

innerhalb von drei Wochen die Radiophosphorgabe zweimal erneuert wurde. Unmittelbar nach der ersten Radiophosphorgabe wurden die Pflanzen mit Tabakmosaik-Virus infiziert; vier Wochen später wurden die inzwischen erkrankten Pflanzen geerntet und chemisch aufgearbeitet. Neben dem Pressrückstand und dem Dialysat wurden drei Fraktionen des Eiweiß (Chloroplastensediment, normales Pflanzenprotein und Virusprotein) gewonnen und auf Aktivität mittels Zählrohr untersucht. Das Virusprotein zeigte eine hohe Aktivität. Besonders hoch war die Aktivität des Chloroplasteneiweiß, wogegen das Dialysat eine auffallend geringe Aktivität aufwies; das normale Pflanzenprotein zeigte dieselbe Aktivität wie das Virusprotein. Die Verteilung der Aktivität auf verschiedene Fraktionen muß in weiteren Versuchen unter quantitativer genaueren Bedingungen untersucht werden; die hier mitgeteilten Ergebnisse können nur als vorläufig und orientierend gelten, da es uns zunächst lediglich auf einen qualitativen Nachweis des Einbaus von Radiophosphor in das Virusprotein ankam. In dieser Beziehung ist das Ergebnis positiv; es gelingt auf biologischem Wege, Virusprotein mit einem radioaktiven Isotop zu markieren.

Durch Anwendung der Indicatormethode ergibt sich somit eine Reihe von Möglichkeiten, den chemischen Aufbau des Virusproteins und seine Beziehungen zu verschiedenen Fraktionen der Wirtspflanzen genau zu untersuchen und dadurch tiefere Einblicke in den Aufbau und die Vermehrung dieser interessanten, an der Grenze des Lebendigen stehenden Gebilde zu tun.

Schlußbemerkungen.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde in der kurzen und deswegen notwendigerweise fragmentarischen Darstellung zu zeigen versucht, daß die Neutronenbestrahlung als solche und vor allem die Indicatormethode mit künstlich-radioaktiven Isotopen recht viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten finden können. In manchen Fällen werden durch die Feinheit der Methode sicherlich auch ganz neue Forschungswege und Möglichkeiten eröffnet werden. Man darf vor allem nicht vergessen, daß sich die Forschung auf diesen Gebieten erst in ihren Anfängen befindet, und daß man alle Anwendungsmöglichkeiten und Aussichten deshalb zunächst noch gar nicht übersehen kann. Mit Vervollkommenung der Technik der Neutronenerzeugung und der chemischen Methoden der Trennung und Konzentrierung radioaktiver Isotope wird die Indicatormethode mit künstlich radioaktiven Isotopen sicherlich auf verschiedenen Gebieten der technologischen, chemischen und biologischen Forschung eine große Rolle spielen.

Schrifttum.

- Ansaldo, E., L. R. Hafstal u. M. A. Tuve, Neutron yields from artificial sources, Physic. Rev. 51, 896 [1937].
Born, H. J., Versuche mit radioaktivem Phosphor an Ratten, Naturwiss. 28, 476 [1940].
Born, H. J., A. Lang, G. Schramm u. K. G. Zimmer, Versuche zur Markierung von Tabakmosaikvirus mit Radiophosphor, ebenda 29, 222 [1941].
Born, J. J. u. H. A. Timofeff-Ressovsky, Versuche mit radioaktivem Chlor-Isotop an Mäusen, ebenda 28, 253 [1940]; Versuche mit radioaktivem Arsen an Mäusen, ebenda 29, 182 [1941].*

- Born, H. J., N. W. Timofeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, Anwendungen der Neutronen und der künstlich radioaktiven Stoffe in Chemie und Biologie, Umschau Wiss. Techn. 45, 83 [1941].
Born, H. J. u. K. G. Zimmer, Anwendungen radioaktiver Isotope bei Untersuchungen über die Filtration von Aerosolen, Naturwiss. 28, 447 [1940]; Untersuchungen an Schwebstoff-Filtern mittels radioaktiver Stoffe, Gasmaske, Nr. 2 [1940].
Bouwers, A., Die Technik der Neutronenerzeugung und der Erzeugung künstlicher Radioaktivitäten, Strahlentherap. 63, 537 [1938].
Bouwers, A., F. A. Heijl u. A. Kunike, A neutron generator, Physica 4, 153 [1937].
Broglie, L. de: Licht und Materie. Hamburg 1940.
Chievitz, O. u. G. Hevesy, Radioactive indicators in the study of phosphorus metabolism in rats, Nature [London] 136, 754 [1935]; Studies on the metabolism of phosphorus in animals, Kgl. danske Vidensk. Selsk. biol. Medd. 113, Nr. 9 [1937].
Curie, I. u. F. Joliot, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. 198, 254 [1934]; s. a. diese Ztschr. 49, 367 [1936].
Diebner, K. u. E. Graßmann: Künstliche Radioaktivität. Leipzig 1939.
Erbacher, O., Welche Möglichkeiten bietet die künstliche Radioaktivität für die praktische Chemie?, Umschau Wiss. Techn. 42, 1191 [1938].
Erbacher, O. u. K. Philipp, „Die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indikatoren“, diese Ztschr. 48, 409 [1935]; Trennung der radioaktiven Atome von den isotopen stabilen Atomen, Z. physik. Chem., Abt. A 176, 169 [1936]; Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop, ebenda 179, 263 [1937].
Fermi, E., Ric. sci. Progr. tecnic. Econ. naz. 1, 283, 330 [1934].
Fermi, E., E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segre, Proc. Roy. Soc. [London] 146, 483 [1934].
Fleischmann, R., „Kornchemie“, diese Ztschr. 53, 485 [1940].
Gertach, J., Über den Verbleib natürlich-radioaktiver Stoffe im Organismus nach parenteraler Zuführung, Naturwiss. 29, 300 [1941].
Hahn, L. u. G. Hevesy, Interaction between the phosphatides of the plasma and the corpuscles, Nature [London] 144, 72 [1939]; Phosphatide exchange between plasma and organs, ebenda 144, 204 [1939]; A method of blood volume determination, Acta Physiol. scand. 1, 3 [1940].
Hahn, L., G. Hevesy u. O. Rehbe, Permeability of corpuscles and muscle cells to potassium ions, Nature [London] 143, 1021 [1939]; Do the potassium ions inside the muscle cells and blood corpuscles exchange with those present in the plasma?, Biochemical. J. 33, 1549 [1939].
Hahn, O.: Applied Radiochemistry. London 1936.
Heijn, F. A., Erzeugung und Anwendung von Neutronen, Philips' techn. Rdsch. 3, 339 [1938].
Hevesy, G. u. A. H. W. Aten, Interaction of plasma phosphate with the phosphorus compounds present in the corpuscles, Kgl. danske Vidensk. Selsk. biol. Medd. 14, Nr. 5 [1939].
Hevesy, G. u. L. Hahn, Origin of phosphorus compounds in hens' eggs, ebenda 14, Nr. 2 [1938]; Rate of penetration of phosphatides through the capillary wall, ebenda 15, Nr. 6 [1940]; Exchange of cellular potassium, ebenda 16, Nr. 1 [1941].
Hevesy, G. u. F. A. Paneth, Radioelements as indicators in chemical and biological research, Sci. Progr. 125, 38 [1937]; Radioactivity, London 1937.
Jordan, P.: Die Physik des 20. Jahrhunderts. Braunschweig 1936; Die Stellung der Quantenphysik zu den aktuellen Problemen der Biologie, Arch. ges. Virusforsch. 1, 1 [1939].
Kausche, G. A.: Virus und Viruskrankheiten bei Mensch, Tier und Pflanze. Berlin 1930.
Lawrence, E. O., The biological action of neutron rays, Radiology 29, 313 [1937].
Livingston, M. S. u. H. A. Bethe, Nuclear physics, Rev. Physics 9, 245 [1937].
Paneth, F. A.: Radioelements as indicators. New York 1928.
Rasetti, F.: Elements of nuclear physics. London 1937.
Riehl, N. W., N. W. Timofeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, Wirkungsmechanismus ionisierender Strahlen auf biologische Elementareinheiten, Naturwiss. 29, Heft 42/43 [1941].
Stanley, W. M., The biophysics and biochemistry of viruses, J. appl. Physics 9, 148 [1938]; The reproduction of virus proteins, Amer. Naturalist 72 [1938].
Starke, K., Anreicherung des künstlich radioaktiven Arsen-Isotops, Naturwiss. 28, 631 [1940].
Sueb, H., „Die Bedeutung des Neutrons für die Chemie“, diese Ztschr. 53, 522 [1940].
Szilard, L. u. T. A. Chalmers, Nature [London] 134, 462 [1934].
Timofeff-Ressovsky, N. W.: Experimentelle Mutationstorschung in der Vererbungslehre. Dresden 1937; Auslösung von Mutationen durch Neutronenbestrahlung, Fortschr. u. Fortschr. 14, 165 [1938]; Eine biophysikalische Analyse des Mutationsvorganges, Nova Acta Leopoldina, Nr. 60 [1940].
Timofeff-Ressovsky, N. W., u. K. G. Zimmer, Neutronenbestrahlungsversuche zur Mutationsauslösung bei Drosophila, Naturwiss. 26, 362 [1938].
Zimmer, K. G.: Strahlungen. Leipzig 1937; Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. I, Strahlentherap. 63, 517, [1938]; Aussichten der praktischen Verwendung der Bestrahlung mit schnellen Neutronen, Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 58, Kongr.-H. [1938]; Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. III, Strahlentherap. 68, 74 [1940].
Zimmer, K. G., u. N. W. Timofeff-Ressovsky, Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. II, ebenda 63, 528 [1938]; Note on the biological effects of densely ionizing radiation, Physic. Rev. 15, 411 [1939].
Zirkle, R. E., P. C. Aebersold u. E. R. Dempster, The relation of the biological effectiveness of fast neutrons and X-rays upon different organisms, Amer. J. Cancer 29, 556 [1937].*

Eingeg. 21. April 1941. [A. 33.]

Über die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung mit lichtelektrischen Spektralphotometern

on Dozent Dr. G. KORTÜM, Tübingen. Physikal.-Chem. Abt. des Chemischen Instituts der Universität

Vorbemerkung der Redaktion: Wir haben in den letzten Jahren das Gebiet der Colorimetrie besonders gepflegt, vor allem lag uns an einer kritischen Betrachtung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden. Man scheint nämlich vielerorts eine bequeme und apparativ schon weitgehend durchgebildete Meßmethode unter sehr unzutreffenden Vorstellungen über ihre Leistungsgrenzen einzusetzen.

Das Thema soll daher zunächst nicht mehr in unserer Zeitschrift, sondern in einer speziellen „Colorimetrie-Tagung“ weitergesponnen werden, welche die Arbeitsgruppe für Analytische Chemie beim Verein Deutscher Chemiker in diesem Winter veranstalten wird. Themenvorschläge, Vortragssammeldungen sind schon heute willkommen (Stelle für Arbeitsgruppen, Berlin W 35, Potsdamer Straße 111).

Vielelleicht werden auch zu nachfolgender Arbeit Zuschriften eingehen, welche andere Auffassungen vertreten. Solche Einsendungen sind zwar erwünscht, indessen werden sie vor der Colorimeter-Tagung nicht mehr zum Druck gegeben werden.

Grundsätzliche Überlegungen.

Die Reproduzierbarkeit visueller spektralphotometrischer Messungen ist bekanntlich durch den relativen Intensitätsunterschied dJ/J begrenzt, auf den das Auge beim Vergleich zweier benachbarter Felder gerade noch reagiert. Sie beträgt im günstigsten Spektralbereich ($560 \text{ m}\mu$) etwa 1% und sinkt nach beiden Seiten des Spektrums beträchtlich ab. Aus dieser empirisch festgestellten Reproduzierbarkeit $dJ/J = 0,01$ erhält man den relativen Fehler und damit die Genauigkeit der gemessenen Extinktion E bzw. der zu bestimmenden

Konzentration c durch Differentiation des Beerschen Gesetzes:

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc}{c} = \frac{-0,4343}{E} \cdot \frac{dJ}{J} \quad (1)$$

Der relative Fehler wird also um so kleiner und damit die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung um so größer, je größer die Extinktion der Lösung ist. Daß man den Fehler nicht beliebig klein machen kann, liegt entweder daran, daß bei sehr großen Extinktionen ($E > 2$) die Intensität des Lichtes so stark geschwächt wird, daß die Messung nicht mehr

in das Gebiet der maximalen Kontrastempfindlichkeit des Auges fällt, wodurch die Reproduzierbarkeit dJ/J beträchtlich geringer wird, oder daran, daß bei hohen Extinktionen die Einstellgenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung gewöhnlich stark abfällt. Einer meßtechnisch günstigen Extinktion von etwa 1 entspricht also ein relativer Fehler von etwa 0,5% in der Konzentration, was also etwa die maximale, unter günstigen Bedingungen mit visuellen Methoden erreichbare Genauigkeit darstellt. Abgesehen von dieser begrenzten Genauigkeit spielen bei visuellen Methoden noch andere, nicht immer kontrollierbare Einflüsse eine Rolle, unter denen vor allem die Ermüdung des Auges bei längeren Meßreihen hervorgehoben sei, welche die Reproduzierbarkeit der Messung stark beeinträchtigen kann.

Aus diesen Gründen ist immer wieder versucht worden, das Auge durch objektive Meßverfahren zu ersetzen. Der Zweck objektiver Methoden besteht also in erster Linie darin, eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit der Messung und damit eine entsprechend höhere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung zu erreichen. Daneben besteht noch die Möglichkeit, die Messungen auf einen größeren Spektralbereich auszudehnen, als dies mit dem Auge möglich ist. Da die visuellen Apparate heute auf Grund langjähriger Erfahrungen eine kaum noch zu übertreffende konstruktive Vollendung erreicht haben, ist ihr Ersatz durch objektive Meßanordnungen nur dann sinnvoll, wenn diese höhere Meßgenauigkeit auch tatsächlich gewährleistet ist. Die meisten der in neuerer Zeit entwickelten lichtelektrischen Geräte werden aber dieser Forderung keineswegs gerecht, sie lassen im Gegenteil häufig nicht einmal die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreichen und bedeuten deshalb nicht einen Fortschritt, sondern einen Rückschritt der Meßmethodik. Die angeblich „hohe Genauigkeit“ solcher Apparate beruht sehr häufig auf der mangelnden Berücksichtigung einer Reihe von Fehlerquellen, die mit der Einführung der lichtelektrischen Zelle als Meßelement zwangsläufig wirksam werden und die scheinbar erreichte hohe Reproduzierbarkeit der Messung gewöhnlich illusorisch machen.

Der Vorteil der lichtelektrischen Zelle gegenüber dem Auge besteht darin, daß sie nicht auf relative Intensitätsunterschiede dJ/J , sondern auf absolute Intensitätsänderungen dJ reagiert, so daß ihre Empfindlichkeit durch Erhöhung der Lichtintensität fast beliebig gesteigert werden kann. Während man also bei visuellen Messungen fast stets den Fall vor sich hat, daß die Reproduzierbarkeit durch die Empfindlichkeit des Auges gegenüber kleinen relativen Intensitätsunterschieden dJ/J des Lichtes bestimmt wird, kann sie bei objektiven Methoden entweder durch die Empfindlichkeit der Zelle gegenüber der kleinen Intensitätsänderung dJ begrenzt sein, auf welche die Zelle eben noch anspricht, oder durch den Einstell- bzw. Ablesefehler der eigentlichen Meßvorrichtung, also z. B. der Meßblende, des Teilkreises, der Galvanometerskala usw. Es ist deshalb z. B. sinnlos, auf Grund hoher Empfindlichkeit der Photozelle eine Reproduzierbarkeit der gemessenen Extinktion von 0,1% anzugeben, wenn man zur Messung des Photostromes den Ausschlag eines Zeigerinstruments mit Skalenablesung benutzt, da bereits der Ablesefehler derartiger Instrumente wesentlich größer ist.

Unter der Annahme, daß die Reproduzierbarkeit der Messung durch den von der Zelle eben noch registrierten Intensitätsunterschied dJ gegeben ist, was man durch Wahl eines genügend empfindlichen Galvanometers bzw. durch genügend feine Unterteilung der Skala der Lichtschwächungseinrichtung in den meisten Fällen erreichen kann, ergibt sich für den relativen Fehler der Messung und damit für die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung aus Gl. (1) ein etwas verschiedener Ausdruck, je nachdem man eine Ausschlags- bzw. Kompensationsmethode oder eine Substitutionsmethode zur Messung benutzt.

Misst man nacheinander die Lichtintensitäten J_0 und $J = J_0/10^E$ (mit dem Lösungsmittel bzw. mit der Lösung im Strahlengang der Zelle)²⁾ in Form des von der Zelle gelieferten Stromes, wobei die Messung direkt durch Galvanometerausschlag oder indirekt durch Kompensation des Photostromes mit Hilfe eines Potentiometers erfolgen kann, so hat man eine Ausschlags- bzw. Kompensationsmethode vor sich. Da die Einzelfehler der beiden Messungen in derselben Richtung liegen können, ergibt sich der maximale Gesamtfehler durch Addition der beiden Einzelfehler nach Gl. (1) zu

$$\frac{dE}{E} = - \left(\frac{0,4343}{J_0 \cdot E} \cdot dJ + \frac{0,4343 \cdot 10^E}{J_0 \cdot E} \cdot dJ \right) = \frac{0,4343}{J_0 \cdot E} (1 + 10^E) \cdot dJ \quad (2)$$

Erfolgt die Messung in der Weise, daß man die absorbierende Lösung durch eine meßbare Lichtschwächung ersetzt und beidemal

¹⁾ Definitionsgemäß ist $E = \log \frac{J_0}{J}$, also $J = \frac{J_0}{10^E}$

auf den gleichen Galvanometerausschlag bzw. bei Kompensation auf Null einstellt (Substitutionsmethode), so ist die wirksame Lichtintensität bei beiden Einzelmessungen gleich J , und man erhält für den relativen Gesamtfehler der Messung

$$\frac{dE}{E} = - \frac{2 \cdot 0,4343 \cdot 10^E}{J_0 \cdot E} \cdot dJ \quad (3)$$

Wie man sieht, nimmt der relative Fehler der Messung nicht mehr umgekehrt proportional mit E ab, wie bei visuellen Messungen, sondern geht durch ein Minimum, da der Ausdruck $10^E/E$ sowohl für große als auch für kleine Werte von E anwächst. Das Minimum liegt bei $E = 0,4343$, bei dieser Extinktion ist deshalb die Meßgenauigkeit am größten; innerhalb des Bereiches $0,1 < E < 1,1$ wächst der Fehler etwa auf den doppelten Betrag an, und erst außerhalb dieser Grenzen wird er rasch größer. Der zahlenmäßige Betrag des Fehlers hängt von J_0 und dJ ab; er wird um so geringer, je höher die zur Verfügung stehende Lichtintensität J_0 und je größer die Empfindlichkeit der Zelle, d. h. je kleiner die von der Zelle eben noch registrierte Intensitätsänderung dJ ist.

Die angestellten Überlegungen gelten nicht, wie schon erwähnt, wenn die Reproduzierbarkeit der Messung nicht durch dJ , sondern durch die Ablesegenauigkeit des Stromanzeigegeräts begrenzt ist. Dies gilt insbesondere für Zeigerinstrumente mit Skalenablesung. Eine vollständige Fehlerrechnung über den Einfluß des Ablesefehlers von Meßinstrumenten auf die Bestimmung der Extinktion mittels Ausschlagsmethoden zeigt²⁾, daß der Fehler für die üblichen Drehspul-Präzisionsinstrumente im Extinktionsbereich $0,1 < E < 1,1$ zwischen 0,5 und 1% beträgt, so daß man höchstens die gleiche Meßgenauigkeit erreicht wie bei visuellen Messungen unter günstigen Bedingungen. Eine höhere Genauigkeit läßt sich in diesem Fall nur bei Benutzung von genügend empfindlichen Spiegelgalvanometern erreichen, wobei darauf zu achten ist, daß der gemessene Ausschlag auf einer Kreisbogenskala abgelesen bzw. auf eine solche korrigiert wird, da sonst entstehenden Fehler wesentlich größer sind als die Ablesefehler der Skala selbst.

Die abgeleiteten Gleichungen für die mit lichtelektrischen Methoden erreichbare Meßgenauigkeit verlieren jedoch immer dann ihre Gültigkeit, wenn durch Inkonstanz der Meßbedingungen oder mangelhafte Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften der Photozellen zusätzliche und nicht kontrollierbare Fehlerquellen einen wesentlich größeren Einfluß gewinnen als die Empfindlichkeit der Zelle bzw. die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung. Dies ist jedoch bei den im Handel befindlichen lichtelektrischen Geräten fast allgemein der Fall, so daß eine kritische Überprüfung der mit ihnen angeblich erreichbaren Meßgenauigkeit in jedem Fall geboten erscheint.

Ausschlags- und Kompensationsmethoden.

Die denkbar einfachste Anordnung für lichtelektrische Extinktionsmessungen stellt eine Einzellen-Ausschlagsmethode dar, deren wesentliche Meßelemente aus Lichtquelle, Filter, zwei vertauschbaren Küvetten mit Lösung und Lösungsmittel, Photozelle und Strommeßinstrument bestehen. Sie kommt z. B. in den Geräten nach Hirschmüller-Bechstein³⁾ Th. W. Schmidt⁴⁾ und im „Neo-Helcometer“⁵⁾ zur Anwendung. Die zu messende Extinktion ergibt sich aus dem Verhältnis der Ausschläge des Strommeßinstruments bei Vertauschung von Lösung und Lösungsmittel im Strahlengang. Dieses Verfahren hat zwei grundlegende Voraussetzungen, nämlich einmal, daß Photostrom und auffallende Lichtintensität einander streng proportional sind und zweitens, daß die Lichtquelle während der beiden Messungen keine Helligkeitsschwankungen zeigt. Beschränkt man die Betrachtungen auf Photoelemente (Halbleiterzellen), die praktisch ausschließlich in den käuflichen Geräten Verwendung finden, so stellt bereits die erste Forderung eine starke Begrenzung der erreichbaren Meßgenauigkeit dar, denn bei diesen Zellen ist schon aus prinzipiellen Gründen eine strenge Proportionalität zwischen Photostrom und Beleuchtungsstärke nicht vorhanden⁶⁾. Eine angenäherte Proportionalität erhält man bei niedrigem äußeren Widerstand und kleinen Lichtintensitäten, wie sie gerade im Interesse der Empfindlichkeit der Methode nicht erwünscht sind. Wie neue von Lange⁷⁾ ausgeführte Messungen zeigen, besitzen die Abweichungen von der Proportionalität aber auch bei sehr geringen Beleuchtungsstärken und bei dem

²⁾ Th. W. Schmidt, Z. Instrumentenkunde **55**, 333, 357 [1935].

³⁾ Vgl. E. Landt u. H. Hirschmüller, Z. Zuckerind. **87**, 449 [1937]; Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin.

⁴⁾ Th. W. Schmidt, a. a. O.; Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin.

⁵⁾ Hersteller: Hellige & Co., Freiburg i. Br.

⁶⁾ Vgl. dazu G. Kortüm, diese Ztschr. **50**, 200 [1937].

⁷⁾ B. Lange: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 2. Aufl., I, 74 [1940].

geringen Intensitätsverhältnis von 1:2 oder 1:4 noch Beiträge zwischen 0,1 und 3%, so daß schon aus diesem Grunde eine Reproduzierbarkeit der Messung von nur 1% nicht mehr mit Sicherheit gewährleistet ist.

Noch wesentlich größer werden die Unsicherheiten der Meßergebnisse, wenn die Lichtquelle Helligkeitsschwankungen zeigt. Will man z. B. eine Extinktion von 0,100 messen, so mögen die Galvanometerausschläge entsprechend den Intensitäten J_0 und J 1000 bzw. 794 Skalenteile betragen. Hat sich nun die Lichtintensität bei der zweiten Messung infolge einer Spannungsschwankung z. B. um 1% erhöht, so mißt man statt dessen 802 Skalenteile, was einer Extinktion von 0,096 entspricht, d. h. man macht bereits einen Fehler von 4%. Umgekehrt muß man die Lichtintensität auf etwa 0,2% konstant halten, damit der Extinktionsfehler nicht mehr als 1% beträgt! Selbst bei einer Extinktion von 0,5 macht eine Schwankung der Lichtintensität um 1% noch immer einen Fehler von 1% in der zu bestimmenden Konzentration aus. Wie diese Beispiele zeigen, müssen bei Ausschlagsmethoden schon außerordentlich hohe Anforderungen an die Konstanz der Lichtquelle gestellt werden, damit man nur die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreicht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Spannungsschwankungen bei vollbelasteten Glühlampen wegen ihrer steilen Charakteristik etwa 4—7fach größere Helligkeitsschwankungen des Lichtes, je nach dem benutzten Spektralbereich, zur Folge haben, so daß eine Reduktion der Netzspannungsschwankungen auf $\pm 0,5\%$ mit Hilfe von Stabilisatoren, wie sie z. B. beim Neo-Helcometer vorgesehen ist⁸⁾, keineswegs genügt.

Man kann diesen großen Einfluß von Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle verringern, indem man zur Kompensation des Photostroms eine zweite Zelle benutzt (Zweizellenmethoden)⁹⁾. Dies geschieht durch Veränderung des Intensitätsverhältnisses zweier von der gleichen Lichtquelle ausgehender Lichtbündel, die auf die beiden Zellen fallen, oder durch eine geeignete Brückenschaltung. Das Galvanometer dient dabei als Nullinstrument. Auf diese Weise wirken sich Intensitätsschwankungen der Lichtquelle auf beide Zellen gleichmäßig aus und kompensieren sich somit gegenseitig, so daß die Nullstellung weitgehend von ihnen unabhängig wird. Bringt man nun in den Strahlengang der einen Zelle die absorbierende Lösung an Stelle des Lösungsmittels, so entsteht am Nullinstrument ein Ausschlag, der ein Maß für die Extinktion der Lösung bildet. Dieser Ausschlag ist jedoch, da jetzt keine Kompensation mehr besteht, ebenfalls von der Helligkeit der Lichtquelle abhängig und deshalb bei Schwankungen der Lichtintensität ebenfalls nicht mehr konstant. Infolge der teilweisen Kompensation sind dagegen die Schwankungen der gemessenen Extinktion nicht mehr größer als die Schwankungen der Lichtquelle selbst. Um also die Reproduzierbarkeit visueller Methoden zu erreichen, muß man auch in diesem Fall die Helligkeit der Lichtquelle auf wenigstens 1% und damit die an der Lampe liegende Spannung auf 0,2% konstant halten, was ebenfalls die Benutzung der Netzspannung ohne besondere Stabilisatoren ausschließt.

Berücksichtigt man ferner, daß als Strommeßgerät in der Regel Zeigerinstrumente mit Skalenablesung benutzt werden, deren Ablesefehler in dem günstigen Extinktionsbereich der Messungen bereits zwischen 0,5 und 1% liegt, so ergibt sich, daß man mit derartigen Ausschlags- und Kompensationsmethoden unter günstigsten Verhältnissen zwar die Reproduzierbarkeit visueller Methoden gelegentlich erreichen kann, daß aber keinerlei Gewähr dafür vorhanden ist, dieselbe auch stets zu erreichen, ganz abgesehen davon, daß der eigentliche Zweck objektiver Methoden, nämlich die Erreichung höherer Meßgenauigkeiten als bei visuellen Methoden, völlig verfehlt ist.

Substitutionsmethoden.

Man kann die für Ausschlags- und Kompensationsmethoden grundlegenden Bedingungen der Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität und der Helligkeitskonstanz der Lichtquelle völlig vermeiden, wenn man zu Substitutionsmethoden übergeht, wie sie unter Benutzung von Alkalimetallzellen nun schon bald 20 Jahre in Gebrauch

⁸⁾ Vgl. O. H. Weber, diese Ztschr. **54**, 56 [1941].

⁹⁾ Nach diesem Prinzip arbeitet z. B. das Gerät nach B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

sind¹⁰⁾. Man kompensiert die Photoströme zweier Zellen mit der absorbierenden Lösung im Strahlengang der einen Zelle und ersetzt die Extinktion der Lösung durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächung, so daß man stets an derselben Stelle der Zellcharakteristik arbeitet, der von der Photozelle gelieferte Strom also während der ganzen Messung konstant bleibt und man eine reine Nullmethode vor sich hat. Macht man die Ablesegenaugigkeit der Lichtschwächungsvorrichtung genügend groß, so sind alle Voraussetzungen gegeben, um ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit zu erreichen. Substitutions-Zweizellenmethoden liegen z. B. den im Handel befindlichen Geräten von Hilger¹¹⁾ und von Havemann¹²⁾ zugrunde; erstere verwenden zur meßbaren Lichtschwächung einen rotierenden Sektor bzw. eine Meßblende, letzteres den Abstand der Meßphotozelle von einer durch die zu messende Lichtintensität beleuchteten Milchglasscheibe. Nur mit Hilfe derartiger Substitutionsmethoden ist man überhaupt in der Lage, eine größere Reproduzierbarkeit der Messung und damit eine größere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmungen zu erreichen als mit visuellen Methoden.

Einfluß polychromatischen Lichtes.

Der in früheren Arbeiten¹³⁾ hervorgehobene Gegensatz zwischen colorimetrischen und spektralphotometrischen Methoden¹⁴⁾ bez. ihrer Eignung für Konzentrationsbestimmungen wird durch Einführung der Photozelle an Stelle des Auges nicht abgeschwächt, sondern im Gegenteil noch verschärft. Der grundsätzliche Unterschied zwischen colorimetrischen und spektralphotometrischen Messungen besteht darin, daß bei letzteren die als Grundlage der Konzentrationsbestimmung dienende „Eichkurve“ von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes abhängt, während sie bei colorimetrischen Messungen davon völlig unabhängig ist. Diese Abhängigkeit der Eichkurve von der Lichtzusammensetzung ist nun wesentlich größer als bei visuellen Methoden aus drei Gründen: 1. Lichtelektrische Methoden verlangen, sollen sie genügend empfindlich sein, eine erheblich hellere Lichtquelle als visuelle Methoden, wie schon aus Gleichung (3) deutlich wird. Aus diesem Grunde ist man auf die Verwendung relativ breiter Filter bzw. weiter Spalte bei Benutzung von Monochromatoren angewiesen¹⁵⁾ und muß daher stets mit mehr oder weniger polychromatischem Licht arbeiten, selbst dann, wenn man Spektrallampen benutzt, da man auch bei diesen zur Erreichung genügender Intensität keine zu engen Sperrfilter verwenden kann. 2. Der Einfluß veränderlicher spektraler Zusammensetzung des Lichtes auf die Lage der Eichkurve kann durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Zellen vervielfacht werden, wenn diese etwa für Licht, das von der zu messenden Substanz nicht absorbiert wird, wesentlich empfindlicher ist, als für das eigentliche Meßlicht. Dies wird besonders dann von Bedeutung, wenn die Messung in einem Spektralgebiet erfolgt, in welchem die Empfindlichkeitskurve der Zelle bereits stark abfällt. 3. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Zelle ist außerdem noch für verschiedene Teile der Zelloberfläche verschieden, so daß die Reproduzierbarkeit der Eichkurve auch noch vom geometrischen Strahlengang abhängt. Dies bedeutet, daß geringfügige Änderungen in den Meßbedingungen, die für visuelle Methoden völlig belanglos sind, wie z. B. geringe Verschiebungen der Lampenstellung, Einengung des Strahlenbündels durch Meßblenden usw., für die objektive Messung bereits Fehler hervorrufen können, die außerhalb der an sich erreichbaren Reproduzierbarkeit der Messung liegen.

Diese Überlegungen werden durch die Praxis bestätigt, wie schon aus den früher mitgeteilten Messungen¹⁶⁾ hervorging. Legt man die dort angegebenen mit dem Spektralphotometer von Lange unter konstant gehaltenen Bedingungen aufgenommenen Eichkurven für Naphtholgelb bzw. Benzopurpurin bei verschiedenen Lampenspannungen der Konzentrationsbestimmung von Lösungen unbekannter Konzentration zu-

¹⁰⁾ Vgl. II. v. Halban u. K. Siedentopf, Z. physik. Chem., Abt. A **100**, 208 [1922].

¹¹⁾ A. Hilger, London.

¹²⁾ R. Havemann, Biochem. Z. **301**, 105 [1939]; Hersteller: W. Kauthausen, Berlin-Dahlem.

¹³⁾ G. Kortüm u. M. Seiler, diese Ztschr. **52**, 687 [1939]; G. Kortüm u. J. Grambow, ebenda **53**, 183 [1940].

¹⁴⁾ Bei ersteren werden Vergleichslösungen des zu bestimmenden Stoffes, bei letzteren absolute Lichtschwächungsvorrichtungen zur Messung verwendet.

¹⁵⁾ Dies gilt nicht, wenn man den Photostrom nachträglich verstärkt.

¹⁶⁾ G. Kortüm u. J. Grambow, diese Ztschr. **53**, 185 [1940].

grunde, so können die durch Schwankungen der Netzspannung von $\pm 10\%$ bewirkten Fehler in Prozenten für verschiedene Konzentrationen der zu messenden Lösungen folgende Werte annehmen:

Tabelle 1.

Naphtholgelb in Mol/l.....	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$\Delta c\%$ bei 10% Spannungsänderung	8,6	14,8	19,1	24,5	64,4
$\Delta c\%$ bei 20% Spannungsänderung	21,0	38,7	54,8	73,8	100,9
Benzopurpurin in Mol/l	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	
$\Delta c\%$ bei 10% Spannungsänderung	0,9	1,4	1,8	4,4	
$\Delta c\%$ bei 20% Spannungsänderung	3,1	4,3	7,2	11,2	

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, kann die durch Spannungsschwankungen des Netzes bewirkte Veränderlichkeit der spektralen Lichtzusammensetzung auch bei Zweizellen-Substitutionsmethoden außerordentlich große Fehler bei der Konzentrationsbestimmung mittels Eichkurven hervorrufen, wenn man zur Zerlegung des Lichtes sehr breite Filter verwendet, wie es bei diesen Messungen der Fall war (Halbwertsbreite etwa 1000 Å). Daraus ergibt sich die Unzulässigkeit der von Havemann¹⁷⁾ aufgestellten Forderung, daß man im Interesse einer möglichst hohen Lichtintensität die Halbwertsbreite der verwendeten Filter so groß wie möglich wählen soll. Macht man in erster grober Näherung die Annahme, daß Spannungsänderung und Fehler einander proportional sind, so bedeutet dieses Ergebnis, daß man unter den gegebenen Verhältnissen die Lampenspannung auf wenigstens 0,1% konstant halten muß, wenn man die Reproduzierbarkeit der Eichkurve in den bei visuellen Messungen üblichen Grenzen erreichen will!

Selbst für den Fall, daß man den Spektralbereich genügend eng wählen kann und eine genügend konstante Spannungsquelle zur Verfügung hat, wird man eine langsame Veränderung der Eichkurve infolge der durch Alterung der Lampe bedingten Temperaturänderung des Glühfadens nicht vermeiden können, worauf Havemann¹⁸⁾ neuerdings hingewiesen hat. Er sucht die hierdurch bedingten Meßfehler dadurch zu umgehen, daß er durch eine Testmessung an einer geeigneten unveränderlichen Extinktion (Filterglas) die jeweilige Abweichung von der ursprünglich aufgestellten Eichkurve, die durch den Alterszustand der Lampe und die gerade herrschende Netzspannung gegeben ist, bestimmt und damit den aus der Eichkurve entnommenen Konzentrationswert korrigiert. Die Berechtigung dieses Verfahrens leitet Havemann aus der von ihm gemachten Beobachtung ab, daß der durch eine bestimmte Spannungänderung bewirkte Fehler in der Konzentration über den gesamten Verlauf der Eichkurve angenähert konstant ist.

Diese Beobachtung Havemanns, von der er übrigens selbst eine Ausnahme findet¹⁹⁾, trifft nun keineswegs allgemein zu, wie ja schon aus Tabelle 1 sehr deutlich hervorgeht und wie sich auch bei einer Reihe von Messungen mit der weiter unten beschriebenen Anordnung ergab. Sie ist auch aus theoretischen Gründen gar nicht zu erwarten. Nach Tabelle 1 steigt der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung im Meßbereich der Eichkurven in den verschiedenen Fällen auf den 3-, 5- und sogar 8fachen Betrag an, aus einer einzigen Testmessung an irgendeinem Punkt der Eichkurve läßt sich also über den Fehler bei einer anderen Extinktion nichts Bestimmtes aussagen. Dieses Ergebnis bestätigt die schon vor einer Reihe von Jahren²⁰⁾ hervorgehobene Beobachtung, daß Eichkurven sich mit Photozellen nicht mit der notwendigen Genauigkeit reproduzieren lassen, so daß auch mit Hilfe einer Testmessung an einer unveränderlichen Extinktion die durch variable Glühfadentemperatur bedingten Fehler bei Messungen mit polychromatischem Licht nicht einmal so weit reduziert werden können, daß man die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreicht. Es liegt also der auf S. 443 diskutierte Fall vor, daß die Reproduzierbarkeit der Messung gar nicht durch die Empfindlichkeit der Photozelle oder durch die Ablesegenaugkeit der Meßvorrichtung, sondern vielmehr durch spezifische Eigenschaften der Zellen begrenzt ist, welche die an sich erreichbare Meßgenauigkeit wieder illusorisch machen.

¹⁷⁾ A. a. O.

¹⁸⁾ R. Havemann, diese Ztschr. **54**, 105 [1941].

¹⁹⁾ Vgl. Kurve III in Abb. 6 der angegebenen Arbeit.

²⁰⁾ G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 212 [1934].

Eine einfache Anordnung nach dem Zweizellen-Substitutionsprinzip.

Die käuflichen lichtelektrischen Spektralphotometer besitzen weiterhin einen großen Nachteil insofern, als der Zusammenbau der Einzelteile einschließlich der Beleuchtungslampe in einem relativ kleinen geschlossenen Gehäuse Temperaturänderungen hervorruft, die einerseits wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Absorption zahlreicher Stoffe und andererseits wegen der Temperaturabhängigkeit des Photostroms bei Photoelementen eine weitere zusätzliche Fehlerquelle bilden. Es gibt zahlreiche Substanzen, bei denen die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bis zu 1% pro Grad und mehr beträgt, so daß schon aus diesem Grunde eine sorgfältige Definition der Temperatur der Lösungen notwendig ist, wenn man wirklich eine höhere Meßgenauigkeit als bei visuellen Methoden erreichen will. Es sei deshalb im folgenden eine einfache von uns benutzte Anordnung beschrieben, die eine sorgfältige Temperaturkonstanz der Lösungen gewährleistet, alle Vorteile der Zweizellen-Substitutionsmethoden besitzt, sich leicht mit einiger Mechanikerarbeit aus Laboratoriumsmitteln und käuflichen Einzelteilen zusammensetzen läßt und außerdem den Vorteil hat, bei verbesserter Leistungsfähigkeit ganz wesentlich billiger zu sein als die unverhältnismäßig teuren käuflichen Geräte. Sie ist in Abb. 1a schematisch und in Abb. 1b in Ansicht dargestellt.

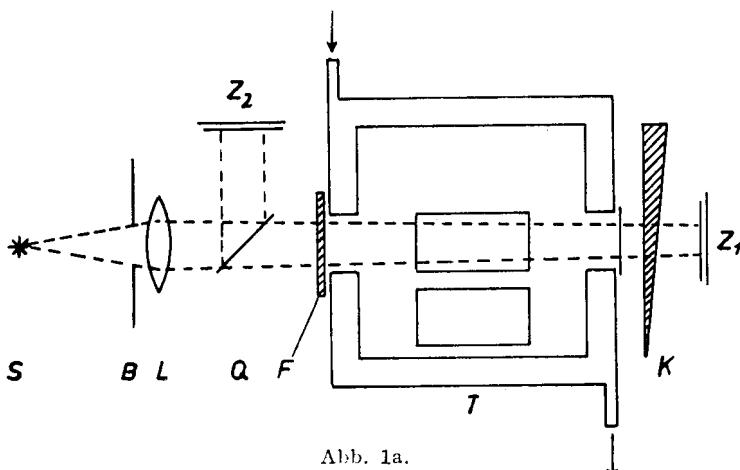


Abb. 1a.

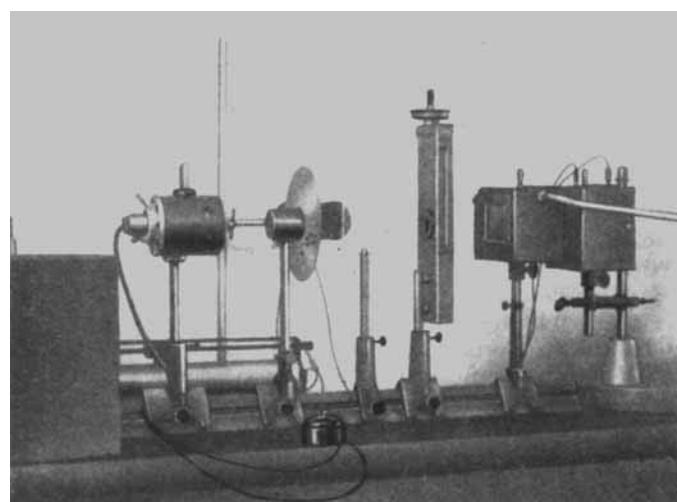


Abb. 1b.

Als Lichtquelle **S** dient eine Glühlampe mit möglichst punktförmigem Leuchtkörper (z. B. Osram Wi 34 oder 35) oder eine Hg-Punktlichtlampe (Heraeus, Hanau), die an einer Akkumulatorenbatterie oder an einer stabilisierten Netzspannung liegt. Die Irisblende **B** dient zur Regulierung der Gesamthelligkeit. Der Kondensor **L** macht das Licht schwach konvergent. Eine unter 45° zur optischen Achse geneigte Glas- bzw. Quarzplatte **Q** dient als Lichtteilung für die Meßzelle **Z₁** und die Kompensationszelle **Z₂** (Südd. App.-Fabrik Nürnberg). Die Flüssigkeitsküvetten befinden sich in einem mit Fenstern versehenen Trogkasten **T** mit doppelten Wänden und Böden von etwa 1 cm Zwischenraum, durch welche Thermostatenwasser gepumpt wird (z. B. mit einem Höppler-Thermostaten oder einer einfachen Flügelpumpe aus Glas, wie sie Schott & Gen., Jena, herstellen). Die Küvetten können entweder mit Hilfe eines

Schlittens vertauscht werden, oder es genügt auch eine einzige Küvette, die reproduzierbar in eine Klemmvorrichtung eingesetzt und nacheinander mit Lösung und Lösungsmittel gefüllt wird. Als Küvetten dienen verschmolzene Spiegelglas- bzw. Quarzküvetten je nach dem gewünschten Spektralbereich (z. B. Hellige, Freiburg, Br.; Leybold, Köln; Heraeus, Hanau). Die zu messenden Lösungen werden im Thermostaten vorgewärmt und dann in die Küvetten eingefüllt, die sich auf gleicher Temperatur befinden. Als meßbare Lichtschwächung dient ein Graukeil aus Graphit oder Grauglas von 100 mm nutzbarer Länge und 30 mm Breite mit einer Steigung von $E = 0,01$ je Millimeter, so daß eine Gesamt-extinktion von 1 gemessen werden kann (Hersteller: Zeiss-Ikon, Dresden)²¹⁾. Der auf einem Schlitten befestigte Keil (vgl. Abb. 2) wird mittels einer Präzisionsspindel von 1 mm Steigung verschoben, die zugehörige Trommel ist in 100 Teile geteilt, so daß noch 10^{-2} mm Keilverschiebung ablesbar sind. Auf diese Weise läßt sich noch eine Extinktion von 0,1 auf 0,1% genau ablesen. Die beiden Zellen werden in einer der üblichen Brückenschaltungen, von denen zwei in den Abb. 3a und 3b angegeben sind, gegeneinander kompensiert. Als Nullinstrument dient am besten das Lichtmarkgalvanometer von Siemens oder das Multiflex-Galvanometer nach Lange. Beschränkt man die Messungen auf das Spektralgebiet bis zu der starken Hg-Liniengruppe 366 m μ , so genügt die Verwendung von Glas für alle optischen Teile. Als Eintrittsfenster des Trogkastens dienen Lichtfilter F verschiedener Dicke im Normalformat 4 × 4 cm (Schott & Gen.,

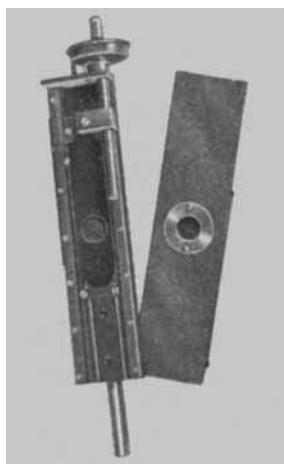


Abb. 2.

Jena; Zeiss, Jena), die durch Federn angepreßt werden. Die ganze Anordnung steht auf einer optischen Bank von 50 cm Länge, so daß die einzelnen Teile leicht zugänglich sind. Der Strahlengang läßt sich mit Hilfe von innen geschwärzten Schutzrohren leicht völlig abdecken, so daß die Apparatur auch im unverdunkelten Zimmer benutzt werden kann²²⁾.

Diese Anordnung ermöglicht es, die Lösungen auch längere Zeit auf $\pm 0,1^\circ$ konstant zu halten und dadurch jeden Temperaturfehler zu vermeiden. Dies ist deshalb von Wert, weil bei der aufeinanderfolgenden Messung verschiedener Extinktionen die Photoelemente gewöhnlich Trägheitsscheinungen zeigen, die sich im „Kriechen“ des Nullpunktes bemerkbar machen, so daß es wünschenswert ist, die Lösungen auch längere Zeit im Strahlengang lassen zu können. Wir haben ferner auch die Meßzelle Z_1 in einen ähnlichen Luftthermostaten eingesetzt und untersucht, ob Temperaturänderungen von insgesamt 4° , wie sie leicht bei Schwankungen der Zimmertemperatur sowie durch Aufheizung des Gerätes bei den käuflichen Apparaten vorkommen können, die Lage einer Eichkurve beeinträchtigen können. Während bei zwei Zellen die Eichkurven innerhalb der Fehlergrenze von 0,1% reproduzierbar waren, ergab eine dritte Zelle gleicher Herstellung und gleichen Alters Abweichungen bis zu 1,6% der Konzentration, was ein weiterer Hinweis darauf ist, wie schwierig eine höhere Reproduzierbarkeit bei solchen Messungen erreichbar ist²³⁾.

²¹⁾ Die durchstrahlte Keilfläche beträgt etwa 4 cm², wodurch kleine Unregelmäßigkeiten in der Steigung des Keils herausgemittelt werden.

²²⁾ Die ganze Apparatur wird auch von der Firma E. Bühler, Tübingen, gebrauchsfertig geliefert.

²³⁾ Alle Messungen wurden in sorgfältigster Weise von E. Sauter ausgeführt.

Die erneut nachgewiesene Unmöglichkeit, die durch Schwankungen in der spektralen Lichtzusammensetzung oder durch die spezifischen Eigenschaften der Photoelemente bedingten Fehlerquellen so weit auszuschalten, daß man die an sich mögliche hohe Reproduzierbarkeit lichtelektrischer Extinktionsmessungen wirklich ausnützen kann, führt zwangsläufig zu dem früher²⁴⁾ vorgeschlagenen und stets bewährten Verfahren, für jede Messung einen optisch gleichartigen Standard (Vergleichslösung) möglichst ähnlicher Extinktion zu verwenden, wodurch alle die beschriebenen Fehlerquellen wegfallen. Dies entspricht aber völlig einem colorimetrischen Verfahren, weshalb es gelegentlich auch als „Feincolorimetrie“ bezeichnet worden ist. Nur dieses Verfahren bietet die unbedingte Sicherheit, daß man eine gegenüber visuellen Methoden wesentlich erhöhte Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung in jedem einzelnen Fall auch wirklich erreicht. Der Einwand von Havemann, daß dieses Verfahren „die durch die Inkonstanz und die Ungenauigkeit bei der Herstellung der Vergleichslösungen bedingten Mängel aufweist“, gilt ja auch für die Methoden der „Eichkurven“, denn auch letztere sind ja durch die Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Eichlösungen beeinflußt. Wenn aber die Extinktion einer Lösung so unreproduzierbar herzustellen bzw. zeitlich so veränderlich ist, daß die jedesmalige Herstellung von Vergleichslösungen praktisch nicht möglich ist, so ist auch die Eichkurve entsprechend unzuverlässig, und es erübrigt sich ohnehin das Bemühen, die Konzentration durch Verwendung objektiver Methoden genauer als auf 1% bestimmen zu wollen. Für Extinktionsmessungen gilt ebenso wie für jegliches Messen die bekannte Erfahrungstatsache, daß eine Erhöhung der Meßgenauigkeit fast immer auch eine beträchtliche Erhöhung der apparativen Mittel und der aufzuwendenden Mühe erfordert macht. Eine „gesteigerte Meßgenauigkeit und eine Erleichterung und Beschleunigung der Messung“, wie sie Havemann fordert, schließen sich im allgemeinen gegenseitig aus.

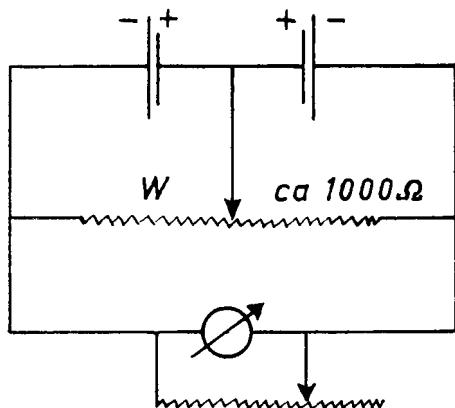


Abb. 3a.

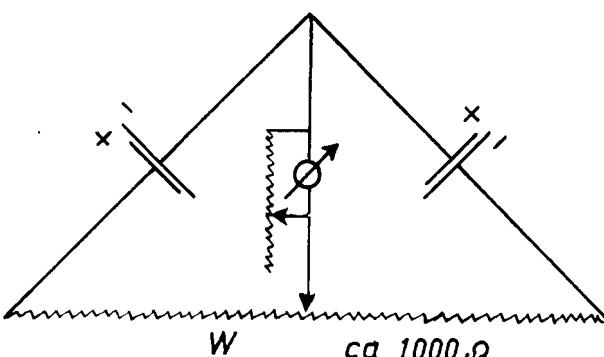


Abb. 3b.

Zur Nomenklatur optischer analytischer Meßverfahren.

Der Nachweis, daß es nur mit colorimetrischen bzw. „feincolorimetrischen“ lichtelektrischen Methoden unter

Benutzung eines optisch gleichartigen Standards gleicher Extinktion möglich ist, mit Sicherheit höhere Genauigkeiten der Konzentrationsbestimmung als bei visuellen Methoden zu erreichen, bestätigt die früher²⁵⁾ hervorgehobene Sonderstellung der Colorimetrie, da sie infolge ihrer Unabhängigkeit von der Lichtzusammensetzung gegenüber der Spektralphotometrie prinzipielle Vorteile besitzt. Die Bezeichnung „Absolutcolorimetrie“ für derartige ohne Vergleichslösungen arbeitende Verfahren ist deshalb geeignet, diesen prinzipiellen Vorteil der colorimetrischen Methoden zu verdecken, was ja schon daraus hervorgeht, daß diese Vorteile trotz langjähriger Verwendung dieser Methoden erst neuerdings¹³⁾ klar erkannt worden sind. In einer neueren Arbeit²⁶⁾ wendet sich Havemann dagegen, die ohne Vergleichslösungen mit polychromatischem Licht arbeitenden Methoden unter den Begriff „Spektralphotometrie“ einzuordnen mit der Begründung, daß der Ausdruck „Spektralphotometrie“ eine besonders klare Definition und Abgrenzung erfordere. Er versteht unter Spektralphotometern ausschließlich Apparate, mit denen man absolute Extinktionswerte und damit ganze Absorptionspektren bestimmen kann. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich aber auch Geräte, die mit monochromatischer Lichtzerlegung arbeiten, wie z. B. der „König-Martens“ oder das Spektralphotometer von Zeiss-Ikon nicht zu den „Spektralphotometern“ rechnen, denn zwischen ihnen und den lediglich mit Filtern arbeitenden Geräten, wie z. B. dem Fulfric-Photometer, besteht kein prinzipieller, sondern nur ein gra-

²⁴⁾ G. Kortüm u. H. v. Halban, a. a. O.

²⁵⁾ R. Havemann, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 182 [1941].

dueller Unterschied insofern, als man auch unter Benutzung eines Monochromators mit visuellen und lichtelektrischen Methoden keine absoluten Extinktionswerte messen kann, wie früher eingehend nachgewiesen wurde^{26). Dies liegt daran, daß man zur Erreichung genügender Intensität sowohl für das Auge als auch für die Photozelle stets gezwungen ist, mit relativ breiten Spalten zu arbeiten, so daß die wirksame Halbwertsbreite des verwendeten Lichtes noch immer zwischen 10 und 100 Å beträgt, wenn man etwa die gleiche Helligkeit zur Verfügung haben will, wie bei Benutzung der S-Filter beim *Fulfric*-Photometer. Man mißt daher auch in solchen Fällen keine absoluten Extinktionen, sondern lediglich Mittelwerte, die je nach der Breite des verwendeten Spektralbereichs und je nach der Absorptionskurve des untersuchten Stoffes mehr oder weniger unbestimmt sind, so daß es nur folgerichtig ist, die Extinktionsmessungen unter Benutzung von Filtern ebenfalls als „Spektralphotometrie“ zu bezeichnen,}

²⁶⁾ G. Kortüm u. H. v. Hallan, a. a. O.

da hier die Unbestimmtheit der gemessenen Werte lediglich etwas größer ist. Spektralphotometrie im Sinne *Havemanns* läßt sich nur mit Spektrographen genügender Dispersion treiben, bei denen man mit sehr engen Spalten und entsprechend höherer Reinheit des Lichtes (Halbwertsbreite 1 bis 3 Zehnerpotenzen kleiner als bei visuellen und lichtelektrischen Messungen) durch Summierung der auffallenden Intensität über längere Zeiten absolute Extinktionswerte mit einer Genauigkeit von etwa 1% erhalten kann. Da nach den vorliegenden Messungen die nach *Havemann*, „für die Praxis entscheidend wichtige Entbehrlichkeit einer Vergleichslösung“ gar nicht existiert, sondern im Gegenteil für genaue Messungen eine Vergleichslösung gar nicht entbehrlich werden kann, besteht kein Grund, den prinzipiellen Unterschied zwischen colorimetrischen und spektralphotometrischen Methoden durch unklare Begriffe wie „Absolutcolorimetrie“ zu verwischen, die lediglich dazu dienen, über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden völlig unklare Vorstellungen zu verbreiten.

Eingeg. 18. Juni 1941. [A. 42.]

Über die Calciumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat. II.

Von Dr. H. RUDY

Aus dem Forschungslaboratorium der Chemischen Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Vor kurzem wurde über Vergleichsversuche bezüglich der Zusammensetzung der Calciumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat berichtet¹⁾. Es war mit Hilfe der Seifenmethode (nach DIN-Vorschrift 8104) gefunden worden, daß zur vollständigen komplexen Bindung von 1 Calciumion bei 20° und p_{H} 8,5 1,25 Mol $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ bzw. 3,3 Mol $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ notwendig sind.

Die Bildung von Ca-Komplexen bei höherer Temperatur war vergleichsweise durch die Auflösung von Kalkseife festgestellt worden, u. zw. bis zu 80°. Aus unseren Kurven für die Auflösung von Calciumoleat war zu erkennen, daß das $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ dem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ bis zu Temperaturen von 80° eindeutig überlegen ist, daß die Unterschiede aber mit steigender Temperatur (40—80°) geringer werden.

Etwa gleichzeitig mit uns veröffentlichten *A. Chwala* u. *A. Martina*²⁾ ähnliche Versuche und kamen zu dem Ergebnis, daß beide Phosphate bei 80° gleich sind, daß über 85° indes eine leichte Überlegenheit des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ festzustellen sei. Wir haben zur Klärung dieses Widerspruchs die Wirksamkeit der beiden Phosphate mit Hilfe unserer früher beschriebenen Methode nunmehr auch im Temperaturbereich über 80° untersucht. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösvermögens wiederum im deutlich alkalischen Gebiet gemessen, in dem keine wesentliche Störung infolge der Hydrolyse zu befürchten ist. Die einzelnen p_{H} -Bereiche waren 12,3—12,7, 10,9—11,1 und 9,2—9,5, wobei vor allem auf die Einhaltung der p_{H} -Bereiche Wert gelegt wurde, so daß die Schwankungen nicht mehr als $\pm 0,2$ p_{H} -Einheiten betragen. Innerhalb dieser Schwankungsbreite kann man den Kalkseifenwert bei der sonstigen Fehlerbreite der Methode als konstant ansehen.

Die p_{H} -Messung von Seifenlösungen gelingt mit der Glaselektrode im allgemeinen ganz gut. Da eine derartige Messung während des Auflösungsvorganges unmöglich ist, haben wir die zur p_{H} -Einstellung notwendigen NaOH- bzw. HCl-Mengen jeweils in einem Vorversuch ermittelt und uns nach Beendigung jedes Versuchs mit Hilfe der Glaselektrode bei etwa 25° von der Richtigkeit des p_{H} -Wertes überzeugt.

Wir sind uns natürlich darüber im klaren, daß man damit die bei höherer Temperatur vorliegenden OH-Konzentrationen nicht einwandfrei ermitteln kann. Da sich die durch die Temperatur sich ergebenden Änderungen indes bei beiden Seifen-Phosphat-Mischungen etwa gleich auswirken dürften, spielt dies keine besondere Rolle.

Die Versuche wurden, wie früher beschrieben, mit Ca-Oleat aus Marseiller Seife durchgeführt. Zur Einstellung der Temperatur diente der Höppler-Ultrathermostat. Die nephelometrischen Messungen wurden am *Pulfrich*-Apparat der Firma Zeiss vorgenommen.

Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösvermögens bei pH 12,3—12,7.

Je 20 cm³ n/140 CaCl_2 -Lösung (entspr. 20° dH) wurden in einem 50-cm³-Jenaer-Becherglas mit 1,5 cm³ einer 4%igen, durch schwaches Erwärmen und rasches Abkühlen klar gehaltenen Lösung vom Marseiller Seife in dest. Wasser und 3 Tropfen n/2 NaOH versetzt. Es wurde rasch auf 60° erhitzt, zwecks gleichmäßiger Alterung 5 min dabei gehalten und dann die Anfangsstellung der Trommel bei der gewünschten Temperatur abgelesen. Dann wurden je nach Bedarf 0,5 cm³ oder mehr einer 5%igen Lösung von $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ bzw. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ zugegeben, der dadurch bedingte pH-Abfall durch 1 bis 2 Tropfen n/2 NaOH ausgeglichen und rasch abgelesen. Bis zur optischen Klarheit der reinen Natronseife genügten bei unserem Vorgehen, bei dem wir wie früher nur den rechten steilen Ast der Auflösungskurve aufnahmen, 2—3 Einzelbestimmungen, z. B. die Zugabe von 0,5, 1,0 und 1,5 cm³ Phosphatlösung. Das pH lag stets mindestens zwischen 12,3 und 12,7, meist sogar in noch engeren Grenzen. Es wurde mit Lyphanstreifen L 698 auf ungefähre Konstanz geprüft und der Absolutwert mit der Glaselektrode bestimmt. Die erforderliche Menge NaOH war durch Vorversuche ermittelt worden, so daß der eigentliche Auflösungsversuch ohne Unterbrechung vor sich ging. Wir haben uns natürlich wie früher davon überzeugt, daß der Lösungsvorgang bei der Ablesung auch tatsächlich beendet war und nicht etwa langsam weiterging. Zur Kontrolle haben wir weiterhin durch Zugabe der entsprechenden Mengen Wasser und n/2 NaOH (statt der Phosphatlösung) nachgeprüft, ob schon durch diese Verdünnung ein sichtbares Aufhellen der Kalkseifensuspension eintritt, und gefunden, daß dies nicht der Fall ist.

Wir haben wie früher Serienbestimmungen vorgenommen, derart, daß z. B. zur Festlegung des Kalkseifenlösvermögens bei 80° und pH 12,3 bis 12,7 nicht etwa ein einziger, sondern mindestens 4, meist aber noch mehr Versuche nacheinander durchgeführt wurden. Man erhält auf diese Weise einmal gute Durchschnittswerte und hat zum andernmal gleichzeitig eine Kontrolle über die Leistungsfähigkeit der Methode; denn bei gleichmäßigem Arbeiten müssen die Einzelkurven zusammenfallen. Daß dies tatsächlich gelingt, zeigt Abb. 1. Trotzdem dürfte eine Fehlerbreite von $\pm 10\%$ nicht zu hoch

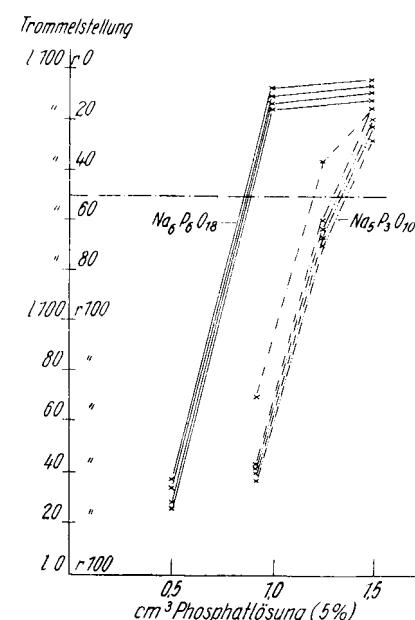


Abb. 1. Verlauf der Auflösung von Calciumoleat bei 95° u. pH 12,3—12,7.
(Durchschnitt: 0,87 cm³ = 10,9 g $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)
(Durchschnitt: 1,26 cm³ = 15,8 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

¹⁾ H. Rudy, II. Schloesser u. R. Walzel, diese Ztschr. 53, 525 [1940].

²⁾ Melland Textilber. 22, 285, 464, 526 [1940].