

Methylierung, wenn die Carbonylverbindung nicht enolisieren kann, aber neben der CO-Gruppe eine hinreichend „acidifizierte“ CH-Gruppe steht.

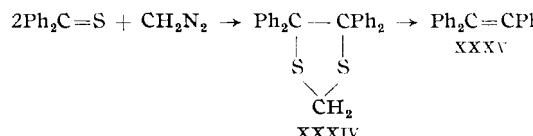
β) Bildung des Äthylenoxyds: Erfolgt bei enolisierbaren Carbonylverbindungen neben α) 1, wenn die Enol-Form nur schwach sauer ist; bei nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen neben γ). Besonders begünstigt, wenn neben der CO-Gruppe ein positiviertes Atom steht.

γ) Bildung homologer Carbonylverbindungen: Neben β), vor allem bei nichtenolisierenden Ausgangsstoffen. Durch Hydroxylverbindungen katalysierbar.

δ) Bildung des C-Methyllderivates, wenn die CH-Form als solche hinreichend sauer ist; bei grundsätzlich enolisierbaren Verbindungen neben α) 1.

**d) Thio-carbonylverbindungen.** Das Verhalten der Thio-carbonylverbindungen gegen Diazomethan zeigt nur geringe Ähnlichkeit mit dem der Carbonylverbindungen. Thioaldehyde und aliphatische Thioketone sind bekanntlich in monomerer Form nicht bekannt. Soweit die Verhältnisse bei den aromatischen Thioketonen heute schon geklärt sind, ergibt sich folgendes Bild:

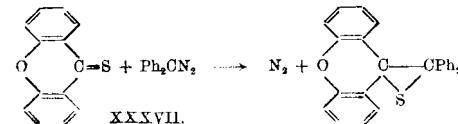
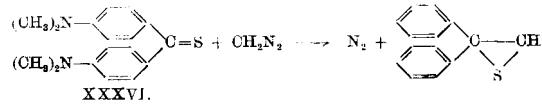
Die meisten Thioketone, z. B. Thio-benzophenon, 4-Thio-chromone u. a. reagieren in der Weise, daß zwei Moleküle eine CH<sub>2</sub>-Gruppe aufnehmen und Methylenäther eines 1,2-Dimercaptans bilden<sup>53)</sup>:



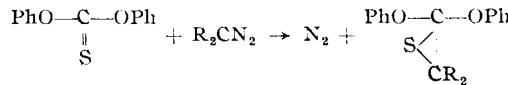
<sup>53)</sup> A. Schönberg, D. Cernin u. W. Urban, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2577 [1931]; A. Schönberg, H. Kallschmitt u. H. Schulten, ebenda **66**, 245 [1933].

Die Methylenäther XXXIV gehen beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit Phenyl-lithium in Tetraaryl-äthylen XXXV über.

Äthylensulfide, entsprechend der Bildung von Äthylenoxyden aus Ketonen, wurden bisher nur bei der Einwirkung von Diazomethan auf Michlers Thioketon XXXVI<sup>54)</sup> und bei der Reaktion von Diphenyl-diazomethan auf Xanthion XXXVII erhalten<sup>55)</sup>:



Ferner entstehen Äthylensulfid-Derivate bei der Einwirkung von Diazomethanen auf Derivate der Thion-kohlensäure, z. B. auf Thion-kohlensäure-arylester, -thio-arylester und -esterchloride<sup>56)</sup>, z. B.:



Während die CO-Gruppe der gewöhnlichen Kohlensäure- und Carbonsäureester nicht mit Diazomethanen reagiert, verhält sich also die (dem + E-Effekt der OPh-Gruppen unterliegende) C=S-Gruppe der Thion-kohlensäure-Derivate etwa wie eine normale Ketogruppe; andererseits verhält sich auch die C=S-Gruppe der Thio-ketone nur dann so wie eine gewöhnliche Ketogruppe gegen Diazomethane, wenn sie einem großen + E-Effekt unterliegt<sup>57)</sup>, z. B. in Michler's Thioketon XXXVI oder im Xanthion XXXVII.

Eingeg. 28. Mai 1940. (Schluß folgt.) [A. 75.]

<sup>54)</sup> E. Bergmann, M. Magat u. D. Wagenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2576 [1930].

<sup>55)</sup> A. Schönberg u. S. Nickel, ebenda **64**, 2325 [1931].

<sup>56)</sup> A. Schönberg u. L. v. Varga, Liebigs Ann. Chem. **483**, 176 [1930].

## Die objektive Absolutcolorimetrie\*) mit polychromatischem Licht

### Die Vermeidung des durch die zeitliche Änderung der Glühfadentemperatur hervorgerufenen Meßfehlers

Von Dr. R. HAVEMANN

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Berlin

Die visuelle (subjektive) Colorimetrie hat durch die Einführung der sog. Absolutcolorimetrie (Absolutcolorimeter nach Thiel<sup>1)</sup>, Pulfrich-Photometer, Leifo usw.) wesentliche Erleichterungen und Vereinfachungen erfahren. Diese bestehen vor allem darin, daß die oft wenig haltbare Vergleichslösung wegfällt, von deren wahrer Zusammensetzung das Meßergebnis im übrigen völlig abhängt. Wendet man das absolutcolorimetrische Verfahren unter Benutzung eines objektiven, d. h. mit Photozellen arbeitenden Colorimeters an, so ergibt sich eine Reihe weiterer Vorteile. Man ist dann nicht mehr gezwungen, mit mehr oder weniger monochromatischem Licht zu arbeiten. Außerdem ist die Meßgenauigkeit erhöht und die Ausführung mehrerer Messungen zwecks Mittelwertbildung entbehrlich. Insbes. fällt die lästige und ermüdende Arbeit in halbdunkelten Räumen weg.

Ein Problem ist nur die Lichtquelle. Da die hohe Meßgenauigkeit objektiver Methoden größere Ansprüche an die Reproduzierbarkeit der Lichtquelle stellt, wendet man statt einer Glühlampe lieber die Hochdruck-Quecksilber- oder die Natriumspektrallampe an, aus deren Linienspektrum sehr helle und vorzüglich monochromatische Lichter ausgeblendet werden können. Auch in der visuellen Colorimetrie ist man neuerdings immer mehr zur Verwendung dieser gut reproduzierbaren Lichtquellen übergegangen. Bei photoelektrischen Colorimetern gestattet die Hg-Lampe außerdem die Ausführung von Absorptionsmessungen mit ultraviolettem Licht<sup>2)</sup>, wodurch sich ein neues Gebiet colorimetrischer Möglichkeiten der allgemeinen Verwendung erschließt. Diesen

Vorzügen stehen beim Vergleich mit der Glühlampe einige Nachteile gegenüber, insbes. die lange Einbrennzeit, die beschränkte Auswahl an „Wellenlängen“, der wesentlich höhere Preis und die Bindung an eine bestimmte Stromart.

Aus diesen Gründen wird die Glühlampe in Verbindung mit passend gewählten Farbfiltern trotz ihrer physikalischen Mängel noch lange ihren Platz behaupten. Es ist deshalb von praktischem Interesse, die bei Verwendung der Glühlampe unvermeidlichen Fehlermöglichkeiten und die Mittel zu deren Vermeidung zu kennen.

Die Mängel der Glühlampe beruhen auf ihrer schlechten Reproduzierbarkeit. Die Energieverteilung in ihrem kontinuierlichen Emissionsspektrum ist außerordentlich stark von der Temperatur des leuchtenden Metallfadens abhängig. Wegen des nie gleichen Widerstandes weichen verschiedene Glühlampen desselben Typs und derselben Serie hinsichtlich Helligkeit und Glühfadentemperatur immer erheblich voneinander ab. Beide sinken außerdem im Laufe langerer Benutzung durch die fortschreitende Verdampfung des Glühfadens. Wegen der Unempfindlichkeit der alten colorimetrischen Methode mit Vergleichslösung gegen Änderungen der Lampentemperatur fordern Kortüm u. Grambow<sup>4)</sup> daher die Entwicklung eines objektiven, d. h. mit Photozellen arbeitenden Vergleichscolorimeters nach dem Vorbild der Konstruktion von Goudsmit u. Summerson<sup>5)</sup>. Mit der Erfüllung dieser Forderung müßten die bestechenden Vorzüge der absolutcolorimetrischen Methode wieder fallen gelassen werden. In folgendem soll jedoch an Hand von Messungen mit dem vom Verfasser entwickelten neuen lichtelektrischen Colorimeter<sup>3, 6)</sup> gezeigt werden, daß es bei Anwendung gewisser Maßregeln sehr wohl möglich ist, genaue absolutcolorimetrische Messungen mit polychromatischem Glühlicht auszuführen.

\* Der Begriff „Absolutcolorimetrie“ bedarf nach der Kritik durch Kortüm<sup>2)</sup> einer eingehenden Klärung. Da der Verfasser sich den Argumenten Kortüms nicht in vollem Umfang anschließen kann, soll der Begriff in der vorliegenden Arbeit im Sinne Thieles<sup>1)</sup> beibehalten werden. Eine Diskussion dieser Probleme wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

<sup>1)</sup> A. Thiel: Absolutcolorimetrie, Berlin 1939.

<sup>2)</sup> G. Kortüm v. M. Kortüm-Seiter, in Bamann u. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, G. Thieme, Leipzig, S. 563 ff.

<sup>3)</sup> R. Havemann, Biochem. Z. **308**, 224 [1940].

<sup>4)</sup> G. Kortüm u. J. Grambow, diese Ztschr. **53**, 183 [1940].

<sup>5)</sup> A. Goudsmit u. W. H. Summerson, J. biol. Chemistry **111**, 421 [1935].

<sup>6)</sup> R. Havemann, Biocbem. Z. **301**, 105 [1939].

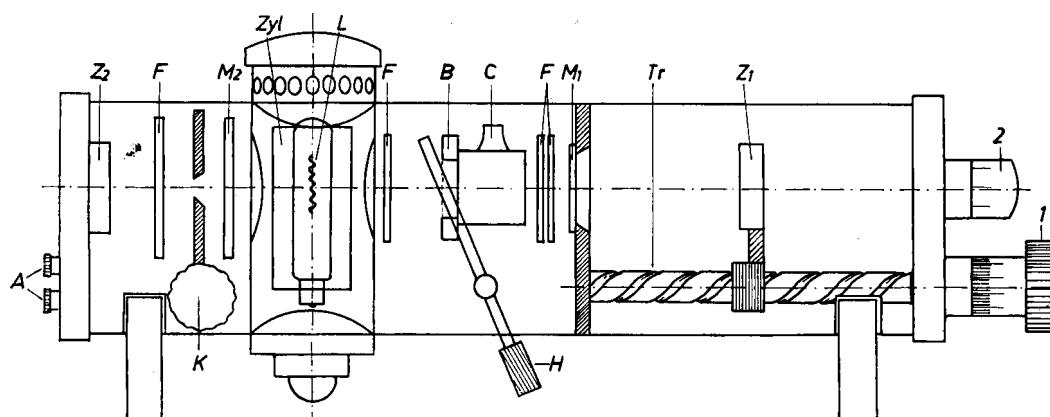


Abb. 1. Schematische Skizze des neuen Colorimeters.

L = Lichtquelle,  $M_1$  und  $M_2$  = Milchglasscheiben,  $Z_1$  = Meßphotozelle,  $Z_2$  = Vergleichsphotozelle, 1 und 2 = Meßtrommeln,  $Tr$  = Spindel zur Verschiebung der Meßphotozelle,  $F$  = Lichtfilter,  $A$  = Galvanometeranschluß,  $K$  = Kompensationsblende,  $Zyl$  = Zylinder aus infrarotabsorbierendem Glas,  $B$  = durch Handhebel ( $H$ ) verstellbare federnde Blende zur Fixierung der Küvette ( $O$ ).

Zunächst sei das neue Colorimeter<sup>2)</sup>, über das an anderer Stelle<sup>3, 6, 8)</sup> bereits ausführlicher berichtet wurde, an Hand der Abb. 1 kurz beschrieben. Das Instrument arbeitet nach einem reinen Kompensationsverfahren mit einem Galvanometer geeigneter Empfindlichkeit als Nullinstrument. Das Galvanometer ist nicht in das Colorimeter eingebaut und kann deshalb entsprechend der Helligkeit des zu messenden Lichtes gewählt werden. Für die normalen colorimetrischen Messungen mit der Glühlampe oder Metalldampflampen als Lichtquelle genügt ein Nullinstrument von  $5 \cdot 10^{-7}$  A Empfindlichkeit. Für die Ausführung von Fluoreszenzmessungen<sup>2)</sup> verwendet man ein Spiegelgalvanometer von  $10^{-9}$  A Empfindlichkeit. Zur definierten Änderung der auf die Meßphotozelle einwirkenden Lichtintensität läßt sich der Abstand der Meßphotozelle, ablesbar an zwei gekoppelten Meßtrommeln, von einer durch die zu messende Lichtintensität beleuchteten Milchglasscheibe verändern. Aus der schematischen Skizze (Abb. 1) ist die Anordnung der wesentlichsten Teile des neuen Colorimeters zu ersehen.

Die Lichtquelle L beleuchtet die beiden Milchglasscheiben  $M_1$  und  $M_2$ , durch die die Vergleichsphotozelle  $Z_2$  und die Meßphotozelle  $Z_1$  diffus beleuchtet werden. Durch die diffuse Beleuchtung wird eine erhebliche Fehlerquelle beseitigt, die sonst durch die ungleichmäßige Verteilung der Lichtempfindlichkeit auf der lichtempfindlichen Fläche der Sperrsichtphotozellen entsteht. Hierdurch wird auch erreicht, daß die Eichkurven unabhängig von der Größe und der Schichtdicke der vor der Milchglasscheibe befindlichen Küvette werden. Eine regelbare Kompensationsblende zwischen  $M_2$  und  $Z_2$  wird durch den Rändelknopf K betätigt. Außerdem ist ein Schlitz für die Anbringung von Lichtfiltern vorgesehen. Zwischen der Lichtquelle L und der Milchglasscheibe  $M_1$  befindet sich der Küvettenhalter, in welchem die Küvetten durch eine federnd bewegliche Blende in völlig definierter Lage gehalten werden. Auch der Küvettenhalter enthält Slits, in die auf beiden Seiten der Küvette Lichtfilter eingesetzt werden können. Die Milchglasscheibe  $M_1$  bildet den vorderen Abschluß eines geschlossenen Rohres, in dem die Meßphotozelle  $Z_1$  mit Hilfe des Spindeltriebes Tr hin und her bewegt werden kann. Hierdurch kann eine definierte Änderung der auf die Meßzelle einwirkenden Intensität hervorgerufen werden. Dieses Verfahren der meßbaren Lichtabschwächung ist wegen der Einfachheit der Konstruktion vorzüglich reproduzierbar. Außerdem entsteht keinerlei „toter Gang“. Die Meßtrommel 1, die in hundert Teile geteilt ist, ist mit der Spindel Tr gekoppelt. Zwischen zwei Anschlägen lassen sich 10 Umdrehungen der Meßtrommel 1 ausführen, die an der Meßtrommel 2 gezählt werden. Für die Ablesung stehen also 1000 Teilstriche zur Verfügung.

Die Messungen werden in der folgenden Weise ausgeführt: Vor Beginn wird das Colorimeter mit der mit Lösungsmittel (oder dem Leerwert) gefüllten Küvette und den jeweils verwendeten Lichtfiltern bei der Meßtrommeleinstellung Null durch Regelung der Kompensationsblende so eingestellt, daß am Nullinstrument kein Ausschlag entsteht. Hier befindet sich die Meßphotozelle im größtmöglichen Abstand von der Milchglasscheibe  $M_1$ . Wird nun an Stelle des Lösungsmittels die zu untersuchende Farbstofflösung in die Küvette eingefüllt, so tritt eine entsprechende Verdunkelung der Meßzelle ein, die durch Verdrehen der Meßtrommel und die dadurch bewirkte Annäherung der Meßzelle an die Milchglasscheibe  $M_1$  wieder aufgehoben wird. Die Meßzelle wird also bei allen Messungen von der gleichen wirksamen Lichtintensität be-

leuchtet, wodurch der Einfluß des Verlaufes der Photozellencharakteristik auf das Meßergebnis ausgeschaltet wird. Helligkeitsschwankungen bleiben wegen der Kompensation durch die Vergleichszelle ohne Einfluß.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt etwa 0,1% Lichtabsorption, wodurch einerseits noch bei sehr schwach gefärbten Lösungen die bisher normale Meßgenauigkeit von  $\pm 1\%$  erreicht wird, und bei stärker gefärbten Lösungen, deren Extinktion bei 0,7—0,8 liegt, Genauigkeiten von weniger als  $\pm 0,1\%$  des Meßwertes möglich sind. Wegen dieser das Auge etwa 10—20 fach übertreffenden Empfindlichkeit wird bereits in geringen Schicht-

dicken eine Meßgenauigkeit erreicht, die sonst nur in unhandlich langen Trögen möglich war. Zu dem Colorimeter sind auch Mikroküvetten entwickelt, die bei einer Schichtdicke von 30 mm nur etwa 5 cm<sup>3</sup> Inhalt haben. Wegen der großen Empfindlichkeit des lichtelektrischen Colorimeters entspricht diese Mikroküvette der Leistung einer in visuellen Colorimetern zu verwendenden Mikroküvette von höchstens 0,8 cm<sup>3</sup> Inhalt bei 50 mm Schichtdicke. Hierdurch wird also das Arbeiten mit unbequem kleinen Flüssigkeitsmengen bei Spurenanalysen vermieden.

Die in dem Colorimeter als Lichtquelle verwendete Glühlampe ist eine 100-W-Projektionslampe. Sie ist von einem Kühlzylinder aus infrarotabsorbierendem Spezialglas von Schott & Gen. umgeben. Trotz ihrer kräftigen Strahlung ist die auf die Photozellen einwirkende Lichtintensität wegen des Fehlens einer Richtoptik und wegen der stark absorbierenden Milchglasscheiben geringer als bei dem mit einer Glühlampe von 4 W arbeitenden Colorimeter von B. Lange. Hierdurch ergibt sich eine ganz vorzügliche Konstanz des Nullpunktes. Die Nullpunktsbewegung bei ungefiltertem Licht

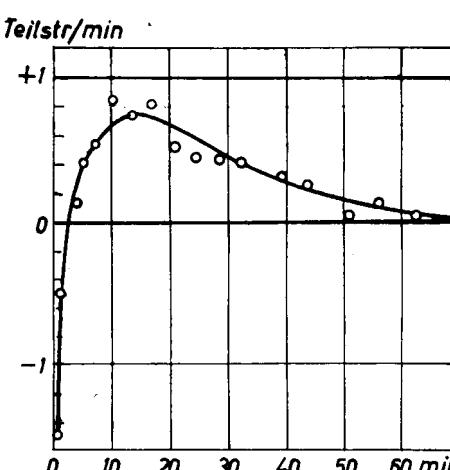


Abb. 2. Die Geschwindigkeit der Nullpunktsverschiebung (Trommelteilstriche/min) in den ersten 60 min nach dem Einschalten der 100-W-Lampe (ohne Filter).

der Glühlampe beträgt im Verlaufe einer Stunde weniger als 20 Trommelteilstriche. Dies entspricht einer relativen Änderung des Stromes der beiden Photozellen von etwa 2%. Die Geschwindigkeit der Nullpunktsbewegung im Laufe der ersten 60 min nach dem Einschalten ist in Abb. 2 dargestellt. Außer in den ersten 2 min bleibt die minütliche Nullpunktsverschiebung kleiner als 1 Teilstrich, um nach längerem Einbrennen der Lampe fast völlig aufzuhören. Da zur Einstellung des Colorimeters auf richtige Kompensation und zur Ausführung einer Messung erheblich weniger als 1 min benötigt werden, liegt der durch Nullpunktsverschiebung verursachte Fehler innerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit.

<sup>2)</sup> Zu beziehen durch die Firma W. Kauhausen, Berlin-Dahlem.  
<sup>3)</sup> R. Haremann, Klin. Wschr. 19, 503 [1940].

Die Helligkeit der hochgeheizten Glühlampe ist sehr stark von der Spannung abhängig. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der im Colorimeter auf die Photozellen wirkenden Intensität von der Lampenspannung (in Prozent des Sollwertes). Die Änderung der Helligkeit ist im ungefilterten Licht 4—5 fach größer als die verursachende Spannungs-

durchänderungen, wie sie durch Spannungsänderungen von 10% bewirkt werden, zu Fehlern führen, die weit außerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit liegen. In normalbelasteten Netzen kommen zwar derartige Spannungsschwankungen kaum vor, auch lassen sie sich vermittels Stabilisatoren bequem auf ein erträgliches Maß herabsetzen.

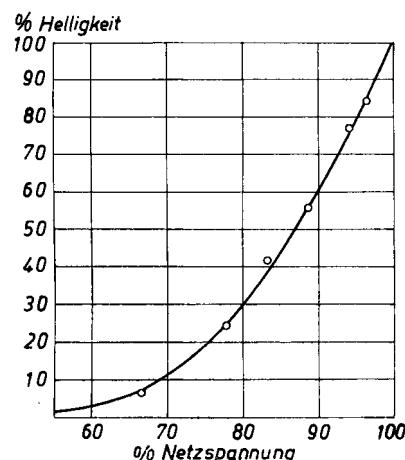
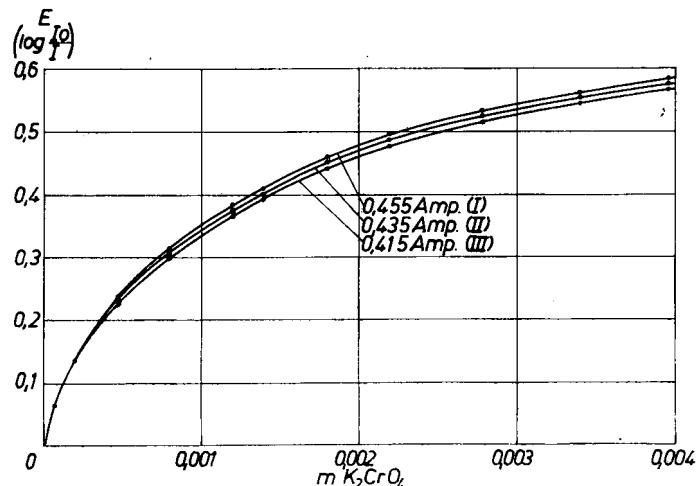


Abb. 3.  
Abhängigkeit der photoelektrisch wirksamen Strahlungsintensität der Glühlampe von der Spannung.

Abb. 4.  
Eichkurven für  $K_2CrO_4$  bei drei verschiedenen Lampenbelastungen I (Filter BG 7 + BG 1, je 1,5 mm).



änderung. Am größten ist die Helligkeitsänderung im blauen Spektralgebiet, wo sie etwa das 7fache der Spannungsänderung beträgt. Hier sind also die Fehlermöglichkeiten am größten, wenn man zudem bedenkt, daß die Intensität nach kürzeren Wellenlängen zu stark abnimmt. Die colorimetrische Messung von gelben Farbstoffen, deren Lichtabsorption hier gewöhnlich steil gegen kürzere Wellen ansteigt, mit der Glühlampe als Lichtquelle unterliegt deshalb einem besonders starken Einfluß der Lampentemperatur. Daß sich jedoch auch unter diesen ungünstigsten Bedingungen genaue Messungen durchführen lassen, soll hier gezeigt werden.

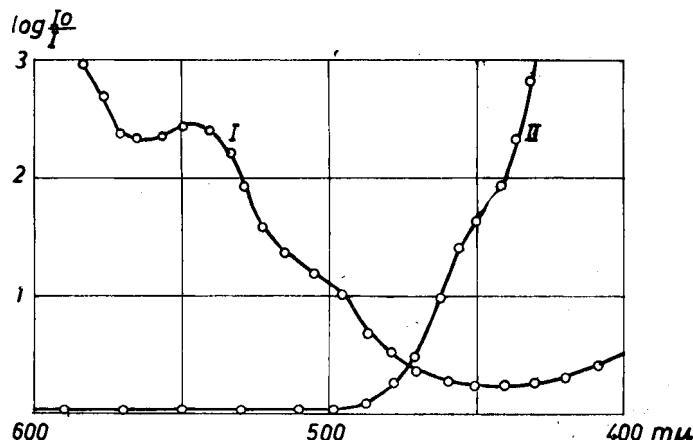


Abb. 5.  
Absorptionsspektren:  
I der Filterkombination BG1 + BG7  
(je 1,5 mm)  
II einer Kaliumchromatlösung.

Abb. 6.  
Abhängigkeit der Abweichungen  
der Eichkurven II und III von  
I (Abb. 4) vom Meßwert  
(Konzentration  $K_2CrO_4$ ).

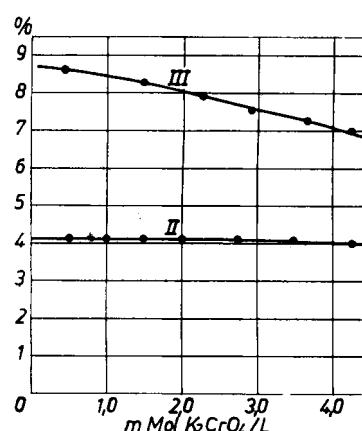


Abb. 4 zeigt die Eichkurven für Kaliumchromatlösungen, gemessen bei verschiedenen Lampenspannungen unter Einschaltung der beiden Schott-FILTER BG 7 und BG 1 je 1,5 mm Schichtdicke. In Abb. 5 sind die Absorptionsspektren der Filterkombination und einer Kaliumchromatlösung dargestellt<sup>9</sup>). Der steile Anstieg der Extinktionskurve des Kaliumchromats bedingt die starke Krümmung der Eichkurven. Die drei Eichkurven wurden bei den folgenden Belastungen der Glühlampe aufgenommen: Kurve I bei 0,455 A (100 W, normale Belastung), Kurve II bei 0,435 A (95,6 W) und Kurve III bei 0,415 A (91,3 W). Die Abnahme der Gesamthelligkeit der Glühlampe beträgt bei Kurve III verglichen mit Kurve I etwa 45%. Die Intensität des gefilterten blauen Lichtes war hierbei sogar um 55% schwächer als bei Kurve I.

Die erheblichen Abweichungen im Verlauf der drei Eichkurven bestätigen die Ergebnisse von Kortüm u. Grambow<sup>4</sup>,

<sup>9</sup>) Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektralphotometer von Zeiss-Ikon ausgemessen.

grundsätzlich der Kurve I entstehen würde, vom gemessenen Absolutwert dargestellt. Um den jeweils abgelesenen Wert korrigieren zu können, wäre es also notwendig, die für den jeweils herrschenden Zustand der Glühlampe geltende Abweichung von der ursprünglich angelegten Eichkurve zu kennen. Um diesen Wert zu ermitteln, könnte man z. B. eine bekannte Testlösung der untersuchten Substanz benutzen. Damit würde man aber praktisch zur alten Vergleichscolorimetrie zurückkehren. Tatsächlich genügt bereits eine Farbscheibe, deren Absorptionspektrum dem des untersuchten Farbstoffes ähnlich ist und dessen Extinktionswert innerhalb des Meßbereichs liegt. Im vorliegenden Fall des Kaliumchromats erwies sich eine 1 mm starke Scheibe des Schottischen Lichtfilterglases GG 7 als geeignet. Das Absorptionspektrum dieses Glases nebst dem der Kaliumchromatlösung ist in Abb. 7 dargestellt. Trotz der deutlichen Abweichungen der beiden Spektren ergeben sich für die Extinktionswerte des Glases bei den drei gewählten Lampenbelastungen fast die gleichen Abweichungen wie für eine Kaliumchromatlösung

gleicher Extinktion. Durch eine Vergleichsmessung mit Hilfe dieses Filters ist es also möglich, die jeweilige Abweichung zu bestimmen, die durch den Alterszustand der Lampe und die gerade herrschende Netzspannung bedingt ist. Falls das gewählte Filterglas einen etwas anderen, größeren oder kleineren Fehler ergibt als der zu messende Farbstoff, so wird man bei Berück-

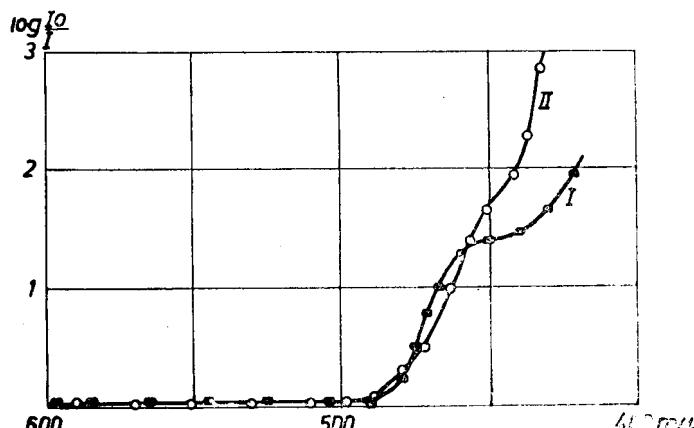


Abb. 7. Absorptionsspektren:

I: (—●—) Lichtfilter GG7  
II: (—○—) Kaliumchromatlösung

sichtigung dieses Verhältnisses immer noch zu Ergebnissen kommen, deren Fehler nicht größer als andere Meßfehler sind.

Es wird daher folgendes Verfahren vorgeschlagen: Zunächst wird in der bisher üblichen Weise unter Einschaltung passender Filter (oder auch ohne Filter) eine Eichkurve für die untersuchte Substanz angelegt. Sodann wird ein Filterglas ausgewählt, dessen Absorptionsspektrum dem des untersuchten Farbstoffes ähnlich ist und dessen Extinktion<sup>10)</sup> innerhalb des Meßbereiches liegt. Die Extinktion dieses Filters wird gemessen:  $E_1$ . Sodann wird der Lampe ein fester Widerstand vorgeschaltet, der so bemessen ist, daß er eine Helligkeitsabnahme von etwa 40% bewirkt. Unter diesen veränderten Bedingungen, die einem späteren Alterszustand der Glühlampe entsprechen, wird der Extinktionswert des Filters erneut gemessen:  $E_2$ . Schließlich wird auch der Extinktionswert einer der zur Herstellung der Eichkurve benutzten Lösungen bei vorgesetztem Widerstand gemessen:  $E_3$ . Zu den gemessenen  $E$ -Werten werden in der Eichkurve die zugehörigen Konzentrationswerte abgelesen. Bei  $E_3$  ergeben sich z. B. ein um 5% unter dem wahren Wert liegender Wert. Andererseits mögen sich die zu  $E_1$  und  $E_2$  gehörigen Konzentrationswerte z. B. um 4% unterscheiden. An die Eichkurve wird nun die Nummer des gewählten „Vergleichsfilters“, sein Sollwert  $E_1$  (der unter gleichen Bedingungen wie die Eichkurve gemessen wurde) sowie die Bemerkung geschrieben, daß der „Vergleichsfilterfehler“ sich zum wahren Fehler wie 4:5 verhält. Bei späteren Messungen wird zunächst die jeweilige Abweichung des gemessenen Filterwertes vom ursprünglichen Sollwert — ausgedrückt in Konzentrationswerten der Eichkurve — festgestellt und bei den colorimetrischen Messungen  $\frac{1}{4}$  dieses „Fehlers“ bei den aus der Eichkurve abgelesenen Konzentrationen in Anrechnung gebracht.

Daß man auf diese Weise auch unter ungünstigsten Bedingungen vorzügliche Genauigkeit erreicht, die selbst bei Messungen mit monochromatischem Filterlicht der Hg-Lampe nicht wesentlich übertragen wird, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.  
Werte, gemessen bei vorgesetztem Widerstand  
(normale Belastung der Lampe 100 W).

Wahre Konzentration $K_2CrO_4$	Belastung			
	95,6 W		91,3 W	
	abgelesen	korrigiert	abgelesen	korrigiert
0,463	0,444	0,463	0,423	0,460
1,390	1,333	1,390	1,276	1,387
2,780	2,666	2,780	2,582	2,804

<sup>10)</sup> Die Umrechnung von Trommelwerten in Extinktionswerte erfolgt mit Hilfe einer Tabelle, die von der Herstellerfirma zu beziehen ist. S. a. \*.

Die Abweichungen der in der letzten Spalte der Tabelle 1 stehenden korrigierten Werte von den wahren Werten betragen immerhin maximal etwa 1%. Hierbei ist ein Fehler von etwa 8% korrigiert worden. Derartig ungünstige Verhältnisse treten aber nur bei Messungen an gelben Farbstoffen auf, da die Intensität des blauen Spektralanteils des Glühlichtes klein ist und besonders stark von der Glühfadentemperatur abhängt. Bei Messungen mit anderen Farbstoffen treten ganz wesentlich kleinere Fehler durch die Temperaturänderungen auf, und dementsprechend arbeitet auch das hier beschriebene Verfahren genauer, auch wenn einmal kein optisch genügend ähnlicher Standard zur Verfügung steht. In Tabelle 2 sind die einer 10%igen Spannungsänderung entsprechenden Extinktionsänderungen von einer Reihe Schott'scher Filtergläser angegeben, die bei den in der Tabelle angegebenen Filterkombinationen gemessen worden sind.

Tabelle 2.  
Extinktionswerte Schott'scher Filtergläser,  
für durch bestimmte Filterkombinationen gefiltertes Glühlicht  
bei 100 W und bei 90 W Belastung der Glühlampe.

Bezeichnung des Lichtfilters	Bezeichnung der Filterkombination	Extinktion bei		Abweichung in %
		100 W	90 W	
BG 14, 1 mm	RG 1, 1,5 mm	0,3688	0,3765	+1,8%
RG 23, 1 mm	RG 1, 1,5 mm	0,7330	0,7408	+1,1%
BG 14, 1 mm	RG 8, 1,5 mm	0,5330	0,5422	+1,7%
BG 23, 1 mm	OG 2, 1,5 mm	0,3513	0,3562	+1,4%
	VG 3, 1,0 mm			
	VG 2, 1,5 mm			
BG 20, 2 mm	VG 2, 1,5 mm	0,7138	0,7119	-0,3%
GG 7, 1 mm	BG 7, 1,5 mm	0,5894	0,5650	-4,2%
	BG 1, 1,5 mm			

Aus der Tabelle geht deutlich die Ausnahmestellung des in der letzten Zeile stehenden gelben Glases GG 7 hervor, das bei Kaliumchromat als Standard benutzt wurde. Die in dieser Tabelle angeführten BG-Filter sind außerdem für die Messungen im roten Filterlicht in ähnlicher Weise ungünstig (ausgenommen BG 20) wie gelbe Filter in blauem Filterlicht, da sie eine stetig nach kürzeren Wellen abfallende Extinktionskurve haben. Trotzdem sind wegen des Vorherrschens der langwelligen Strahlung im Glühlicht die Fehler sehr gering. Hier läßt sich also auch mit weniger gut passenden Standards leicht eine Genaugkeit erreichen, die die Bedürfnisse der Praxis mehr als befriedigt.

Die Messungen mit der Glühlampe werden durch dieses Verfahren nur unwesentlich kompliziert, wenn man bedenkt, daß bei Anlage der Eichkurve drei Meßwerte mehr als sonst und bei den täglichen Messungen praktisch nur eine zusätzliche Messung ausgeführt werden muß. Angesichts des erheblichen Gewinns an Genaugigkeit lohnt sich wohl diese geringe Mehrarbeit immer.

Das geschilderte Verfahren stellt in gewisser Weise eine Nutzanwendung des alten Prinzips der Vergleichscolorimetrie dar. Doch verzichtet es unter Ausnutzung der „Farbenblindheit“ der Photozelle auf einen optisch vollkommen gleichartigen Standard. Als feste Standards lassen sich dann leicht zugängliche und gut konstante Filtergläser verwenden. Es liegt auf der Hand, daß ein „objektives Vergleichscolorimeter“, wie es von Kortüm u. Grambow<sup>4)</sup> gefordert wird, diesem Verfahren gegenüber besonders in der analytischen Praxis keine Vorteile, sondern nur die bekannten, durch die Inkonsistenz und die Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Vergleichslösungen bedingten Mängel aufweisen würde.

### Zusammenfassung.

1. Es wird ein kurzer Hinweis auf die durch die variable Glühfadentemperatur bedingten Fehler bei Messungen mit polychromatischem Licht mit lichtelektrischen Colorimetern gegeben. Diese Fehlerquelle läßt sich auch durch Anwendung eines Spannungsstabilisators nicht vermeiden, da die Glühfadentemperatur im Verlauf längerer Benutzung auch bei konstanter Spannung infolge der fortschreitenden Verdampfung des Fadenmaterials stark absinkt.

2. An Hand von Messungen mit dem vom Verfasser angegebenen neuen lichtelektrischen Colorimeter wird ein Verfahren beschrieben, das diese Fehlerquelle quantitativ zu berücksichtigen gestattet. Nach diesem Verfahren ist es möglich, auch bei Anwendung der Glühlampe als Lichtquelle eine sehr hohe Genauigkeit der colorimetrischen Messungen zu erreichen.

Eingeg. 25. Oktober 1940. [A. 110.]