ganz allgemein spektralphotometrische Verfahren für die Untersuchung von Konstitutionsfragen wenig geeignet sind und höchstens für orientierende Messungen herangezogen werden sollten. Dies gilt, wie später gezeigt wird, auch für die objektive Spektralphotometrie.

Verwendet man Spektralphotometer für analytische Zwecke, so setzt die Berechnung von  $c$  aus der gemessenen Extinktion nach Gl. (1) ebenso wie bei colorimetrischen Methoden die Konstanz des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  voraus. Diese Konstanz unterliegt aber genau den gleichen Einschränkungen, die durch wahre oder scheinbare Abweichungen vom Beerschen Gesetz hervorgerufen werden können, sie muß deshalb ebenfalls in jedem einzelnen Fall erst nachgeprüft werden. Außerdem kommen aber noch die durch das spektral unreine Licht verursachten Änderungen von  $\epsilon$  als weitere Fehlerquelle hinzu, die noch deswegen besonders gefährlich sind, weil sie nicht nur vom untersuchten Stoff, sondern auch von der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle (z. B. Belastung der Lampe), dem verwendeten Filter bzw. der Spaltbreite des Monochromators, dem Strahlengang usw. abhängen. Es ist deshalb unerläßlich, für jeden zu bestimmenden Stoff

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. A. Goudmit u. W. H. Swannerson, J. Biol. Chemistry 111, 421 [1935].

<sup>10)</sup> Vgl. G. Kortüm, diese Ztschr. 50, 193 [1937].

zunächst die Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration zu messen und alle Messungen auf die daraus gewonnene Eichkurve zu beziehen. Aus den zuletzt angegebenen Gründen bedarf diese Eichkurve außerdem einer häufigen Nachprüfung. Spektralphotometrische Methoden besitzen deshalb gegenüber den colorimetrischen nicht nur keine Vorteile, sondern sogar prinzipielle Nachteile, was nur selten erkannt worden ist<sup>10)</sup>. Ein — mit dem Meßprinzip nicht in Zusammenhang stehender — Vorteil des Spektralphotometers besteht lediglich dann, wenn die für die colorimetrische Messung notwendige Vergleichslösung des zu untersuchenden Stoffes schwierig herzustellen oder wenig haltbar ist.

Was die Reproduzierbarkeit der Messung betrifft, so gelten dafür ähnliche Gesichtspunkte wie bei colorimetrischen Methoden; sie dürfte in den meisten Fällen ebenfalls durch das *Weber-Fechnersche Gesetz* gegeben sein, also den Wert von 1% nur im physiologisch günstigsten Spektralbereich erreichen. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Ablesefehler der Lichtschwächungseinrichtung diesen Betrag nicht überschreitet, was allgemein dann der Fall ist, wenn zu kleine oder zu große Extinktionen gemessen werden (vgl. S. 692).

#### 4. Objektive Spektralphotometrie.

Objektive Methoden bedeuten auch bei der Spektralphotometrie Ersatz des Auges durch objektive Anzeigeinstrumente, im wesentlichen durch Photozellen. Das Meßprinzip lichtelektrischer Spektralphotometer weicht von dem subjektiven Verfahren nicht ab: Es wird die Extinktion einer Lösung gemessen und daraus, je nachdem  $\varepsilon$  oder  $c$  bekannt ist, die andere der beiden Variablen berechnet. Je nach der Art der Extinktionsmessung unterscheidet man zwei Verfahren: 1. Bei Ausschlags- und Kompensationsmethoden wird die Lichtintensität  $I_0$  bzw.  $I$  nacheinander in Form des von der Photozelle gelieferten Stromes direkt gemessen. 2. Bei Substitutionsmethoden wird  $E$  ebenso wie bei subjektiven Methoden durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächung bestimmt, die an Stelle der Lösung in den Strahlengang eingeschaltet wird. Das zweite Verfahren stellt als reine Nullmethode wesentlich geringere Anforderungen an die Eigenschaften der Photozellen und liefert deshalb bei weitem bessere und genauere Ergebnisse, ist dafür aber auch umständlicher und erfordert mehr Erfahrung<sup>11)</sup>.

Die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der Photozelle im Vergleich zum Auge ließe es möglich erscheinen, für die Messung wesentlich besser gereinigtes Licht zu verwenden, so daß die objektiven spektralphotometrischen Methoden sich auch für absolute Messungen mit Vorteil verwenden lassen sollten. Praktisch hat sich gezeigt<sup>12)</sup>, daß auch unter günstigsten Bedingungen (Verwendung von Lichtquellen mit Linienspektren, Reinigung mit Vorfilter und Monochromator bzw. Doppelmonochromator) die erreichbare Monochromasie des Lichtes nicht genügt, Absolutwerte von Extinktionskoeffizienten genauer als auf etwa 1% zu bestimmen, obwohl die Reproduzierbarkeit der Messung etwa zwei Zehnerpotenzen weitergetrieben werden kann. Man erhält auch in diesen Fällen eine Abhängigkeit der  $\varepsilon$ -Werte von der Größe der gemessenen Extinktion, die sich eindeutig als Einfluß mangelnder Spektralreinheit des Lichtes nachweisen läßt<sup>13)</sup>. Daraus ergibt sich die Berechtigung der oben gemachten Aussage, daß spektralphotometrische Methoden ganz allgemein für absolute Messungen als wenig geeignet bezeichnet werden müssen.

Die durch die mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingte Inkonzanz der  $\varepsilon$ -Werte macht natürlich auch für relative Messungen die gleichen Vorsichtsmaßnahmen notwendig wie bei den subjektiven Verfahren. Im Hinblick auf die hohe Empfindlichkeit lichtelektrischer Methoden sollten deshalb auch die Eichkurven mit entsprechend großer Genauigkeit festgelegt werden können. Dies hat sich aber in der Praxis als unmöglich erwiesen, weil der Extinktionskoeffizient nicht nur von der Extinktion, sondern auch von äußeren, nicht immer kontrollierbaren Bedingungen abhängt, die im wesentlichen mit den spektralen, lokalen und auch zeitlichen Empfindlichkeitsänderungen lichtelektrischer Zellen zusammenhängen. Will man daher die hohe Empfindlichkeit lichtelektrischer Methoden ausnutzen, so muß man diese Einflüsse ausschalten, was nur dadurch möglich ist, daß man jedesmal zwei Lösungen bekannter und unbekannter Konzentration miteinander vergleicht. Je ähnlicher dabei die Extinktionen beider Lösungen sind, um so kleiner werden die durch Streulicht bedingten Fehler, um bei gleicher Extinktion vollkommen wegzufallen. Dieser Fall würde dann einer colorimetrischen Messung entsprechen, weshalb man diese Art der Messung (Eingabelung der unbekannten zwischen bekannte Konzentrationen) gelegentlich auch als „Feincolorimetrie“ bezeichnet hat.

Daß dieses kompliziertere Verfahren sich gegenüber den prinzipiell einfacheren objektiven colorimetrischen Methoden durchgesetzt hat, beruht darauf, daß sich erfahrungsgemäß eine höhere Reproduzierbarkeit der Messung erzielen läßt. Dies liegt daran, daß man mit völlig unveränderlichem Strahlengang (keine Änderung der Schichtdicke) und auch sonst unter konstanteren Bedingungen (Temperatur) arbeiten kann, was besonders bei Benutzung von Alkalizellen für die Erreichung höchster Reproduzierbarkeit von Wichtigkeit ist<sup>14)</sup>. Letztere ist, wie schon erwähnt, letzten Endes nicht durch die Empfindlichkeit der Zellen oder Anzeigergeräte, sondern durch die Inkonzanz des Photostromes, durch Temperaturschwankungen und ähnliches begrenzt; sie beträgt unter optimalen Bedingungen etwa 0,01% der gemessenen Extinktion, was von keinem anderen Verfahren der Absorptionsmessung erreicht wird.

#### 5. Spektrographie.

Spektrographische Methoden sind eigentlich ein Spezialfall der objektiven Spektralphotometrie, da sie ebenfalls auf eine Extinktionsmessung mit Hilfe meßbar veränderlicher Lichtschwächungen hinauslaufen. Bei den allgemein gebräuchlichen Verfahren der „Vergleichsspektren“ besteht der eigentliche Meßvorgang in der Ermittlung der Wellenlänge, bei welcher Lösung und Lichtschwächung die gleiche Extinktion und damit die gleiche Schwärzung  $S$  der photographischen Platte aufweisen. Da die Reproduzierbarkeit einer unter völlig gleichen Bedingungen auf benachbarten Plattenstellen hervorgerufenen Schwärzung einer Differenz  $\Delta S$  von 0,01—0,02 entspricht, so beträgt auch die Reproduzierbarkeit der Extinktionsmessung im günstigsten Gebiet der Schwärzungskurve ( $S \approx 1$ ) etwa 1%, ist also von der gleichen Größenordnung wie bei subjektiven Messungen.

Unter der Voraussetzung, daß die unter 1—3 genannten Gründe für Abweichungen vom *Beerschen Gesetz* vernachlässigt werden können, hängt die Brauchbarkeit der Methode für absolute Messungen wieder allein von der spektralen Reinheit des Lichtes ab. Diese ist nun bei Spektrographen genügender Dispersion und bei Verwendung eines genügend engen Spaltes optimal, so daß spektrographische Methoden die bestgeeigneten sind, um absolute Extinktionskoeffizienten und damit ganze Absorptionsspektren zu ermitteln. Spaltbreiten von wenigen hundertstel oder tausendstel Milli-

<sup>10)</sup> Die häufig für spektralphotometrische Methoden verwendete Bezeichnung „Absolutcolorimetrie“ ist in doppelter Beziehung unzutreffend, denn es handelt sich bei diesen Verfahren weder um colorimetrische noch um absolute Messungen.

<sup>11)</sup> Bez. Einzelheiten vgl. G. Kortüm, diese Ztschr. 50, 193 [1937].

<sup>12)</sup> G. Kortüm u. H. v. Halbau, Z. physik. Chem. Abt. A. 170, 212 [1934].



metern sind — im Gegensatz zu spektralphotometrischen Methoden — deswegen verwendbar, weil die Platte auch sehr geringe Lichtintensitäten zeitlich summieren kann. Durch genügend feine Abstufung der Schichtdicken und geeignete Wahl der Extinktion der Lichtschwächung lassen sich ferner die Stellen gleicher Schwärzung beliebig dicht über das ganze Spektrum verteilen, so daß für die Aufnahme von Absorptionskurven — auch im sichtbaren Spektralgebiet — photographische Methoden grundsätzlich allen anderen vorzuziehen sind. Für Konzentrationsbestimmungen, die wegen der Eigenschaften der photographischen Platte ohnehin nicht reproduzierbarer als höchstens 1% sind, bieten dagegen die colorimetrischen und spektralphotometrischen Methoden wesentliche Vorteile.

Für die Reproduzierbarkeit der Messung ist außer den Eigenschaften der Platten auch noch die Genauigkeit von Bedeutung, mit der Stellen gleicher Schwärzung aufgefunden werden können. Da die Schwärzungsdifferenz, die vom Auge unter optimalen Bedingungen in angrenzenden Feldern der Platte noch beobachtet werden kann, von derselben Größenordnung ist wie der Plattenfehler (0,01), wird die Reproduzierbarkeit der photographischen Extinktionsmessung durch die visuelle Schwärzungsmessung prinzipiell nicht verringert. Praktisch zeigt sich jedoch infolge der raschen Ermüdung des Auges eine beträchtliche Verschlechterung der Meßergebnisse, so daß objektive (licht- oder thermoelektrische) Methoden zur Schwärzungsmessung bzw. zur Auffindung der Stellen gleicher Schwärzung bei weitem vorzuziehen sind. Die Genauigkeit, mit der diese Stellen aufgefunden werden können, hängt außerdem noch von der Steilheit der gemessenen Absorptionskurve und den dadurch bedingten Kontrasten in den Schwärzungen des Doppelspektrums ab. Daher kommt es, daß die Fehlergrenze  $\Delta\lambda$  im Maximum oder Minimum einer Bande größer ist als in den ansteigenden Ästen<sup>13)</sup>.

Die verschiedenen zur spektrographischen Absorptionsmessung entwickelten Verfahren unterscheiden sich teils durch die Art der verwendeten Lichtschwächung, teils durch Verwendung bzw. Vermeidung einer Lichtteilung, teils durch die Möglichkeit, bestimmte Lichtquellen (Wasserstofflampe) und bestimmte Absorptionscuvetten (Baly-Rohre) verwenden zu können, ohne jedoch — bei sorgfältiger Einhaltung der notwendigen Meßbedingungen — wesentliche Unterschiede in der Reproduzierbarkeit zu zeigen<sup>14)</sup>. Letztere beträgt 1—2%, was nach dem Gesagten das Optimum des Erreichbaren darstellt.

#### IV. Fehlerdiskussion.

Wie die Besprechung der einzelnen Methoden gezeigt hat, ist für die Beurteilung ihrer Verwendungsfähigkeit in erster Linie zwischen der Reproduzierbarkeit der Einzelmessung und der Genauigkeit des Meßergebnisses zu unterscheiden. Gerade die Verwechslung dieser Begriffe hat häufig zu einer falschen Einschätzung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden geführt, was etwa in der Behauptung zum Ausdruck kommt, „eine Absorptionskurve erhebe besonderen Anspruch auf Genauigkeit, weil sie mittels lichtelektrischer Messungen gewonnen bzw. kontrolliert sei“. Eine Gleichsetzung dieser Begriffe ist nur bei relativen Messungen möglich, bei denen der gewonnene Wert sich auf einen zweiten, bereits bekannten bezieht, d. h. bei allen Konzentrationsbestimmungen. Die Genauigkeit, d. h. Richtigkeit absoluter  $\epsilon$ -Werte ist jedoch keineswegs durch die Reproduzierbarkeit der Messung allein bestimmt, sondern kann um Zehnerpotenzen geringer sein.

Die Reproduzierbarkeit der Messung hängt einerseits vom Einstell- bzw. Ablesefehler der eigentlichen Meßvorrichtung (Schichtdicke, Blende, Teilkreis usw.), andererseits von der Empfindlichkeit des Anzeigeorgans (Auge, Photozelle, Galvanometer, Platte usw.) für kleine Änderungen der Lichtintensität ab. Bei jeder einzelnen Methode muß man sich darüber klar sein, durch welchen Faktor die Reproduzierbarkeit begrenzt wird und welche Bedingungen man einhalten muß, damit sie ihren Maximalwert annimmt. Bei visuellen Methoden wird die Reproduzierbarkeit fast immer durch den kleinsten relativen Intensitätsunterschied  $dI/I$  von etwa 1% gegeben sein, auf den das Auge eben noch anspricht, da die Einstellgenauigkeit der Meßvorrichtung ohne besondere Schwierigkeiten auch auf kleinere Werte gebracht werden kann. Dasselbe gilt mutatis mutandis für photographische Methoden. Bei lichtelektrischen Methoden wird umgekehrt — sofern nicht die Eigenschaften der Zellen selbst den Ausschlag geben — häufig der Einstellfehler der Meßvorrichtung, bei Ausschlagmethoden z. B. die Empfindlichkeit des Galvanometers, die Reproduzierbarkeit begrenzen, da die Empfindlichkeit der Photozelle durch Erhöhung der Lichtintensität fast unbegrenzt gesteigert werden kann.

Durch die Reproduzierbarkeit der Messung ist in jedem einzelnen Fall der relative Fehler des Meßergebnisses bestimmt. Da erstere bei subjektiven Methoden nach dem *Weber-Fechnerschen* Gesetz durch das Verhältnis  $dI/I = 0,01$  gegeben ist, erhält man den zugehörigen relativen Fehler der gemessenen Extinktion  $dE/E$  bzw. der zu bestimmenden Konzentration  $dc/c$  durch Differentiation des *Beerschen* Gesetzes:

$$dE/dI = -0,4343/I \text{ oder } dE = -0,4343 \cdot dI/I \quad (4)$$

$$dE/E = dc/c = -0,4343/E \cdot dI/I$$

Bei gegebenem  $dI/I$  wird also der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung um so kleiner, je größer die Extinktion der Lösung ist. Daß man ihn nicht beliebig klein machen kann, liegt daran, daß bei sehr großen Extinktionen bzw. sehr kleinen Lichtintensitäten das *Weber-Fechnersche* Gesetz seine Gültigkeit verliert. Die besten Ergebnisse erhält man bei Extinktionen von etwa 1, was einem relativen Konzentrationsfehler von etwa 0,005 (0,5%) entspricht, wenn man  $dI/I$  gleich 0,01 setzt, was jedoch, wie gesagt, nur unter günstigsten Verhältnissen möglich ist.

Bei objektiven Methoden ist die Reproduzierbarkeit nicht durch das Intensitätsverhältnis  $dI/I$ , sondern durch die absoluten Intensitätsunterschiede  $dI$  selbst gegeben, auf welche die Zelle noch reagiert, vorausgesetzt, daß die Einstellgenauigkeit der Meßvorrichtung nicht geringer ist. Für den relativen Fehler der Konzentrationsbestimmung ergibt sich dann (da  $I = I_0/10^E$ ):

$$dc/c = \frac{-0,4343 \cdot 10^E}{I_0 \cdot E} \cdot dI \quad (5)$$

Man sieht sofort, daß der relative Konzentrationsfehler nicht mehr umgekehrt proportional mit  $E$  abnimmt, sondern durch ein Minimum gehen muß, da der Ausdruck  $10^E/E$  sowohl für sehr große als auch für sehr kleine Werte von  $E$  anwächst. Für dieses Minimum ist  $d(10^E/E)/dE = 0$ , woraus sich berechnet  $E = 0,4343$ . Bei dieser Extinktion ist deshalb der Konzentrationsfehler am kleinsten. Seine absolute Größe hängt außerdem von  $I_0$  und  $dI$  ab; sie wird um so geringer, je höher die Lichtintensität  $I_0$  und je größer die Empfindlichkeit der Zelle, d. h. je kleiner  $dI$  ist. Setzt man den minimalen Konzentrationsfehler bei  $E = 0,4343$  gleich 1, so wird die Abhängigkeit des relativen Fehlers  $dc/c$  von  $E$  durch Abb. 2 wiedergegeben. Man sieht, daß der Fehler innerhalb des Bereiches  $0,2 < E < 0,8$  verhältnismäßig klein ist und erst außerhalb dieser Grenzen rasch anwächst. Diese Feststellung ist deshalb besonders

<sup>13)</sup> Vgl. dazu *M. Pestemer u. G. Schmidt*, Mh. Chem. 60, 399 [1936].

<sup>14)</sup> Vgl. *G. Scheibe, F. May u. H. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1331 [1924]; *F. Twyman u. G. Lohian*, Proc. phys. Soc. 45, 648 [1933]; *H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Seigerl*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 [1938]; *M. Pestemer u. G. Schmidt*, Mh. Chem. 60, 399 [1936].

wichtig, weil kleine Extinktionen sich mittels visueller Methoden nicht mit genügender Genauigkeit messen lassen, woraus die Überlegenheit objektiver Methoden zur Genüge erhellt.

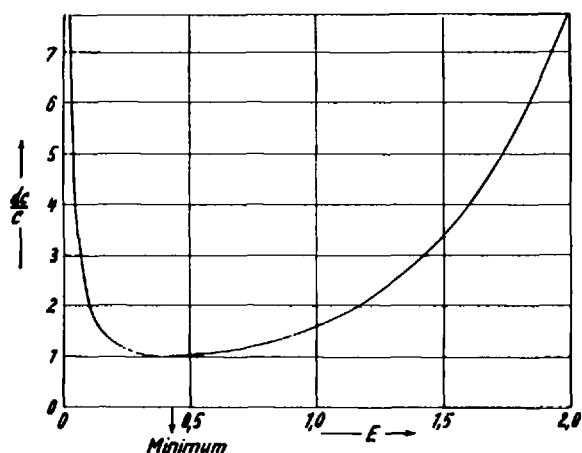


Abb. 2.  
Abhängigkeit  
des relativen  
Fehlers  
von der  
Extinktion.

Die Berechnung des relativen Konzentrationsfehlers nach Gl. (4) und (5) setzt natürlich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraus. Ist diese nicht vorhanden, so muß die Abhängigkeit des Fehlers von der Extinktion empirisch ermittelt werden, wie ja auch die Konzentrationsbestimmung selbst auf der Aufstellung einer empirischen Eichkurve beruht.

In vielen Fällen wird der relative Fehler bei objektiven Methoden nicht durch die Empfindlichkeit der Zelle, sondern durch die Ablesegenauigkeit des Meßinstruments gegeben sein. Dies gilt vor allem für die käuflichen Spektralphotometer mit Sperrschichtzellen, die gewöhnlich nach der Ausschlagmethode arbeiten und bei denen die Meßgenauigkeit durch die Skalenablesung des als Meßinstrument verwendeten Milliampereometers begrenzt ist. Für den relativen Fehler der Extinktionsmessung infolge des Ablesefehlers  $dI_0$  bzw.  $dI$  bei den nacheinander folgenden Messungen von  $I_0$  bzw.  $I$  ergibt sich nach dem Gaußschen Fehlergesetz der Ausdruck<sup>14)</sup>:

$$dE/E = dc/c = dI_0/I_0 \cdot 0,4343 \sqrt{1 + 10^{2E} \cdot (dI/dI_0)^2} \quad (6)$$

Setzt man den Ausdruck  $0,4343 \cdot \sqrt{1 + 10^{2E} \cdot (dI/dI_0)^2} = x$ ,

so erhält man wieder den kleinsten relativen Fehler  $dE/E$ , wenn  $x$  sein Minimum hat, wenn also  $dx/dE = 0$ . Daraus berechnet sich  $E = 0,4343 + 0,4343/10^{2E} \cdot (dI/dI_0)^2$ . Die

<sup>14)</sup> Vgl. Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde 55, 896, 357 [1935].

Lage des minimalen relativen Fehlers hängt also noch von dem Verhältnis der absoluten Fehler  $dI_0/dI$  ab. Ist die Skala des Meßinstruments linear, so ist  $dI_0 = dI$  und  $dI_0/dI = 1$ , für  $E$  ergibt sich dann der Wert 0,481. Für diesen Wert ist wieder der relative Fehler der Messung am kleinsten, während seine absolute Größe nach Gl. (6) noch vom relativen Ablesefehler  $dI_0/I_0$  abhängt, der je nach dem benutzten Meßinstrument gewöhnlich zwischen einigen Promille bis etwa 1% schwankt. Der nach (6) berechnete relative Fehler in Abhängigkeit von  $E$  ergibt eine Kurve, die derjenigen in Abb. 2 außerordentlich ähnlich ist, d. h. der Fehler wird ebenfalls in einem ziemlich großen Bereich ( $0,2 < E < 0,8$ ) nur etwa doppelt so groß wie der minimale Fehler und wächst erst außerhalb dieses Bereichs rasch an. Dagegen läßt sich der relative Fehler bei Benutzung der gewöhnlichen Zeigerinstrumente, deren Ablesegenauigkeit  $dI_0/I_0$  etwa 0,2% des Maximalwertes der Skala beträgt, nicht unter den Wert von etwa 0,5% drücken, d. h. man erreicht etwa die gleiche Genauigkeit wie mit subjektiven Methoden unter günstigsten Meßbedingungen. Dabei gelten diese Berechnungen nur dann, wenn nicht durch Inkonzanz der Lichtquelle oder Empfindlichkeitsschwankungen der Zelle oder Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom<sup>15)</sup> zusätzliche und nicht immer kontrollierbare Fehlerquellen auftreten.

Wie schon erwähnt, erhält man wesentlich genauere Ergebnisse mit Hilfe von Nullmethoden, insbes. unter Verwendung von Alkalizellen, die den Sperrschichtzellen in bezug auf Konstanz wesentlich überlegen sind. In solchen Fällen läßt sich die Empfindlichkeit von Zellen und Nullinstrument (Elektrometer) leicht so weit erhöhen, daß der relative Fehler der Extinktionsmessung durch die Einstellgenauigkeit der Meßvorrichtung, etwa des Teilkreises eines rotierenden Sektors oder eines Analysatorprismas, begrenzt sein kann. Die Extinktionsabhängigkeit des relativen Fehlers verläuft analog wie nach Gl. (5), letzterer hat ebenfalls bei  $E = 0,4343$  sein Minimum<sup>14)</sup>. Bei einer Ablesegenauigkeit von 0,002% des Sektorausschnitts<sup>16)</sup> oder von 10'' der Analysatorkreisteilung beträgt der relative Fehler  $dE/E$  in dem Bereich  $0,2 < E < 0,8$  weniger als 0,01%, was die maximale bisher erreichte Meßgenauigkeit bei optischen Konzentrationsbestimmungen darstellt. Eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit — etwa durch eine noch verfeinerte Einstellgenauigkeit der Lichtschwächungsvorrichtung — dürfte, wie schon erwähnt, an der Inkonzanz der Photozellen und ähnlichen nicht kontrollierbaren Faktoren scheitern. (Eingr. 24. April 1939) [A. 35.]

<sup>15)</sup> H. Kottum, ebenda 54, 373 [1934].

## ZUSCHRIFTEN

### Über organische Fluorverbindungen.

Von Dr. Scherer.

#### Berichtigung

Bei der Fußnote 5 auf S. 457 ist zu berichtigen, daß das Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen durch thermische Zersetzung der Diazoniumborfluoride eine Methode von Balz und Schiemann ist.

### Über eine Erweiterung der Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Von Dr. W. Prahl.

#### Berichtigung

In obiger Arbeit ist auf Seite 481 in der linken Spalte, 10. Zeile von oben, das Wort „Temperaturen“ durch „Konzentration“ zu ersetzen.

Der zu dem lg 0,33990—1 gehörende Numerus ist nicht, wie verschiedentlich auf der linken Spalte der Seite 482 angegeben, 0,21375, sondern 0,2187. Die erste der zur Berechnung des Molekulargewichts zu verwendenden Formeln lautet also richtig:

$$1. \quad K_m = 0,2187 \text{ We (lg } 0,2187 = 0,33990-1)$$

Da alle Berechnungen in dieser Arbeit mit dem Logarithmus ausgeführt sind, wird das Ergebnis der Berechnungen durch diese Berichtigung nicht geändert.

## NEUE BÜCHER

**Absolutcolorimetrie.** Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 14 Abb. Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1939. Preis geb. RM. 10,80.

Im ersten Teil des vorliegenden Buches gibt der Verfasser eine eingehende Darstellung des von ihm als „Absolutcolorimetrie“ bezeichneten Verfahrens, das sich dadurch auszeichnet, daß die bei colorimetrischen Messungen sonst notwendige Vergleichslösung durch eine für alle Stoffe zu verwendende „Graulösung“ bzw. durch zwei gegeneinander verschiebbare Graukeile ersetzt ist. Der Name ist insofern nicht glücklich gewählt, als es sich bei diesem Verfahren weder um „absolute“ noch um „colorimetrische“ Messungen handelt. Die Grundlage für die Konzentrationsbestimmungen bilden auch in diesem Fall Eichmessungen mit Lösungen bekannten Gehalts, d. h. es handelt sich auch hier wie bei allen optischen Konzentrationsbestimmungen nicht um absolute, sondern um relative Messungen. Andererseits bedeutet der Ersatz der Vergleichslösung für jeden einzelnen zu bestimmenden Stoff durch eine universelle Graulösung ein Verlassen des Meßprinzips der Colorimetrie, welches darauf beruht, daß sich — die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes vorausgesetzt — die Intensität und die Zusammensetzung des Lichtes beim Durchlaufen der beiden Lösungen in gleicher Weise ändern, so daß die Messung unabhängig von der spektralen Reinheit des verwendeten Lichtes bleibt. Dieser prinzipielle Vorteil aller colorimetrischen Verfahren geht jedoch durch die Verwendung der