

plus complexe est une nouvelle preuve à l'appui du principe de l'indépendance systématique et de la polytopie de l'auxo-hétérotrophie. La complexité des pertes de pouvoir de synthèse est indépendante de la position systématique des organismes: dans un même genre, des espèces très voisines peuvent exprimer des besoins différents.

Nous exprimons notre reconnaissance aux Etablissements *F. Hoffmann-La Roche*, et particulièrement au Dr. *M. Guggenheim* pour les vitamines qu'il nous a fait aimablement parvenir. Nous remercions Mlle *M. Guilloud*, laborantine, pour sa collaboration. Nous sommes redevable de la lampe Hanau utilisée pour ces recherches à la *Fondation pour l'encouragement aux recherches scientifiques de l'Université de Berne*.

Institut et jardin botaniques de l'Université de Berne.

119. Über eine Eichsubstanz für spektrographische Absorptionsmessungen ¹⁾

von H. v. Halban und K. Wieland.

(20. V. 44.)

Es sind in Zeitschriften und Monographien verschiedene Methoden und Anordnungen zur spektrographischen Ermittlung der Lichtabsorption beschrieben worden. Letztere können zum Teil fertig bezogen werden. Tatsächlich hat sich in den dreissig Jahren, seit *V. Henri*²⁾ die erste praktisch brauchbare Methode der Absorptionsspektrographie beschrieben hat, die Anwendung der Absorptionsspektrographie unter den Chemikern ausserordentlich verbreitet, und heute verfügt wohl die Mehrzahl der chemischen Institute über einen Spektrographen. Es gibt aber unter den physikalischen Konstanten, die bei chemischen Untersuchungen bestimmt werden, kaum eine, bei deren Ermittlung gelegentlich mit so ungenügender Kritik vorgegangen wird und bei der die Genauigkeit und Richtigkeit³⁾ der Ergebnisse von den betreffenden Autoren so falsch eingeschätzt wird, wie dies bei der Bestimmung der Lichtabsorption der Fall ist. Es ist vorgekommen, dass ein Autor als Fehlergrenze seiner spektrographisch ermittelten Werte des molaren Extinktionskoeffizienten 5 % angab, während die Fehler tatsächlich um mehr als zwei Zehnerpotenzen grösser waren.

¹⁾ Eine kurze vorläufige Veröffentlichung darüber findet sich in *Helv. phys. acta* **15**, 525 (1942).

²⁾ *V. Henri*, *Phys. Z.* **14**, 516 (1913).

³⁾ Gerade die Unterscheidung zwischen den Begriffen Genauigkeit und Richtigkeit spielt auf diesem Gebiet eine besondere Rolle und wird häufig ausser acht gelassen. Es sei darauf hingewiesen, dass man mit der photoelektrischen Zweizellen-Apparatur auf Bruchteile von Promillen genau messen kann, dass aber die Richtigkeit der absoluten Werte der so erhaltenen Extinktionskoeffizienten je nach der Lichtquelle um mehrere Prozente unsicher sein kann. Vgl. *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, *Z. physikal. Ch. [A]* **170**, 212 (1934).

Auch die Genauigkeit der okularen Spektralphotometrie wird gelegentlich stark überschätzt. Immerhin werden bei okularen Messungen mit den käuflichen Spektralphotometern auch demjenigen, der noch über keine grosse Erfahrung verfügt, bei sorgfältiger Arbeit kaum Messfehler unterlaufen, die die kleinsten erreichbaren grössenordnungsmässig so übersteigen, wie das bei der Spektrographie vorkommt¹⁾. Bei der spektrographischen Methode ist das anders. Bei dieser besteht der einzige Weg, sich davon zu überzeugen, dass eine fertig gekaufte oder selbst gebaute Anordnung richtige Werte liefert, darin, die Apparatur mittels einer Lösung zu prüfen, deren Absorptionsspektrum genügend zuverlässig bekannt ist. Eine solche „Eichsubstanz“ soll eine Anzahl von noch zu erörternden Bedingungen erfüllen. Für das ultraviolette Gebiet entsprechen wässrige Lösungen von Kaliumchromat und Pikrat²⁾ diesen Anforderungen. Dagegen stand bisher für das sichtbare Gebiet keine solche Standardsubstanz zur Verfügung. Eine solche sollte folgenden Anforderungen entsprechen.

1. Eine, wenn möglich wässrige, Lösung der Substanz soll in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet ein geeignetes Absorptionsspektrum, d. h. breite Maxima und Minima mit genügend grossen Werten des Extinktionskoeffizienten aufweisen. An zu flachen Teilen des Absorptionsspektrums wird die Ermittlung der Stellen gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte unsicher, und man ist überdies genötigt, mit sehr kleinen Änderungen der Schichtdicke zu arbeiten, um überhaupt Stellen gleicher Schwärzung zu erhalten. Andererseits entsprechen bei zu grosser Steilheit der Kurven kleinen Fehlern in der Wellenlänge bei der Ermittlung der Stellen gleicher Schwärzung sehr grosse Fehler im Extinktionskoeffizienten. Auch reicht für Spektren mit sehr schmalen Banden das Auflösungsvermögen einfacher Prismen-Spektrographen unter Umständen nicht mehr aus.

Genügend grosse Werte des Extinktionskoeffizienten sind notwendig, damit so verdünnte Lösungen verwendet werden können, dass die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes erfüllt ist.

2. Der Einfluss der Temperatur auf das Absorptionsspektrum sollte so gering sein, dass er innerhalb der in Laboratoriumsräumen vorkommenden Temperaturschwankungen die Fehlergrenze der spektrographischen Methode nicht übersteigt. Andernfalls ist eine Einrichtung zur Konstanthaltung der Temperatur in den Baly-Rohren bzw. -Küvetten notwendig, über die die meisten chemischen Laboratorien nicht verfügen.

3. Die Substanz muss in chemisch reinem Zustande im Handel erhältlich oder aus einem im Handel erhältlichen Ausgangsstoff leicht rein darstellbar sein.

4. Die Substanz soll ferner im reinen ungelösten Zustand praktisch unbegrenzt haltbar, d. h. weder licht- noch wärmeempfindlich noch hygroskopisch sein. Die Lösung soll sich, wenn möglich, wochenlang halten.

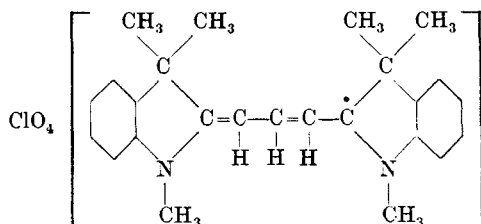
Sieht man die in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* zusammengestellten Absorptionsspektren (soweit sie das sichtbare Spektral-

¹⁾ In bezug auf das ganze Gebiet sei auf die Monographie von *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin 1942, verwiesen.

²⁾ Siehe *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936), sowie *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **24**, 44 (1940).

gebiet betreffen) unter Berücksichtigung der unter 1) genannten Anforderungen durch, so wird man nur wenige geeignete Kurvenformen finden. Und die Substanzen, deren Kurvenform geeignet erscheint (z. B. Hexaquochochromion, Dichlorotetraaquochochromion, Chlorochromsulfat, Kaliumkobalt(III)-oxalat, Methylorange, Kaliumchrom(III)-tartrat), scheiden ausnahmslos aus, weil sie die eine oder andere der oben unter 3) und 4) genannten Bedingungen nicht erfüllen.

Für das sichtbare Spektralgebiet steht nun noch die grosse Klasse der organischen Farbstoffe zur Verfügung, von denen aber nur in wenigen Fällen quantitative Absorptionsmessungen vorliegen und schon aus diesem Grunde unbekannt ist, ob sie die übrigen oben besprochenen Bedingungen erfüllen. (Die Haltbarkeit der Lösung z. B. kann bei so verdünnten Lösungen mit genügender Genauigkeit nur durch Absorptionsmessung festgestellt werden.) Auf Rat von Herrn Prof. R. Wizinger haben wir Astraphloxinperchlorat untersucht und gefunden, dass dieser Stoff allen Anforderungen in befriedigender Weise genügt¹⁾. Dem Astraphloxinperchlorat kommt die Bruttoformel $C_{25}H_{29}N_2ClO_4$ (Molekulargewicht 456,7) bzw. die Konstitutionsformel



zu.

Der Farbstoff lässt sich sehr einfach aus dem im Handel erhältlichen Astraphloxin (z. B. Astraphloxin FF von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel) folgendermassen darstellen. Aus einer ca. 2-proz. wässrigen Lösung des käuflichen Farbstoffes wird durch Zugabe von Perchlorsäure im Überschuss das Perchlorat gefällt. Der rotviolette Niederschlag wird abfiltriert, aus heissem Wasser umkrystallisiert und im Exsikkator getrocknet. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Perchlorats erhält man beim Auskrystallisieren aus einem Liter heisser wässriger Lösung nur 1–2 g Substanz, was indessen für die Herstellung einer grossen Zahl von Lösungen für Eichzwecke genügt (siehe unten).

Das in der Figur wiedergegebene Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung des Astraphloxinperchlorats hat nicht nur im Sichtbaren, sondern auch im Ultraviolett eine geeignete Gestalt, und die

¹⁾ Das darf vielleicht als ein glücklicher Zufall angesehen werden, da auf Grund von Untersuchungen von G. Scheide (siehe z. B. Z. angew. Chem. **52**, 631 (1930) oder Z. El. Ch. **49**, 372 und 383 (1943)) zahlreiche Methinfarbstoffe, zu denen ja auch Astraphloxin gehört, selbst in relativ verdünnter wässriger Lösung starke Neigung zu Assoziation zeigen (wie z. B. Pseudo-isocyanin), was sich in einer Beeinflussung des Absorptionsspektrums durch Änderung der Konzentration bzw. der Temperatur äussert.

absoluten Werte der molaren Extinktionskoeffizienten ε^1) sind im grössten Teil des Spektrums sehr gross.

Die in verschlossener Glasflasche aufbewahrte feste Substanz hält sich, soweit unsere Erfahrung reicht, beliebig lange unverändert. Es wurde ausserdem festgestellt, dass die feste Substanz, nachdem sie während zweier Tage offen der Laboratoriumsluft ausgesetzt gewesen war, innerhalb einer Genauigkeit von 0,1% keine Gewichtsänderung aufwies. Das Absorptionsspektrum einer wässrigen Lösung, die während zweier Tage dem vollen Tageslicht ausgesetzt war, sowie dasjenige einer wässrigen Lösung, die während zweier Monate im Dunkeln gestanden hatte, zeigte keinerlei Veränderung.

Unter Benützung eines von unserem Institutsmechaniker, Hrn. Gerber, konstruierten, mit Quarzfenstern versehenen Thermostaten, in welchen ein Baly-Rohr eingebaut und von aussen eingestellt werden konnte, haben wir ferner Absorptionsspektren innerhalb des in Laboratoriumsräumen vorkommenden Temperaturintervalls 13—30° C gemacht. Dabei zeigten sich keine Veränderungen im Extinktionskoeffizienten, weder im sichtbaren noch im ultravioletten Gebiet.

Innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereiches von 10^{-6} — 10^{-4} -molar konnte innerhalb der Fehlergrenze der spektrographischen Methode, bzw. der okularen Messungen mit dem Spektralphotometer nach König-Martens (siehe unten), keine Abweichung vom Beer'schen Gesetz festgestellt werden.

Die sehr geringe Löslichkeit der Substanz hat einerseits den Vorteil, dass man sie aus dem Ausgangsmaterial sofort rein erhält, andererseits ergeben sich deswegen Schwierigkeiten bei der Herstellung der zu verwendenden Lösungen.

Selbst bei der Herstellung von Lösungen, deren Konzentration erheblich unter der Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur (etwa 50 mg pro Liter, bzw. etwa 1×10^{-4} -molar) liegt, muss man die Substanz in einer Achat-Reibschale fein zerreiben und die Lösung etwa 1 Stunde kochen. Wo ein gutes Spektralphotometer zur Verfügung steht, empfiehlt es sich, jede frisch hergestellte Lösung rasch okular auf ihre Richtigkeit zu überprüfen, am besten mit der grünen Quecksilberlinie 5461 ÅE, zu welcher der Wert $\log \varepsilon = 5,045$ gehört.

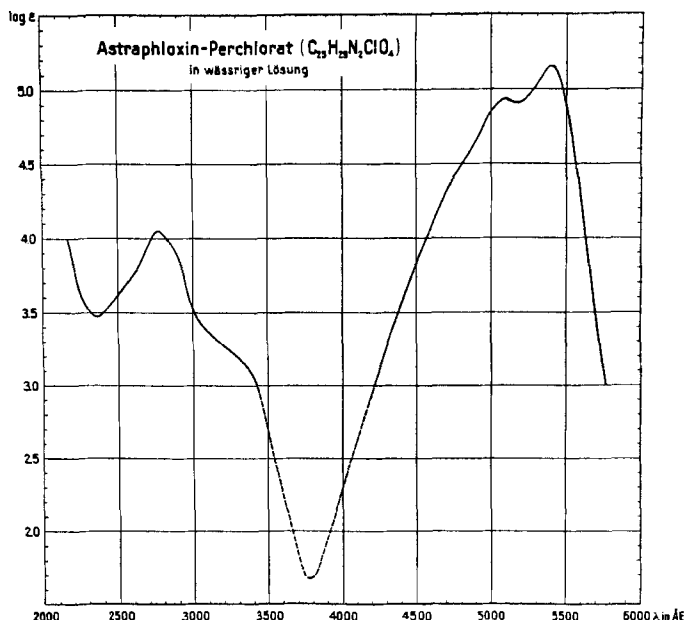
Es empfiehlt sich deshalb, die Stammlösung in keiner höheren Konzentration als etwa 20 mg pro Liter (entsprechend $4,4 \times 10^{-5}$ -molar) herzustellen. Da man andererseits nicht mit kleineren Extinktionen als 0,3 arbeiten soll, kommt so bei einer maximalen Schichtdicke von 10 cm, wie sie die gewöhnlichen Baly-Rohre bieten, nur der Teil des Absorptionsspektrums in Betracht, innerhalb dessen $\log \varepsilon > 3,8$ ist. Aber dies genügt für Eichzwecke vollständig, da der Wert von $\log \varepsilon$ in den Bereichen 5650—4500 ÅE und 2925—2650 ÅE über 3,8 liegt. Für das Gebiet 4500—2500 ist Pikrat und für 4000—2150 Chromat als Eichsubstanz sehr geeignet. Im übrigen wird es im allgemeinen genügen, eine spektrographische Anordnung an einem Teil des Spektrums zu eichen.

Baly-Rohre bzw. -Küvetten, die mit wässrigen Lösungen von Astraphloxin in Berührung kommen, müssen, bevor sie wieder für andere Substanzen benützt werden,

¹) Als molarer Extinktionskoeffizient ε wird der Ausdruck $\varepsilon = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I}$ bezeichnet. Hier bedeutet c die Konzentration in Mol/Liter, d die Schichtdicke in cm, I_0 bzw. I die Intensität des ein- bzw. austretenden Lichtes. Der Ausdruck $\log \frac{I_0}{I}$ wird als Extinktion bezeichnet.

sorgfältig gereinigt werden, weil Spuren von Astraphloxin von der Oberfläche der Gefässe adsorbiert werden, und wenn sie später wieder in Lösung gehen, infolge der grossen Werte des Extinktionskoeffizienten, Fehler verursachen können. Am besten wäscht man die Gefässe mit Aceton¹⁾.

Wir glauben nach dem Gesagten, dass Astraphloxinperchlorat als Standardsubstanz für Absorptionsmessungen sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektralbereich empfohlen werden kann. Die in



der Figur wiedergegebene Absorptionskurve wurde auf Grund zahlreicher, von mehreren Angehörigen des Instituts ausgeführten Messungen konstruiert. Hierbei wurde durchwegs die in unserem Institut übliche Methode der zentrisch rotierenden Sektoren verwendet²⁾. Im sichtbaren Spektralgebiet wurde ein *Zeiss*-Prismenspektrograph mit Glasoptik der Firma *Halle* (Berlin), im Ultraviolett oberhalb 2400 Å ein *Hilger*'scher Quarzspektrograph mittlerer Grösse, unterhalb 2400—2150 Å ein kleiner Quarzspektrograph der

¹⁾ Eine ähnliche Erfahrung wurde s. Z. mit Pikrinsäure gemacht. Vgl. *H. v. Halban* und *E. Zimpelmann*, Z. physikal. Ch. **117**, 468 (1925).

²⁾ Bezüglich der von uns verwendeten Methode vgl. *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936); *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **24**, 44 (1940). Es sei noch in Ergänzung zu dieser Veröffentlichung erwähnt, dass die Sektoren später auch photoelektrisch geeicht wurden. Auch nach dieser Eichung übersteigen die Abweichungen von den Sollwerten in keinem Fall die Fehlergrenze der spektrographischen Methode. Bezüglich der Lichtquelle für das U.V. vgl. *F. Almasy* und *G. Kortüm*, Z. El. Ch. **42**, 607 (1936); *F. Almasy*, Helv. phys. acta **10**, 471 (1937).

Tabelle.

log ε -Werte von Astraphloxinperchlorat in wässriger Lösung.

λ (ÅE)	ν (cm ⁻¹)	log ε	λ (ÅE)	ν (cm ⁻¹)	log ε
5750	17385	3,075	4150	24090	2,775
5700	17540	3,470	4100	24380	2,615
5650	17690	3,840	4050	24680	2,455
5600	17850	4,235	4000	24990	2,290
5550	18015	4,595	3950	25310	2,105
5500	18180	4,900	3900	25630	1,945
5475	18260	5,000	3850	25970	1,790
Hg 5461	18305	5,045	3800	26310	1,690
5450	18345	5,085	Min. 3775	26480	1,675
5425	18430	5,140	3750	26660	1,690
Max. 5400	18515	5,160	3700	27020	1,855
5375	18600	5,145	3650	27390	2,050
5350	18685	5,110	3600	27770	2,270
5325	18775	5,070	3550	28160	2,475
5300	18860	5,030	3500	28560	2,705
5275	18950	4,995	3450	28980	2,925
5250	19040	4,960	3425	29190	3,010
5225	19135	4,935	3400	29400	3,065
5200	19225	4,915	3350	29840	3,145
Min. 5175	19320	4,910	3300	30290	3,200
5150	19410	4,919	3250	30760	3,240
5125	19505	4,925	3200	31240	3,280
Max. 5100	19600	4,940	3150	31740	3,325
5075	19700	4,935	3100	32250	3,375
5050	19795	4,915	3050	32780	3,430
5025	19895	4,890	3000	33320	3,525
5000	19995	4,850	2975	33600	3,595
4975	20095	4,805	2950	33890	3,690
4950	20195	4,755	2925	34180	3,810
4925	20300	4,700	2900	34470	3,875
4900	20400	4,655	2850	35080	3,965
4875	20505	4,605	2800	35700	4,035
4850	20615	4,565	Max. 2775	36030	4,055
4825	20720	4,525	2750	36350	4,040
4800	20830	4,490	2700	37030	3,945
4775	20940	4,450	2650	37720	3,825
4750	21050	4,415	2600	38450	3,750
4700	21270	4,315	2550	39200	3,685
4650	21500	4,200	2500	39990	3,620
4600	21730	4,075	2450	40800	3,550
4550	21970	3,950	2400	41650	3,500
4500	22220	3,825	Min. 2360	42360	3,470
4450	22470	3,695	2325	43000	3,490
4400	22720	3,550	2300	43460	3,520
4350	22980	3,410	2250	44430	3,620
4300	23250	3,255	2225	44930	3,705
4250	23520	3,100	2200	45440	3,845
4200	23800	2,940	2175	45960	3,960

Firma *Hilger*. (London) benützt. Die ausgemittelten, der Kurve entnommenen $\log \varepsilon$ -Werte finden sich für den Spektralbereich 5750 bis 2150 ÅE in der Tabelle zusammengestellt. Besonders sorgfältig wurde das Hauptmaximum der Kurve (oberhalb $\log \varepsilon = 4$), das für Eichzwecke im sichtbaren Gebiet in erster Linie in Frage kommt, vermessen. Hier dürfte der Fehler im $\log \varepsilon \pm 0,007$ nicht übersteigen (was einer Unsicherheit im Wert von ε von $\pm 1,5\%$ entspricht). Andererseits konnte der Bereich, wo $\log \varepsilon$ unter den Wert 3 sinkt, trotz Verwendung einer Schichtdicke von 30 cm nur mit geringer Genauigkeit gemessen werden, da dort zum Teil erheblich kleinere Extinktionen als 0,3 verwendet werden mussten. Dieser Teil der Kurve ist deshalb punktiert gezeichnet.

Wir beabsichtigen, die Herstellung von Astraphloxinperchlorat als Eichsubstanz einer chemischen Firma zu empfehlen. Inzwischen sind wir jedoch gerne bereit, Interessenten kleine Proben der fertigen Substanz abzugeben.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

120. A propos de la microanalyse des silicates.

Analyse d'une porcelaine de Chine du 18^e siècle

par Paul-E. Wenger et Z. Besso.

(27 V 44)

Préambule.

En guise d'introduction, nous nous permettons de donner quelques renseignements d'ordre général, extraits d'une conférence de M. B. Vuilleumier. Cet érudit spécialisé en art chinois a bien voulu nous confier l'analyse de deux pièces de sa collection de porcelaines de Chine.

Malgré tous les efforts antérieurs, ce n'est qu'au 18^e siècle et plus exactement de 1728—1749 que l'on est arrivé en Chine à créer des objets ou des œuvres d'art en porcelaine d'une forme parfaite, d'une légèreté exceptionnelle, d'une transparence et d'un éclat particuliers.

La Dynastie Mandchoue qui régnait en Chine à partir de 1666 et dont les divers représentants ont favorisé la culture et les arts, avait créé aux abords du Palais impérial de Pékin des manufactures dont les ouvriers étaient particulièrement habiles; des artistes éminents furent choisis d'autre part pour l'exécution de certains objets d'art. Aux environs de 1728, on découvrit une matière nouvelle qui entra dans la pâte de la céramique, sorte de craie agglutinée, com-