

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

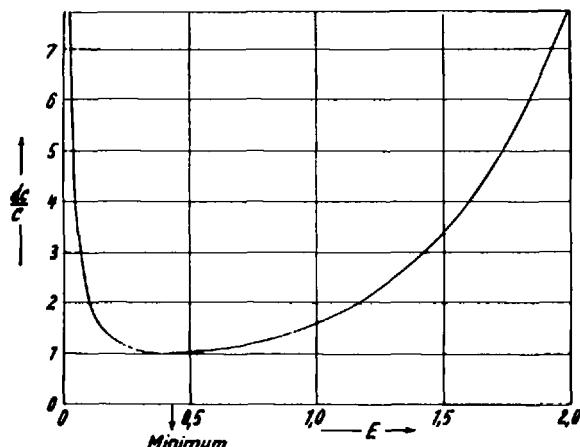


Abb. 2.
Abhängigkeit
des relativen
Fehlers
von der
Extinktion.

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 Sperrsichtzellen, die gewöhnlich nach der Ausschlagmethode arbeiten und bei denen die Meßgenauigkeit durch die Skalenablesung des als Meßinstrument verwendeten Milliamperemeters 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 Ausdruck¹⁵⁾:

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

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

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

¹⁵⁾ Vgl. Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde 55, 890, 897 [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 Inkonstanz der Lichtquelle oder Empfindlichkeitsschwankungen der Zelle oder Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom¹¹⁾ 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 Sperrsichtzellen 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 Minimum¹¹⁾. Bei einer Ablesegenauigkeit von 0,002% des Sektorausschnitts¹⁶⁾ 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 Inkonstanz der Photozellen und ähnlichen nicht kontrollierbaren Faktoren scheitern. (Angew. 24. April 1939)

[A. 35.]

¹⁶⁾ A. Kortüm, ebenda 54, 373 [1934].

ZUSCHRIFTEN

Über organische Fluorverbindungen.

Von Dr. Scherer.

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 Gefrierpunkterniedrigung.

Von Dr. W. Prahl.

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 Ig 0,33990—I 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:

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

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

Berichtigung

NEUE BUCHER

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

Graulösung verloren, so daß die „Absolutcolorimetrie“ eigentlich ein spektralphotometrisches Verfahren darstellt, ohne indessen dessen sämtliche Vorteile zu besitzen. Die Verwendung von Graulösungen als Lichtschwächungsmittel an Stelle von Meßblenden oder Polarisationsprismen hat nämlich eine Reihe von Nachteilen, auf die der Verfasser ebenfalls hinweist: Licht- und Wärmeempfindlichkeit, Temperaturabhängigkeit, Konzentrationsänderung durch Verdampfung, so daß eine häufige Erneuerung der Graulösung notwendig ist. Der Ersatz der Graulösung durch eine Graukeileinrichtung vermeidet diese Nachteile, dagegen ist das verfügbare Grauglas nicht neutralgrau, so daß man gezwungen ist, für verschiedene Spektralbereiche eine veränderliche Meßskala zu verwenden, was gegenüber den sonst gebräuchlichen Lichtschwächungseinrichtungen eine Komplikation bedeutet.

Im zweiten Teil des Buches wird eine Reihe von Bestimmungsmethoden sowohl für die analytische Chemie als auch für Zwecke der biologisch-medizinischen Analyse im einzelnen dargestellt, wobei besonders darauf hinzzuweisen ist, daß die meisten der in der Literatur beschriebenen Verfahren im Laboratorium des Verfassers nachgeprüft, zum Teil verbessert oder durch neue Verfahren ersetzt worden sind. In jedem einzelnen Fall wird die „abgestimmte Schichthöhe“ angegeben, die einer bestimmten, jeweils angegebenen Menge des zu bestimmenden Stoffes pro 1 mm Schichtdicke der Granlösung entspricht. *G. Kortüm.* [BB. 120.]

Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Herausg. von W. Böttger. 3. Teil: Chromatographie, Verdampfungsanalyse, Spektroskopie, Konduktometrie, Photoelektrometrie, Polarographie, Potentiometrie. Bearb. von W. Böttger, J. Goubeau, A. Henrici, J. Heyrovsky, G. Jander, H. Mark, F. Müller, O. Pfundt, K. Saudera, G. Scheibe, G.-M. Schwab, H. Töpelmann, H. Vetter. Mit 183 Abb. Akadem. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1939. Pr. br. RM. 63,—, geb. RM. 65,—.

Es ist naturgemäß unmöglich, in einem kurzen Referat die in dem vorliegenden 3. Band der „Physikalischen Methoden der analytischen Chemie“ mit einem Umfang von mehr als 800 Seiten zusammengefaßte außerordentlich inhaltstreiche und sorgfältige Arbeit auch nur annähernd zu würdigen oder gar erschöpfend zu besprechen. Der Referent muß sich daher auf eine kurze Inhaltsangabe und auf einige allgemeine Bemerkungen beschränken.

Die Heranziehung neu entwickelter physikalischer Methoden für die Zwecke der analytischen Chemie erforderte eine Erweiterung der ursprünglich vorgesehenen Themen. Hierher gehört die Chromatographie in ihrer Anwendung auf organische und anorganische Probleme sowie die Spektralanalyse mit Hilfe des Raman-Effektes. Die dadurch bedingte Verzögerung in der Herausgabe des dritten Bandes hat eine Ergänzung der bereits in den beiden ersten Teilen erschienenen Darstellungen der Emissionsspektralanalyse, der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen, der Leitfähigkeitstitration, der angewandten Konduktometrie und der Polarographie notwendig gemacht. Außerdem enthält der Band ausführliche Berichte über die Schnellanalyse anorganischer Stoffe durch Verdampfen auf trockenem Wege, die photoelektrischen Methoden der Analyse und die Methoden der potentiometrischen Maßanalyse.

Allgemein hervorzuheben ist die durchweg in allen Beiträgen erstrebte Übersichtlichkeit in der Anordnung des meist sehr umfangreichen Stoffes, die, abgesehen von der Verwendung des Werkes für Nachschlagezwecke, auch die Einarbeitung in die Methodik und die Beurteilung der Brauchbarkeit der einzelnen Analysenverfahren in bestimmten Fällen außerordentlich erleichtert. Dies ist deswegen sehr zu begrüßen, weil die kritische Auswahl dieses oder jenes Verfahrens im Rahmen der gesamten Methodik eine recht gründliche Kenntnis der physikalischen Grundlagen sowie der möglichen Fehlerquellen und ihrer Auswertung auf die Genauigkeit der Analysenwerte voraussetzt. In manchen Fällen wäre deshalb vielleicht eine noch kritischere Behandlung der einzelnen Spezialmethoden erwünscht gewesen, da erfahrungsgemäß häufig die allgemeine Verwendbarkeit und vor allem die Genauigkeit des für besondere Zwecke entwickelten Verfahrens überschätzt wird. Ausgezeichnet ist das vollständige Literaturverzeichnis, das auch Arbeiten aus dem Jahre 1938 noch berücksichtigt und in den meisten Abschnitten ebenfalls eine außerordentlich übersichtliche stofflich geordnete Einteilung besitzt.

Die neuesten Forschungsergebnisse in der Erweiterung und Verfeinerung der Meßtechnik sind überall berücksichtigt bzw., wo die Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist, sind überall Hinweise auf die Entwicklungsrichtung sowie auf die noch zu lösenden oder theoretisch zu deutenden Probleme gegeben. Um willkürlich einige Beispiele herauszugreifen, sei etwa die Bedeutung des zunächst rein empirisch beobachteten Verhaltens verschiedener Indicatorelektroden gegenüber bestimmten Ionen für die Erweiterung unserer Kenntnisse über den Mechanismus der Stromerzeugung erwähnt, oder die Bedeutung der Adsorptionsvorgänge für die Ausbildung eines Metallpotentials, oder die Einführung der Hochfrequenzzündung für den Abreißbogen bei der Emissionsspektralanalyse, die zu der Hoffnung berechtigt, daß es gelingen wird, auch Stoffe wie Sauerstoff, Stickstoff oder Halogene auf diese Weise quantitativ zu bestimmen. Beispiele dieser Art ließen sich beliebig vermehren.

Die Notwendigkeit, sich mit den modernen physikalischen Meßmethoden vertraut und ihre ständige Verfeinerung und Vollkommenung den laufenden Aufgaben der Forschung und des Betriebes nutzbar zu machen, läßt auch diesen Band der „Physikalischen Methoden der analytischen Chemie“ für jedes Laboratorium schlechthin unentbehrlich erscheinen. Druck und Ausstattung des Werkes sind vorzüglich. *G. Kortüm.* [BB. 119.]

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk z. 8. Aufl. Herausg. v. Dr.-Ing. Jean D'Aus. I. Teil: Allgemeine Untersuchungsmethoden. Bearbeitet von K. R. Andreß, A. A. Benedetti-Pichler, R. Berg, M. Haitinger, G. Hesse, J. Heyrovsky, H. Lieb, F. Löwe, H. Mann, W. Meidinger, G. Rienäcker, H. Siebert, K. Wagenmann, A. Winkel, K. Wüst. 424 S. J. Springer, Berlin 1939. Preis geb. RM. 39,—.

In diesem Band, der die allgemeinen Untersuchungsmethoden wie im Hauptwerk in Form von zusammenfassenden Einzeldarstellungen aus der Feder bekannter Autoren behandelt, kommt die auch in neuester Zeit noch zunehmende Einschaltung physikalisch-chemischer Arbeitsweisen in die chemisch-technische Untersuchungsmethodik zum Ausdruck. Weit über die Hälfte des Buches nimmt die Beschreibung der neuesten Fortschritte in der potentiometrischen Maßanalyse, Metallographie (Mikrophotographie), der kolloid-chemischen Untersuchungsmethoden, optischen Messungen, Temperaturmessungen usw. ein. Neu hinzugekommen sind die Abschnitte über Polarographie, Chromatographie und Fluoreszenzanalyse, die bisher nicht oder wenig berücksichtigt waren. Es ist notwendig, daß diese und die oben erwähnten Methoden parallel zu den wachsenden Kompliziertheit analytischer Aufgaben der chemischen Technik immer breitere Anwendung in den Kreisen der Praxis finden. Das Äußere des Werkes ist durch zahlreiche Abbildungen von apparativen Neuerungen gekennzeichnet. Kurz erwähnt seien nur: die Glaselektrode, neue Metallmikroskopie, Ultraschallgeräte, lichtelektrische Trübungsmesser, Staubmesser (Konimeter), Gerät zur Fluoreszenzmikroskopie und viele andere. Auch im Kapitel Gasanalyse sind wichtige Neuerungen beschrieben, wie z. B. die Absorptionsverfahren für Wasserstoff und die automatische Betriebsgasanalyse. Der große Abschnitt mikrochemische Analyse bringt ausführlich die neuen Erfahrungen der quantitativen organischen Analyse und zusammenfassend die Arbeitsmethoden der qualitativen und quantitativen anorganischen Mikroanalyse. Den einzelnen Abschnitten sind am Schluß große Literaturzusammenstellungen angefügt, welche bei eingehenderen Studien nützlich sind.

Das Werk ist den Interessenten der chemisch-technischen Praxis als wertvolle Ergänzung zum Hauptwerk zu empfehlen.

v. Unruh. [BB. 137.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Verliehen: Dr. E. Ritsert, Frankfurt a. M., Erfinder des Anaesthesin, aus Anlaß seines 80. Geburtstages¹⁾ die Plakette für kulturelle Verdienste der Stadt Frankfurt a. M. Prof. Dr. G. Scheibe, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der T. H. München, die silberne Medaille der Deutschen Photographischen Gesellschaft in Wien für seine Verdienste um die Erforschung der Sensibilisierungsfarbstoffe.

Ernannt: Dr. E. Groß, bisher n. b. a. o. Prof. in der Medizin. Fakultät der Universität Bonn (Physiolog. Chemie, Eiweißchemie, Arbeitsschutz u. Gewerbehigiene), zum außerplanm. Professor. — Dr. O. Schmitz-Dumont, bisher n. b. a. o. Prof. für Chemie an der Universität Bonn, zum außerplanm. Professor.

Dr. Wo. Ostwald, Prof. der Kolloidchemie an der Universität Leipzig, wurde von verschiedenen wissenschaftlichen Organisationen Jugoslawiens, Ungarns und Rumäniens zu Vorträgen über kolloid-chemische Themen eingeladen.

Gestorben: A. Schütte, Direktor der Eau de Cologne & Parfümerie-Fabrik Glockengasse No. 4711 von Perd. Müllen, Köln, Leiter der Fachgruppe Körperpflegemittel der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie, am 25. November im Alter von 53 Jahren.

Ausland.

Verliehen: Prof. Dr. J. N. Stranski, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Sofia, Bulgarien, anlässlich seines Vortrages „Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkristallen und deren Bedeutung für die Erhöhung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte“ vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. November die Hofmann-Plakette.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 58, 670 [1939].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Mitteilung der Geschäftsstelle

Am 1. Juni 1939 ist Dr. Ditt in die Geschäftsführung des Vereins Deutscher Chemiker als Geschäftsführer und Vertreter des Generalsekretärs Dr. Scharf eingetreten. Seine besondere Aufgabe wird u. a. der Ausbau der Arbeitsgruppen, hauptsächlich der technischen, sein.