

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

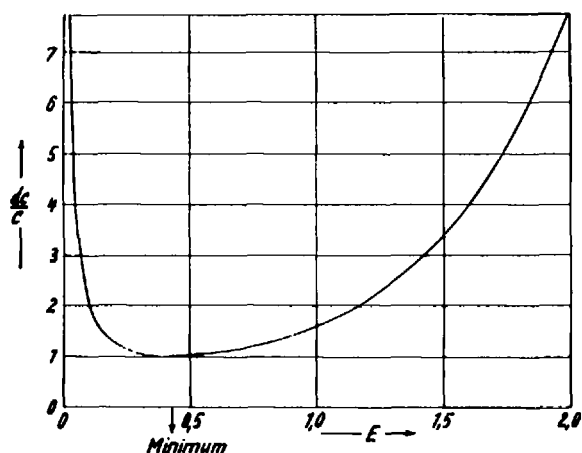


Abb. 2.
Abhängigkeit
des relativen
Fehlers
von der
Extinktion.

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 Ausdruck¹⁴⁾:

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

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

¹⁴⁾ 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 Photostrom¹⁵⁾ 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 Minimum¹⁴⁾. 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 Inkonzanz der Photozellen und ähnlichen nicht kontrollierbaren Faktoren scheitern. (Eingr. 24. April 1939) [A. 35.]

¹⁵⁾ G. Kortüm, 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