



HANDBUCH  
DER  
LEBENSMITTEL  
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

A. BÖMER  
MÜNSTER I. W.

A. JUCKENACK  
BERLIN

J. TILLMANS  
FRANKFURT A. M.

ZWEITER BAND  
ALLGEMEINE  
UNTERSUCHUNGSMETHODEN

ERSTER TEIL  
PHYSIKALISCHE METHODEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1933

# ALLGEMEINE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

## ERSTER TEIL PHYSIKALISCHE METHODEN

BEARBEITET VON

A. BÖMER · P. W. DANCKWORTT · H. FREUND  
R. GRAU · C. GRIEBEL · P. HIRSCH · H. LEY  
O. LIESCHE † · F. LÖWE · R. STROHECKER  
K. TÄUFEL · A. THIEL · F. VOLBERT

SCHRIFTLEITUNG:  
A. BÖMER

MIT 401 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1933

ISBN 978-3-662-42687-6      ISBN 978-3-662-42964-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-42964-8

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG  
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**

**COPYRIGHT 1933 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG  
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1933  
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1933**

# Inhaltsverzeichnis.

<b>Physikalische Methoden.</b>		Seite
<b>Spezifisches Gewicht.</b> Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München. (Mit 6 Abbildungen)		1
I. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei festen Stoffen . . . . .		4
1. Direkte Ermittlung des Volumens und Wägung . . . . .		4
2. Indirekte Ermittlung des Volumens und Wägung . . . . .		5
a) Pyknometer-Methode S. 5. — b) Auftriebs-Methode S. 6. — c) Schwebemethode S. 6.		
II. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei Flüssigkeiten . . . . .		7
1. Direkte Ermittlung des Volumens und Wägung . . . . .		7
a) Pyknometer-Methode S. 7. — b) Pipette, Bürette, Meßzylinder S. 10.		
2. Indirekte Ermittlung des Volumens und Wägung . . . . .		10
a) Hydrostatische Waage S. 10. — b) Senkwaage S. 13. — c) Skalenräometer S. 13. — d) Versenkte Schwimmer S. 15.		
III. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei Gasen . . . . .		15
Buch-Literatur . . . . .		16
<b>Viscosität.</b> Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München. (Mit 7 Abbildungen) . . . . .		17
1. Messung der Viscosität als analytisches Hilfsmittel . . . . .		17
2. Apparate zur Bestimmung der Viscosität . . . . .		20
a) Apparate nach der Dämpfungs- oder Widerstandsmethode S. 20. — b) Apparate nach der Ausströmungsmethode S. 22. — c) Viscosimeter für die Technik S. 25.		
Buch-Literatur . . . . .		28
<b>Ultrafiltration.</b> Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München. (Mit 8 Abbildungen) . . . . .		29
1. Grundsätzliches zur Ultrafiltration . . . . .		29
2. Herstellung und Behandlung von Ultrafiltern . . . . .		31
3. Apparate zur Ausführung der Ultrafiltration . . . . .		35
a) Spontane Ultrafilter nach Wo. OSTWALD S. 36. — b) Ultrafiltrierapparate für niedrigen Druck S. 36. — c) Ultrafiltrierapparate für hohen Druck S. 39. — d) Elektrofiltration S. 40.		
Buch-Literatur . . . . .		40
<b>Dialyse und Elektrodialyse.</b> Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München. (Mit 11 Abbildungen) . . . . .		41
I. Allgemeines . . . . .		41
1. Dialyse S. 41. — 2. Elektrodialyse S. 43.		
II. Diaphragmen für die Dialyse . . . . .		45
III. Die wichtigsten Dialysierapparate . . . . .		48
IV. Apparate für Elektrodialyse. . . . .		54
Buch-Literatur . . . . .		56
<b>Oberflächenspannung, Adsorptionserscheinungen und Capillaranalyse.</b> Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München. (Mit 2 Abbildungen) . . . . .		57
1. Vorgänge an Grenzflächen . . . . .		57
2. Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung . . . . .		61
a) Capillarimetrie S. 62. — b) Stalagmetrie S. 63. — c) Maximaler Blasendruck S. 64. — d) Praktische Anwendungen S. 65.		
3. Adsorptionserscheinungen . . . . .		66
a) Grenzfläche fest/gasförmig S. 67. — b) desgl. fest/flüssig S. 67. — c) Entfärben von Flüssigkeiten S. 69.		
4. Capillaranalyse . . . . .		70
a) Methodik S. 70. — b) Auswertung der Bilder S. 72. — c) Anwendung in der Lebensmittelchemie S. 74. — d) Sonstige Anwendung S. 75.		
Buch-Literatur . . . . .		76

	Seite
<b>Löslichkeit.</b> Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. R. GRAU-Münster i. W. (Mit 15 Abbildungen) . . . . .	77
I. Allgemeines zur Bestimmung der Löslichkeit . . . . .	78
1. Feste Stoffe S. 78. — 2. Flüssigkeiten S. 79. — 3. Gase S. 80.	
II. Verfahren der Löslichkeitsbestimmung . . . . .	80
1. Schüttelapparaturen S. 80. — 2. Abpipettieren der gesättigten Lösung S. 81. — 3. Analyse der Lösung S. 82. — 4. Herstellung gesättigter Lösungen S. 83.	
<b>Schmelzpunkt und Siedepunkt.</b> Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. R. GRAU-Münster i. W. (Mit 28 Abbildungen) . . . . .	88
I. Bestimmung des Schmelzpunktes . . . . .	89
1. Grundlagen S. 90. — 2. Allgemeines S. 91. — 3. Apparate S. 93.	
II. Bestimmung des Siedepunktes . . . . .	103
1. Allgemeines S. 105. — 2. Apparate S. 107.	
<b>Gefrierpunkt</b> (Kyoskopie). Von Dr. R. STROHECKER-Frankfurt a. M. (Mit 7 Abbildungen) . . . . .	111
1. Theorie S. 111. — 2. Anwendbarkeit S. 113. — 3. Apparatur S. 114. — 4. Bestimmung S. 117.	
Buch-Literatur . . . . .	121
<b>Verbrennungswärme.</b> Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. R. GRAU-Münster i. W. (Mit 8 Abbildungen) . . . . .	122
I. Verbrennungsapparat . . . . .	123
1. Verbrennungsbombe S. 123. — 2. Calorimeter S. 125. — 3. Thermometer S. 126. — 4. Eichung der Apparatur S. 127.	
II. Ausführung der Verbrennung . . . . .	127
III. Berechnung der Ergebnisse . . . . .	131
Anhang: Mikroapparaturen und andere Verbrennungsapparate . . . . .	134
<b>Bathmometrie</b> (Stufenmessung; $p_{H_2}$ -Messung). Von Professor Dr. A. THIEL-Marburg. (Mit 43 Abbildungen) . . . . .	136
I. Definitionen . . . . .	136
II. Bedeutung der Wasserstoffionenaktivität . . . . .	137
III. Meßverfahren . . . . .	138
A. Elektrische (potentiometrische) Methode . . . . .	138
1. Meßanordnung . . . . .	138
a) Allgemeines S. 138. — b) Ausschlagmethode S. 139. — c) Elektro- statische Methode S. 139. — d) Kompensationsmethode S. 140. — e) Röhrenvoltmetermethode S. 146.	
2. Meßelektroden . . . . .	149
a) Wasserstoffelektroden S. 149. — b) Chinhydronelektroden S. 152. — c) Andere Elektroden S. 153.	
3. Auswertung der Messungen. Grundlagen und Vorsichtsmaßregeln . . . . .	154
B. Optische Methoden (Indicatoremethoden) . . . . .	159
1. Allgemeine Grundlagen . . . . .	159
2. Relative Meßverfahren . . . . .	165
a) Komparatormethode S. 165. — b) Colorimetermethode S. 166. — c) Tüpfelmethode und Vergleichsfarbenmethode S. 166. — d) Doppel- keilmethode S. 167. — e) Mischfarbencolorimeter S. 168. — f) Titrations- methode S. 171.	
3. Absolute Meßverfahren . . . . .	171
a) Spektrographische Methode S. 171. — b) Lichtelektrische Methode S. 171. — c) Spektralphotometrische Methode S. 172. — d) Messung mit dem Stufenphotometer S. 172. — e) Absolutcolorimetrie S. 172.	
<b>Indicatorenkunde.</b> Von Professor Dr. A. THIEL-Marburg. (Mit 2 Abbildungen) . . . . .	174
I. Allgemeiner Teil . . . . .	174
1. Begriff des Indicators S. 174. — 2. Umschlagsgrad und Säurestufe. Halb- wertstufe. Umschlagsgebiet S. 176. — 3. Mehrwertige Säuren oder Basen sowie Ampholyte als Indicatoren S. 179. — 4. Einfarbige und mehrfarbige Indicatoren S. 180. — 5. Erkennbarkeit der Farbumschläge S. 181. — 6. Einfluß der Versuchs- bedingungen S. 182. — 7. Anwendungsgebiete S. 183.	
II. Spezieller Teil . . . . .	184
A. Hauptgruppen der Indicatoren . . . . .	184
1. Nitrophenole S. 184. — 2. Azoindicatoren S. 185. — 3. Phthaleine S. 188. — 4. Sulfonphthaleine S. 192. — 5. Sonstige Indicatoren S. 193.	
B. Systematische Übersicht der Indicatoren . . . . .	194

	Seite
<b>Acidimetrische Stufentitration.</b> Von Dr. P. HIRSCH-Frankfurt a. M. (Mit 4 Abbildungen) . . . . .	196
I. Theoretische Grundlagen . . . . .	196
A. Einführung S. 196. — B. Freie Säure oder Lauge S. 199. — C. Molares Bindungsvermögen $\theta$ ; korrigierte Titrationskurve S. 200.	
II. Praktischer Teil . . . . .	204
A. Art der Ausführung S. 204. — B. Ausführungsbeispiele S. 208.	
<b>Reduktions-Oxydations-Potentiale.</b> Von Dr. P. HIRSCH-Frankfurt a. M. (Mit 5 Abbildungen) . . . . .	216
I. Grundversuch . . . . .	217
II. Allgemeines . . . . .	219
III. Elektroden-Potentiale. . . . .	224
1. Mechanismus der Potentialeinstellung S. 224. — 2. Apparatur S. 225. — 3. Reversibilität der Potentialeinstellung S. 227.	
IV. Farbstoff-Indicatoren . . . . .	228
<b>Elektrolytische Leitfähigkeit.</b> Von Professor Dr. A. THIEL-Marburg. (Mit 15 Abbildungen) . . . . .	233
I. Grundlagen . . . . .	233
II. Prinzip der Meßmethode . . . . .	237
III. Meßtechnik . . . . .	237
1. Induktorium und Telephon S. 237. — 2. Röhrenverstärker S. 244. — 3. Röhrengenerator S. 246. — 4. Gleichrichtermethode S. 247. — 5. Unmittelbare Gleichstromverwendung S. 248.	
IV. Leitfähigkeitsgefäße . . . . .	249
V. Anwendbarkeit . . . . .	254
VI. Leitfähigkeitstitration . . . . .	256
VII. Verwertung von Messungsergebnissen . . . . .	257
1. Bestimmung der Konzentration von Lösungen eines Elektrolyten S. 257. — 2. Analyse von Elektrolytgemischen S. 258. — 3. Elektrolytbestimmung in Wasser S. 259. — 4. Leitfähigkeitsanalyse S. 259.	
<b>Refraktometrie.</b> Von Dr. F. LÖWE-Jena. (Mit 27 Abbildungen) . . . . .	261
I. Stellung der Refraktometrie . . . . .	261
II. Die wichtigsten Refraktometer-Konstruktionen . . . . .	262
A. Refraktometer mit Hohlprisma . . . . .	262
B. Refraktometer mit Grenzlinien . . . . .	266
1. Entstehung einer Grenzlinie S. 266. — 2. Technische Refraktometer S. 271.	
III. Grundlinien refraktometrischer Meßmethoden . . . . .	287
A. Prüfung einheitlicher Proben . . . . .	287
B. Ermittlung der Konzentration von Lösungen . . . . .	288
1. Einfache Lösungen S. 288. — 2. Dreistoffsysteme S. 289. — 3. Ableitung der Konzentrationswerte ohne Rechnung S. 289.	
IV. Interferometrie . . . . .	293
1. Genauigkeit interferometrischer Messungen S. 293. — 2. Grundlagen der tragbaren Interferometer S. 293. — 3. Interferometrische Meßmethoden S. 297.	
<b>Spektroskopie und Spektrophotometrie.</b> Von Professor Dr. H. LEY-Münster i. W. (Mit 47 Abbildungen) . . . . .	298
I. Emissionsspektroskopie . . . . .	301
A. Spektralapparate. . . . .	301
1. Hauptbestandteile S. 301. — 2. Verschiedene Arten S. 304. — 3. Spektrographen S. 307. — 4. Allgemeines S. 310. — 5. Eichung S. 311. — 6. Beobachtung der Spektren S. 314.	
B. Spektroskopische Lichtquellen . . . . .	316
1. Weißes Licht S. 316. — 2. Farbige Flammen S. 317. — 3. Elektrische Entladungen S. 318.	
C. Anwendung der Emissionsspektroskopie . . . . .	322
1. Nachweis der Elemente S. 322. — 2. Untersuchungen im kondensierten Funken S. 324. — 3. Mikromethoden S. 329. — 4. Sonstige Methoden S. 331. — 5. Grenzen und Verwendbarkeit der Methoden S. 331. — 6. Besondere Anwendung S. 332.	

	Seite
II. Absorptionsspektroskopie . . . . .	333
A. Grundlagen . . . . .	333
1. Spektrum und Farbe S. 333. — 2. Beobachtung der Absorptionsspektren S. 334. — 3. Aussehen der Spektren S. 336. — 4. Grenzabsorptionsmethode S. 336. — 5. Veränderlichkeit der Absorptionsspektren S. 338.	
B. Nachweis bestimmter Stoffe mittels der Absorptionsspektren . . . . .	340
1. Anorganische Stoffe S. 340. — 2. Organische Verbindungen S. 341.	
C. Absorptionsphotometrie . . . . .	343
1. Gesetze von LAMBERT und LAMBERT-BEER S. 343. — 2. Messung der Extinktionskoeffizienten S. 344. — 3. Photographische Spektralphotometrie S. 347. — 4. Darstellung der Versuchsergebnisse S. 351.	
D. Besondere Anwendungen der Absorptionsphotometrie . . . . .	353
<b>Polarimetrie.</b> Von Dr. F. VOLBERT-Münster i. W. (Mit 30 Abbildungen) . . . . .	356
I. Eigenschaften und Herstellung des polarisierten Lichtes . . . . .	356
1. Natürliches und polarisiertes Licht S. 356. — 2. Herstellung von linear polarisiertem Licht S. 357. — 3. Optische Erscheinungen am Kalkspatrhomboeder S. 358. — 4. Polarisatoren S. 358. — 5. Polarisator und Analysator S. 360.	
II. Optisches Drehungsvermögen . . . . .	360
1. Ursachen S. 360. — 2. Spezifische und molekulare Drehung S. 362. — 3. Einflüsse auf das spezifische Drehungsvermögen S. 363. — 4. Rotationsdispersion S. 366.	
III. Polarisationsapparate . . . . .	368
A. Kreispolariometer . . . . .	369
1. Aufbau und Strahlengang S. 369. — 2. Bedeutung und Entstehung des Halbschattens S. 370. — 3. Herstellung des Halbschattens S. 371. — 4. Beschreibung der Apparate S. 374. — 5. Handhabung der Apparate S. 377. — 6. Anwendung der Kreispolariometer S. 379. — 7. Bestimmung der Rotationsdispersion S. 381.	
B. Saccharimeter . . . . .	382
1. Prinzip der Keilkompensation S. 382. — 2. Einfache und doppelte Keilkompensation S. 383. — 3. Beschreibung und Handhabung der Saccharimeter S. 385. — 4. VENTZKE-Skala S. 386.	
IV. Zubehörteile der Polarisationsapparate . . . . .	389
1. Lichtquellen S. 389. — 2. Beobachtungsrohre S. 396. — 3. Thermostaten S. 399.	
Anhang: Spezifische Drehung einiger chemischer Verbindungen . . . . .	399
Buch-Literatur . . . . .	402
<b>Colorimetrie und Nephelometrie.</b> Von Dr. H. FREUND-Wetzlar. (Mit 15 Abbildungen)	403
I. Colorimeter . . . . .	404
II. Nephelometer . . . . .	416
<b>Farbtonmessung.</b> Von Dr. F. VOLBERT-Münster i. W. (Mit 17 Abbildungen) . . . . .	419
I. Begriff und Ziel der Farbtonmessung . . . . .	419
II. Funktion des Auges . . . . .	420
III. Farbtheorien und Farbsysteme . . . . .	422
A. Theorie von YOUNG-HELMHOLTZ . . . . .	422
1. Die drei Grundempfindungen S. 422. — 2. Farbdreieck S. 423. — 3. SCHRÖDINGERScher Farbkörper S. 423. — 4. Farbkoordinaten S. 424.	
B. Farbenlehre von OSTWALD . . . . .	424
1. Farbkoordinaten S. 424. — 2. Einfluß der Lichtquelle S. 424. — 3. Bezogene und bezugfreie Farben S. 425. — 4. Farbdreieck S. 426. — 5. Farbkörper und Farbkreis S. 426. — 6. Grauleiter S. 427. — 7. Benennung und Kennzeichnung der Farben S. 428. — 8. Farbtongleiches Dreieck S. 428.	
IV. Farbmeßmethoden und Farbmesser . . . . .	429
1. Einteilung S. 429. — 2. Additive und subtraktive Farbmischung S. 430. — 3. Direkte Vergleichsmethode S. 431. — 4. Bestimmung des Schwarz- und Weißgehaltes S. 431. — 5. Bestimmung des Farbtones S. 432. — 6. Polarisations-Farbmischapparat S. 432. — 7. PULFRICHSches Stufenphotometer S. 433. — 8. Farbmesser von BLOCH S. 436. — 9. Tintometer von LOVIBOND S. 438.	
Buch-Literatur . . . . .	438

	Seite
<b>Lumineszenzanalyse.</b> Von Professor Dr. P. W. DANCKWORTT-Hannover. (Mit 17 Abbildungen) . . . . .	439
I. Apparative Einrichtung . . . . .	440
1. Filter S. 440. — 2. Lichtquellen S. 441.	
II. Methodik der qualitativen Beobachtung . . . . .	443
1. Format der Objekte S. 444. — 2. Einfluß des Glases S. 445. — 3. Einfluß des Lösungsmittels S. 445. — 4. Konzentration der Lösung S. 446. — 5. Ein- fluß der Temperatur S. 446. — 6. Einfluß der Reaktion der Lösung S. 446. — 7. Einfluß des Reinheitsgrades S. 448. — 8. Einfluß des Feinheitsgrades und der Zerteilung S. 449. — 9. Änderung der Fluoreszenz S. 450.	
III. Quantitative Fluoreszenzanalyse (Fluorometrie), mitbearbeitet von Professor Dr. O. LIESCHE † . . . . .	450
A. Theoretische Betrachtung . . . . .	451
B. Apparatur . . . . .	455
1. Colorimeter und Nephelometer S. 455. — 2. Stufenphotometer S. 457.	
C. Anwendung . . . . .	458
1. Herstellung der Standardlösungen S. 458. — 2. Durchführung mit Chininsulfat S. 459. — 3. Versuche mit anderen Stoffen S. 461.	
D. Ergebnisse der Fluorometrie . . . . .	462
<b>Mikroskopie.</b> Von Professor Dr. C. GRIEBEL-Berlin. (Mit 87 Abbildungen) . . . . .	463
I. Das Mikroskop und seine Anwendung . . . . .	463
A. Theorie und optische Einrichtung . . . . .	463
1. Optische Linsen S. 463. — 2. Abweichungen des Strahlenganges in Linsen S. 465. — 3. Objektive S. 467. — 4. Okulare S. 470.	
B. Mechanische Einrichtung . . . . .	471
1. Tubus S. 471. — 2. Einstellvorrichtung S. 472. — 3. Objektisch S. 473. — 4. Beleuchtungseinrichtungen S. 474. — 5. Strahlengang im Mikroskop S. 477.	
C. Binokulares Mikroskop . . . . .	477
D. Anschaffung, Behandlung und Gebrauch . . . . .	479
1. Anschaffung und Prüfung S. 479. — 2. Behandlung S. 480. — 3. Ge- brauch S. 480.	
E. Nebenapparate . . . . .	482
1. Lupen S. 482. — 2. Zeichenapparate S. 483. — 3. Meßapparate S. 486. — 4. Zählapparate S. 487. — 5. Polarisationsapparate S. 488. — 6. Mikro- spektroskop S. 488. — 7. Apparat zur Mikroschmelzpunktsbestimmung S. 489.	
F. Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie . . . . .	489
G. Lumineszenzmikroskop . . . . .	493
H. Mikrophotographie . . . . .	493
1. Allgemeines S. 493. — 2. Das Mikroskop S. 494. — 3. Mikrophoto- graphische Apparate S. 494. — 4. Belichtungsdauer S. 500. — 5. Platten- material S. 500. — 6. Photographische Technik S. 500.	
II. Herstellung mikroskopischer Präparate . . . . .	501
A. Objektträger und Deckgläser . . . . .	501
B. Präparate aus pflanzlichem, tierischem und nicht organisiertem Material . . . . .	501
1. Freihandtechnik S. 501. — 2. Mikrotomtechnik S. 504. — 3. Behandlung ungefärbter Präparate; Aufhellen; Anwendung von Reagenzien S. 511. — 4. Färbung von Schnittpräparaten S. 514. — 5. Farbstoffe und Färbemethoden für histologische Untersuchungen S. 516.	
C. Pilzpräparate . . . . .	521
1. Präparate höherer Pilze S. 521. — 2. Bakterienpräparate S. 523. — 3. Herstellung und Färbung von Ausstrichen S. 525. — 4. Farbstoffe für Ausstrichpräparate S. 526. — 5. Färbemethoden für Schnittpräparate S. 527. — 6. Isolierte und Kontrastfärbung der Bakterien S. 528. — 7. Färbung säurefester Bakterien S. 529. — 8. Sporenfärbung S. 529. — 9. Kapsel- färbung S. 530. — 10. Geißelfärbung S. 530. — 11. Färbung der Struktur und der Inhaltsstoffe der Bakterien S. 532.	
D. Herstellung von Dauerpräparaten . . . . .	533
Buch-Literatur . . . . .	536

# Inhalt des zweiten Teiles.

## Chemische und biologische Methoden.

### Chemische Methoden.

- Wasser.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. R. GRAU-Münster i. W.  
**Elementaranalyse.** Von Professor Dr. K. TÄUFEL-München.  
**Stickstoffverbindungen.** Von Professor Dr. A. BÖMER-Münster i. W.  
**Enzyme.** Von Professor Dr. E. WALDSCHMIDT-LEITZ und Dr. A. K. BALLS-Prag.  
**Fett.** Von Professor Dr. A. BÖMER-Münster i. W.  
**Kohlenhydrate.** Von Professor Dr. J. GROSSFELD-Berlin.  
**Alkohole.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Aldehyde und Ketone.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Organische Säuren.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Gerbstoffe.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Farbstoffe.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Mineralstoffe.** Von Professor Dr. A. BÖMER und Dr. O. WINDHAUSEN-Münster i. W.  
**Ausmittlung der Gifte.** Von Professor Dr. A. GRONOVER-Karlsruhe.

### Biologische Methoden.

- Serologische Methoden.** Von Professor Dr. C. GRIEBEL-Berlin.  
**Verdaulichkeit der Lebensmittel.** Von Professor Dr. A. BÖMER-Münster i. W.  
**Stoffumsatz und thermische Energie der Lebensmittel.** Von Professor Dr. A. BÖMER-Münster i. W.  
**Vitamine.** Von Professor Dr. A. SCHEUNERT und Dr. M. SCHIEBLICH-Leipzig.  
**Mykologische Untersuchungen.** Von Professor Dr. C. GRIEBEL-Berlin.

-----  
**Mathematische Auswertung von Untersuchungsergebnissen.** Von Professor Dr. A. TIMPE und Professor Dr. J. GROSSFELD-Berlin.

-----  
**Entnahme und Vorbereitung des Untersuchungsmaterials.** Von Professor Dr. A. BEYTHIEN-Dresden.

-----  
**Sachverzeichnis.**

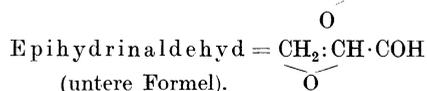
### Abkürzungen.

**C.** = Chemisches Zentralblatt.

**Z.** = Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel bzw. der Lebensmittel.

### Berichtigung zu Band I.

Auf S. 326 müssen die Formeln, wie folgt, berichtigt werden:



# Physikalische Methoden.

## Spezifisches Gewicht.

Von

Professor DR. K. TÄUFEL-München.

Mit 6 Abbildungen.

Unter dem „Spezifischen Gewicht“ einer Substanz<sup>1</sup> versteht man das Verhältnis ihres Gewichtes zu demjenigen eines gleich großen Volumens einer Normalsubstanz, gewogen im luftleeren Raume. Für feste und flüssige Stoffe wählt man gewöhnlich Wasser von 4° als Bezugseinheit. Damit wird das Spezifische Gewicht durch jene unbenannte Zahl dargestellt, die angibt, wievielfach schwerer ein Stoff ist als das gleich große Volumen Wasser von 4°; dem Zahlenwert nach stimmt es mit der „Dichte“ überein, wenn man von dem geringen Unterschied zwischen Kubikzentimeter und Milliliter absieht — nach neuesten Messungen ist das Milliliter nur etwa 0,03<sup>0</sup>/<sub>100</sub> (Spezifisches Volumen des Wassers bei 4° = 1,00003) größer als das Kubikzentimeter. Im Sprachgebrauch hat sich die definitionsmäßig bestehende, im Zahlenwert aber praktisch nicht in Erscheinung tretende Unterscheidung zwischen Spezifischem Gewicht und Dichte<sup>2</sup> vielfach verwischt.

In mehrfacher Weise ist der Lebensmittelchemiker an der Bestimmung des Spezifischen Gewichtes interessiert. Es stellt schlechthin eine physikalische Konstante eines Stoffes bzw. eines Stoffgemisches dar, durch die Reinheit, Einheitlichkeit, normale Beschaffenheit und mitunter auch Identität einen zahlenmäßigen Ausdruck finden. Im besonderen kann diese Größe bei der Ermittlung des Gehaltes einer Flüssigkeit an bestimmten Stoffen (bei Milch, Bier, Wein, Essig; Wasser/Alkohol, Wasser/Zucker, Wasser/Chlorwasserstoff usw.) herangezogen werden. Darüber hinaus kommt dieser physikalischen Konstante eine erhebliche theoretische Bedeutung insofern zu, als sie unmittelbar (Molekulargewichtsbestimmung bei Gasen) oder mittelbar (Spezifische Refraktion, Molekularvolumen usw.) bei der Konstitutionsaufklärung vielfach verwendet wird.

Für die Ermittlung des Spezifischen Gewichtes sind grundsätzlich drei Möglichkeiten gegeben: Man bestimmt entweder das Gewicht  $p$  eines bekannten Volumens  $w$ , oder man bestimmt das Volumen  $w$  eines bekannten Gewichtes  $p$ , oder man bestimmt schließlich sowohl Gewicht  $p$  als auch Volumen  $w$  einer gegebenen Substanz; für  $w$  ist das Gewicht des gleichen Volumens Wasser zu setzen. Das Spezifische Gewicht  $s$  ist gegeben durch:

$$s = \frac{p}{w}. \quad (1)$$

---

<sup>1</sup> Der reziproke Wert des Spezifischen Gewichtes wird als Spezifisches Volumen oder Räumigkeit bezeichnet.

<sup>2</sup> Die Dichte (Dichtigkeit oder Spezifische Masse) einer Substanz ist definiert als die in der Volumeneinheit (ccm) enthaltene Masse (g), wobei für Wasser von 4° und normalem Druck die Dichte 0,99997 einzusetzen ist.

Nach Gleichung (1) erhält man das „scheinbare“ Spezifische Gewicht. Ist eine Genauigkeit über die dritte Dezimale hinaus verlangt, dann muß es auf die übereinkunftsgemäß festgelegten Normalverhältnisse reduziert werden. Hierbei ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Da man in der Regel nicht mit Wasser von 4° arbeitet, ist eine entsprechende Umrechnung von der Versuchstemperatur auf Wasser von 4° notwendig.

2. Es muß der Auftrieb in Rechnung gestellt werden, den der Stoff bei der Wägung in Luft erfährt. Hierfür kommt als Mittelwert  $\lambda = 0,0012$  in Betracht, nämlich das Gewicht von 1 cm Luft bei Zimmertemperatur und mittlerer Feuchtigkeit.

Bei genauen Bestimmungen des Spezifischen Gewichtes ist weiterhin wegen der Wärmeausdehnung die Angabe der Versuchstemperatur erforderlich (bei den hier nicht zu behandelnden Gasen wäre wegen der starken Abhängigkeit vom Druck auch Angabe des letzteren notwendig). Man wählte hierfür früher, von besonderen Fällen abgesehen, meist 15° oder 17,5°, ist aber neuerdings dazu übergegangen, als einheitliche Meßtemperatur die Zimmertemperatur von 20° vorzuschreiben<sup>1</sup>. Die noch bestehende Regellosigkeit verlangt, um alle Zweifel zu beseitigen, eine einheitliche Ausdrucksweise. Unter der Angabe  $s \frac{t^\circ}{a^\circ}$  ist zu verstehen, daß das Spezifische Gewicht  $s$  bei der Temperatur  $t^\circ$  bestimmt und auf Wasser von der Temperatur  $a^\circ$  bezogen ist, z. B.  $s \frac{15^\circ}{4^\circ}$ .

Die Reduktion des nach Gleichung (1) gefundenen scheinbaren Spezifischen Gewichtes auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum erfolgt gemäß nachstehender Gleichung:

$$s \frac{t^\circ}{4^\circ} = \frac{p}{w} (Q - \lambda) + \lambda \quad \text{oder} \quad s \frac{t^\circ}{4^\circ} = \frac{p}{w} \cdot Q + \left(1 - \frac{p}{w}\right) \lambda. \quad (2)$$

Hierin bedeuten  $Q$  = Dichte des Wassers bei der Meßtemperatur  $t^\circ$ ;  $\lambda$  = Dichte der Luft, bezogen auf Wasser. Für  $t = 20^\circ$  nimmt diese Gleichung ( $\lambda = 0,0012$ ;  $Q_{20} = 0,9982$ ) folgende Gestalt an:

$$s \frac{20^\circ}{4^\circ} = \frac{p}{w} \cdot 0,9970 + 0,0012. \quad (3)$$

Die für das Temperaturintervall von 7—30° geltenden Dichten des Wassers sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Dichten<sup>2</sup> des Wassers im Temperaturintervall zwischen 7—30°.

Temp. ° C	Dichte						
7	0,999 929	13	0,999 404	19	0,998 432	25	0,997 071
8	0,999 876	14	0,999 271	20	0,998 230	26	0,996 810
9	0,999 808	15	0,999 126	21	0,998 019	27	0,996 539
10	0,999 727	16	0,998 970	22	0,997 797	28	0,996 259
11	0,999 632	17	0,998 801	23	0,997 565	29	0,995 971
12	0,999 525	18	0,998 622	24	0,997 323	30	0,995 673

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Vorschrift des Deutschen Arzneibuches 6. Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1930. Die Eichordnung für das Deutsche Reich verlangt in ihrer Fassung (§ 138) vom 21. Februar 1930 (Reichs-Ges.-Bl. 1930, I, 39), daß der Rauminhalt der Meßwerkzeuge bei 20° dem Nennwert entspricht.

<sup>2</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Bd. 1, S. 74. Berlin: Julius Springer 1923.

Die Uneinheitlichkeit in der Wahl der Bezugsgrößen (Versuchstemperatur wie Bezugseinheit) bedingt häufig Umrechnungen, um die Ergebnisse verschiedener Herkunft untereinander vergleichbar zu machen bzw. eine Auswertung an Hand eines Tabellenwerkes zu ermöglichen. Man benutzt hierzu, wobei die Temperatúrausdehnung der benutzten Gefäße sowie der Senkkörper vernachlässigt ist, die vorstehende Gleichung (2). Die Umrechnung von  $s_{\frac{15}{15}^{\circ}}$  auf  $s_{\frac{15}{4}^{\circ}}$  gestaltet sich z. B. folgendermaßen:

$$s_{\frac{15}{4}^{\circ}} = s_{\frac{15}{15}^{\circ}} \cdot 0,9979 + 0,0012. \quad (4)$$

Anders liegen die Verhältnisse bei Umrechnung des Spezifischen Gewichtes von der einen Meßtemperatur  $t$  auf eine andere Temperatur  $t_1$ ; die Bezugseinheit Wasser von  $4^{\circ}$  wird beibehalten. Hierbei muß die Wärmeausdehnung berücksichtigt werden. Man führt die Rechnung nach Gleichung (5) aus ( $\alpha$  = kubischer Ausdehnungskoeffizient):

$$s_{t_1} = s_t [1 + \alpha (t - t_1)]. \quad (5)$$

Da der Ausdehnungskoeffizient zahlenmäßig vielfach nicht bekannt ist und sich zudem innerhalb eines größeren Temperaturbereiches etwas ändert, ist diese Umrechnung oft nicht ausführbar. Für Fettsäuren, Glyceride, Wachse usw. hat man einen mittleren Wert für das Korrektionsglied ( $s_t \times \alpha$ ) festgestellt; er beträgt 0,0007. Wendet man ihn an, dann geht Gleichung (5) in folgende bei Fetten meist ausreichende Näherungsformel über:

$$s_{t_1} = s_t + 0,0007 (t - t_1). \quad (6)$$

Bei genaueren Messungen — z. B. mit dem Pyknometer schon von etwa  $30^{\circ}$  an aufwärts — darf die Ausdehnung des Glases nicht vernachlässigt werden. Das bei der Temperatur  $t_1$  gegebene Fassungsvermögen  $w_1$  ist für die Temperatur  $t_2$  unter Berücksichtigung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases ( $\alpha \sim 0,000025$ ) nach der folgenden Gleichung (7) umzurechnen; mit dem gefundenen Wert  $w_2$  ist dann das gesuchte Spezifische Gewicht zu ermitteln:

$$w_2 = w_1 [1 + \alpha (t_2 - t_1)]. \quad (7)$$

Die Berücksichtigung der vorstehend betrachteten, auf die Bestimmung des Spezifischen Gewichtes Einfluß nehmenden Faktoren erübrigt sich, wenn die geforderte oder die auf Grund der apparativen Einrichtungen mögliche Genauigkeit von einer solchen Größenordnung ist, daß die Korrektionsglieder praktisch ohne Belang sind. Die Entscheidung darüber muß von Fall zu Fall getroffen werden. So besitzt z. B. die Reduktion auf den luftleeren Raum nur dann einen Sinn, wenn das Spezifische Gewicht in der dritten Dezimale noch sicher sein soll. Ebenso richtet sich die Auswahl der Arbeitsweise nach dem Grade der erstrebten Genauigkeit. Soll die dritte Dezimale noch eindeutig sein, dann muß die vierte Dezimale mindestens auf eine Genauigkeit von 5 Einheiten erfaßt werden. Dies ist mit einer guten hydrostatischen Waage oder mit dem Pyknometer ohne weiteres zu erreichen, nicht aber mit einem Aräometer, dessen Ergebnisse durchschnittlich mit einem Fehler von 1%, etwa 5 Einheiten der dritten Dezimale, behaftet sind.

Die größte Genauigkeit ist mit Pyknometern entsprechender Bauart zu erzielen. Bei sehr exakten Messungen benutzt man solche bis zu etwa 30 ccm Inhalt. Bei Messungen mittlerer Genauigkeit ( $\pm 0,0001$ ) kann man bis zu einem Volumen von etwa 5 ccm herabgehen. Weniger die Wägefehler, als vielmehr die oft schwierig einzuhaltende Temperaturkonstanz setzen der Steigerung der Genauigkeit eine Grenze.

# I. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei festen Stoffen.

## 1. Direkte Ermittlung des Volumens und Wägung<sup>1</sup>.

Eine abgewogene Menge einer Substanz, deren Spezifisches Gewicht größer als 1 ist, die also in Wasser untersinkt, verdrängt die ihrem Volumen entsprechende Wassermenge. Letztere kann man entweder wägen (eine gut definierte Ausflußöffnung des angewandten Gefäßes ist Bedingung) oder in einer kalibrierten Röhre volumetrisch bestimmen. Das gesuchte Spezifische Gewicht ist als der Quotient aus Gewicht  $p$  der Substanz und ihrem eben bestimmten Volumen  $w$  als  $s = p : w$  gegeben.

Die auf dieses Prinzip gegründeten Verfahren sind rasch ausführbar, meist aber von geringer Genauigkeit. Eine Berücksichtigung des Luftauftriebes ist überflüssig; als Versuchstemperatur gilt diejenige des Zimmers bzw. diejenige des benutzten Wassers. Es ist darauf zu achten, daß die untergetauchte Substanz von mitunter anhaftenden Luftbläschen vollständig befreit ist (wiederholtes Herausziehen und Einsenken, Abpinseln, Evakuieren). Bei Stoffen, die sich in Wasser verändern (quellen) oder darin löslich sind, benutzt man irgend eine indifferente Flüssigkeit, z. B. Alkohol, Petroleum, Toluol usw. oder auch die gesättigte Lösung der Substanz selbst. Man berechnet zunächst das Spezifische Gewicht der Substanz, bezogen auf die angewandte Flüssigkeit. Durch Multiplikation des Ergebnisses mit dem Spezifischen Gewicht der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser, erhält man dann das Spezifische Gewicht der Substanz, bezogen auf Wasser. Hat man das verdrängte Volumen durch Wägung ermittelt, dann rechnet man unter Verwendung des Spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit gegen Wasser auf Kubikzentimeter um und erhält dann den gesuchten Wert in bekannter Weise.

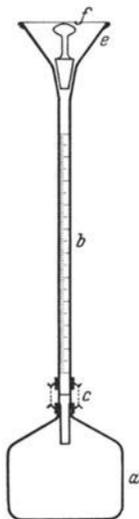


Abb. 1.  
Volumenometer  
nach  
BECK-SCHUMANN.

1040 g Kartoffeln verdrängen z. B. in einem geeigneten Apparat (z. B. nach STOHMANN) bei 20° insgesamt 929 ccm Wasser; ihr Spezifisches Gewicht ist dann  $s = 1040 : 929 = 1,119$ . Wurde z. B. das Spezifische Gewicht von Weizenkörnern durch Untertauchen in einem Öl bei 20° zu 1,523 gefunden, dasjenige des Öles gegen Wasser bei 20° zu 0,915, dann ist das Spezifische Gewicht der Weizenkörner gegen Wasser von 20°:

$$s_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,523 \cdot 0,915 = 1,394 \quad \text{oder} \quad s_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,394 \cdot 0,9982 = 1,391.$$

Leichte Anwendbarkeit, rasche Ausführung, hinreichende Genauigkeit lassen diese Verfahren für die Praxis als recht geeignet erscheinen. Für spezielle Zwecke hat man verschiedene Apparaturen konstruiert. Es sei hingewiesen auf diejenige nach M. RAKUSIN<sup>2</sup> sowie auf das nachstehend kurz beschriebene Volumenometer nach BECK-SCHUMANN (Abb. 1).

Es besteht aus einem 100—150 cm fassenden Korbchen  $a$ , in das mittels eines Glaschliffes ein 50 ccm fassendes, in 0,1 ccm geteiltes Glasrohr  $b$  eingesetzt ist; letzteres wird durch zwei Klemmen  $c$  fest in das Korbchen gepreßt und bis zum Nullpunkt (oder einer anderen festgestellten Höhe) mit der entsprechenden Flüssigkeit gefüllt. Hierauf bringt man mittels des Trichters  $e$  durch das vollständig trockene gradierte Rohr in das Korbchen nach und nach eine abgewogene Menge der festen Substanz. Man schüttelt, um die Luft vollständig auszutreiben, den Apparat vorsichtig, verschließt mit dem Stöpsel  $f$  und wartet,

<sup>1</sup> Die Ausmessung eines Körpers zum Zwecke seiner Volumenbestimmung ist nur bei geometrisch hinlänglich definierter Gestalt möglich, was bei lebensmittelchemischen Arbeiten wohl kaum erfüllt sein dürfte.

<sup>2</sup> M. RAKUSIN: Chem.-Ztg. 1905, 29, 122; angewendet bei Paraffin, Ceresin, Wachsen, festen Fetten usw.

bis die eingefüllte Substanz sich soweit abgesetzt hat, daß der Flüssigkeitsstand genau abgelesen werden kann. Man erfährt auf diese Weise aus der Volumenzunahme in Kubikzentimetern das Volumen der Substanz und daraus durch einfache Rechnung ihr Spezifisches Gewicht gegen die angewandte Flüssigkeit. Die Umrechnung auf Wasser ist notwendig. Es muß darauf geachtet werden, daß die gesamte Menge der festen Substanz in die Flüssigkeit gelangt (wiederholtes vorsichtiges Aufstoßen des Gefäßes, nach Aufsetzen des Stopfens *f* evtl. Neigen des Apparates und Abspülen der an der Wandung des Rohres *b* haftenden festen Teile).

## 2. Indirekte Ermittlung des Volumens und Wägung.

Man wendet die Pyknometer-, die Auftriebs- und die Schwebemethode an. Während erstere ein Verdrängungsverfahren ist, beruhen letztere auf dem Prinzip von ARCHIMEDES, wonach das Gewicht eines Stoffes beim Wägen unter einer Flüssigkeit um soviel vermindert wird, wie das von ihm verdrängte Flüssigkeitsvolumen wiegt. Verwendet man Wasser ( $1 \text{ g} = 1 \text{ ccm}^1$  bei  $4^\circ$ ), dann stellt der Gewichtsverlust das Volumen in Kubikzentimetern dar.

a) **Pyknometer-Methode.** Bei zuverlässigen Pyknometern (Ausführlicheres später) ist die Einstellung eines bestimmten Volumens auf  $\pm 0,001 \text{ ccm}$  ohne weiteres zu erreichen. Dieses Verfahren läßt daher praktisch eine recht große Genauigkeit erwarten.

Es sind folgende Werte zu ermitteln: Gewicht des leeren, trocknen (*a*), des mit einer gewissen Menge der Untersuchungssubstanz beschickten (*b*), des mit Wasser von  $20^\circ$  gefüllten (*c*) sowie des mit der angewandten Menge der Untersuchungssubstanz beschickten und mit Wasser von  $20^\circ$  bis zur Marke aufgefüllten (*d*) Pyknometers.

Aus diesen Wägungen ergeben sich:

Menge der Substanz:  $p = b - a,$

Volumen der Substanz = Gewicht des von ihr verdrängten Volumens Wasser:

$$w = c + p - d,$$

also:  $s_{20^\circ}^{20^\circ} = \frac{p}{w}$

und unter Reduktion auf  $4^\circ$  und den luftleeren Raum:

$$s_{4^\circ}^{20^\circ} = \frac{p}{w} \cdot 0,99703 + 0,0012.$$

Als geeignete Pyknometer kommen nur solche in Betracht, deren Hals nicht zu eng ist; in Abb. 2 sind 3 bewährte Formen angegeben. Bei der unter *b* dargestellten Form ist die Marke, um die Einstellung des Volumens zu verfeinern, in das seitlich angesetzte enge Rohr verlegt; der Glasschliffstopfen trägt gleichzeitig ein Thermometer. Das unter *c* angegebene Pyknometer nach L. ÜBBELOHDE eignet sich für die Ermittlung des Spezifischen Gewichtes von festen Fetten insofern besonders gut, als die Capillare unten angesetzt ist, wodurch die auf dem Wasser schwimmenden Fettstückchen das enge Rohr nicht verschmutzen können.

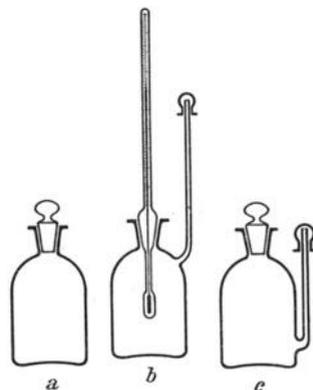


Abb. 2. Pyknometer zur Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei festen Stoffen.

<sup>1</sup> Die Abweichungen von  $0,03\%_{00}$  sind vernachlässigt.

**b) Auftriebs-Methode**<sup>1</sup>. Hat eine Substanz beim Wägen an der Luft das Gewicht  $p$ , unter Wasser das Gewicht  $a$ , dann ist der Auftrieb  $w$ , der das Volumen der Substanz darstellt, gegeben durch:

$$w = p - a.$$

Das scheinbare Spezifische Gewicht wird somit gefunden als:

$$s = p : w = p : (p - a).$$

Es wird nach Reduktion auf 4° und den luftleeren Raum auf die Versuchstemperatur von 20° umgerechnet.

Die Bestimmung führt man mit der hydrostatischen Waage aus. Man wägt einmal den Stoff in Luft und dann unter Wasser, entweder an einem Draht aufgehängt oder in einem Drahtgestell oder auf einer unter der ersten Waagschale befindlichen, in Wasser eintauchenden zweiten Waagschale. Der Gewichtsverlust stellt das Volumen dar.

Weil die Waage bei der Wägung unter Wasser nicht frei schwingen kann, ist die erreichbare Genauigkeit etwas beeinträchtigt; der mögliche Fehler ist auf etwa 1 mg zu schätzen. Somit ist die Volumenbestimmung im voraus mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 0,001$  ccm behaftet. Da der Fehler dem Volumen des eingetauchten Stoffes umgekehrt proportional ist, muß er also mit zunehmendem Volumen kleiner werden. Der Auftrieb des Drahtes, des Drahtgestelles ist zu berücksichtigen. Benutzt man 2 übereinander hängende Waagschalen, deren untere sich immer unter Wasser befindet, dann ist der Auftrieb der letzteren schon in Rechnung gestellt. Bei den in Wasser löslichen Stoffen zieht man eine andre geeignete Flüssigkeit heran unter entsprechender Umrechnung des Spezifischen Gewichtes auf Wasser. Der zum Aufhängen des Stoffes benutzte Draht muß möglichst dünn sein und darf nur einmal durch die Oberfläche (Capillarkräfte!) der Flüssigkeit hindurchtreten; sehr geeignet ist ein dünner, platinierter Platindraht. Spezifisch leichtere Stoffe zwingt man durch Einlegen in ein Drahtgestell oder durch Beschwerung mit einem Körper bekannten Auftriebs unter Wasser. Pulverige Stoffe (Luftbläschen!) wägt man unter Wasser, am besten in einem vorher tarierten Platintiegel.

Die hydrostatische Waage wird praktisch vielseitig angewendet, z. B. Kartoffelwaage nach REIMANN, verändert von PAROW.

Beispiel: Eine Anzahl Kartoffeln wiegt an der Luft 1037 g, unter Wasser von 20° insgesamt 115 g. Der Auftrieb und somit das Volumen betragen  $1037 - 115 = 922$  ccm. Mithin ist <sup>2</sup>:

$$s_{20^{\circ}} = \frac{1037}{922} = 1,125; \quad s_{4^{\circ}} = \frac{1037}{922} \cdot 0,9982 = 1,123.$$

**c) Schwebemethode** (zuerst von DAVY angegeben). Stellt man aus geeigneten Flüssigkeiten Gemische her, in denen ein fester (unlöslicher) Stoff weder sinkt noch steigt, also schwebt, dann wird sein Spezifisches Gewicht durch dasjenige des Flüssigkeitsgemisches dargestellt. Man ermittelt letzteres rasch z. B. mit der MOHR-WESTPHALSchen Waage. Zweckmäßig wendet man Flüssigkeiten mit stark voneinander abweichendem Spezifischem Gewicht an. Geeignet sind hierfür z. B. Chloroform ( $s = 1,48$ ), Bromoform ( $s = 2,82$ ), Methylenjodid ( $s = 3,3$ ), Benzol ( $s = 0,88$ ), Toluol ( $s = 0,89$ ), Xylol ( $s = 0,87$ ); ferner wäßrige Lösungen von Natriumchlorid, Calciumchlorid usw.; für spezifisch sehr schwere Stoffe Lösungen von Bariumquecksilberjodid (bis  $s = 3,5$ ).

Die Bestimmung führt man am besten bei 20° aus. Man übergießt die auf dem Boden eines passenden Gefäßes (Zylinder) liegende Substanz mit der

<sup>1</sup> Auf die im lebensmittelchemischen Laboratorium wohl kaum vorhandene NICHOLSONsche Senkwaage sowie JOLYSche Federwaage für die Zwecke der Ermittlung des Spezifischen Gewichtes ist hier nicht eingegangen.

<sup>2</sup> Luftauftrieb nicht berücksichtigt.

geeignet erscheinenden Mischung<sup>1</sup>. Je nachdem, ob sie obenauf schwimmt oder unten liegen bleibt, wird dann mit der spezifisch leichteren oder schwereren Komponente versetzt, bis das Schweben (keine Luftbläschen!) eingetreten ist. Die Reaktion ist sehr fein. Da man das Schweben meist nicht erreicht, begnügt man sich mit einem langsamen Auf- oder Absteigen<sup>2</sup>.

Die Methode erweist sich vor allem bei wiederkehrenden Serienuntersuchungen als sehr wertvoll. Man verwendet sie bei Wachsen, Fetten, Balsamen, bei Getreide, Kartoffeln (zur indirekten Ermittlung des Stärkegehaltes, Methode nach KROKER), Eiern usw.

## II. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei Flüssigkeiten<sup>3</sup>.

### 1. Direkte Ermittlung des Volumens und Wägung.

a) **Pyknometer-Methode.** Durch Differenzwägung gegen das leere Gefäß ermittelt man das Gewicht  $p$  eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit sowie dasjenige  $w$  des gleichen Wasservolumens. Das Spezifische Gewicht ist gegeben als  $s = p:w$ . Man arbeitet bei 20° und bezieht auf Wasser von 4°. Reduktion auf den luftleeren Raum — sie erfolgt nach Gleichung (2) — ist nötig, wenn eine Genauigkeit von mehr als  $\pm 0,001$  erstrebt wird.

Führt man die Wägungen auf einer Waage mit einer Empfindlichkeit von 1 mg aus, so bedeutet das für ein Pyknometer von 10 ccm Inhalt eine Genauigkeit von 0,1 mg, also eine Einheit in der vierten Dezimale. Je größer das Volumen des Pykno-

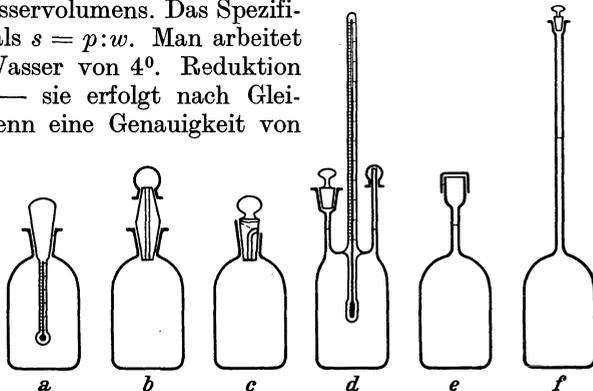


Abb. 3. Pyknometer in Flaschenform.

meters ist, um so größer wird die Genauigkeit<sup>4</sup>. Allerdings machen sich dann andere Einflüsse (vor allem Schwankungen in der Temperatur) störend bemerkbar.

Als Pyknometer benutzt man Gefäße, die entweder auf dem Prinzip der Flasche oder demjenigen der Pipette beruhen. In der vorstehenden Abb. 3 sind die gebräuchlichsten Flaschenpyknometer zusammengestellt.

Das in Abb. 3, a schematisch gezeichnete Pyknometer mit eingeschliffenem Stopfen ist weniger zu empfehlen, da das Volumen je nach dem Einsetzen des Glasstopfens innerhalb nicht zu vernachlässigender Grenzen schwankt<sup>5</sup>. Um diese Fehlermöglichkeit soweit wie möglich auszuschalten, hat man Pyknometer

<sup>1</sup> Vgl. hierzu J. W. RETGERS: Zeitschr. physikal. Chem. 1889, 3, 289; 4, 189; 1893, 11, 328.

<sup>2</sup> Ein sehr exaktes Verfahren der Schwebemethode geben an P. WULFF u. A. HEIGL: Zeitschr. physikal. Chem. A 1931, 153, 187.

<sup>3</sup> Die Hydrometer-Methode, darauf beruhend, daß die Höhen zweier Flüssigkeitssäulen, die in kommunizierenden Röhren einander das Gleichgewicht halten, zueinander im umgekehrten Verhältnis ihrer Spezifischen Gewichte stehen, ist hier, da praktisch nur von untergeordneter Bedeutung, nicht berücksichtigt.

<sup>4</sup> Über die im normalen Laboratoriumsbetrieb erreichbare theoretische und praktische Genauigkeit beim Arbeiten mit Pyknometern vgl. auch W. BLOCK: Zeitschr. angew. Chem. 1920, 33, 198.

<sup>5</sup> Durch den im Innern des Gefäßes erzeugten Überdruck kann die Zerbrechlichkeit wesentlich gesteigert werden.

mit capillar durchbohrtem Glasschliffstopfen (von GAY-LUSSAC angegeben) konstruiert, der häufig noch eine aufgeschliffene Verschlusskappe besitzt (Abb. 3, *b*). Die Gefahr eines Verlustes von leicht verdunstenden Flüssigkeiten sucht B. BERGDAHL<sup>1</sup>, anders als in der eben beschriebenen Weise, dadurch zu vermeiden, daß er (vgl. Abb. 3, *c*) den Hals schräg schleift und einen Glasstopfen mit umgebogener Bohrung benutzt; durch entsprechende Drehung des Stopfens wird die capillare Öffnung verschlossen. In Abb. 3, *d* ist ein Pyknometer mit eingesetztem Thermometer und 2 seitlichen Rohren mit Marke dargestellt. Infolge der beiden Rohre sind Füllung und Entleerung erleichtert. Eine andre übliche Form ist das KOPPSche Fläschchen (Abb. 3, *e*). Bewährt hat sich auch die vor allem in der praktischen Lebensmittelchemie (Wein-, Bieruntersuchung) Verwendung findende Bauart nach Abb. 3, *f*. Der lange, höchstens 3,5 mm weite Hals ermöglicht eine sehr genaue Einstellung des Flüssigkeitsmeniscus.

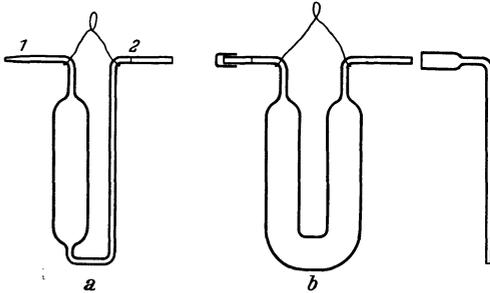


Abb. 4. Pyknometer nach dem Pipettenprinzip.

Reinigung erschwert werden. Man füllt mittels eines langen Capillartrichters, der durch Einstecken bis auf den Boden beim Entleeren als Leitung für die eintretende Luft benutzt werden kann.

Hier sei noch kurz erwähnt, daß man wie auf anderen Gebieten auch an die Normung der Pyknometer herangegangen ist. Für Pyknometer liegt bisher von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (Dechema) unter der Bezeichnung Din Denog E 66 ein Entwurf vor<sup>3</sup>, der die Formen nach Abb. 3, *b*, *c* und *f* vereinheitlicht. Außerdem wird noch ein Pyknometer, entsprechend der Darstellung in Abb. 3, *b*, in Vorschlag gebracht, das doppelwandig ist; durch Evakuierung des Zwischenraumes zwischen den beiden Mänteln erzielt man eine sehr gute Wärmeisolierung. Zur Ermittlung des Spezifischen Gewichtes bei Schmiermitteln schlägt der Entwurf des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (DVM) auf einem Normblatt Din DVM 3653 ein Pyknometer vor, ähnlich der Darstellung in Abb. 2, *b*.

Auf dem Prinzip der Pipette beruht das von W. OSTWALD zweckmäßig umgestaltete Pyknometer (Abb. 4, *a*) nach SPRENGEL.

Die Füllung erfolgt in der Weise, daß man an der capillar ausgezogenen Spitze 1 ansaugt und das Rohr bei 2 in die zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht<sup>4</sup>. Das gefüllte Pyknometer wird zum Wägen an dem in der Abb. 4, *a*

<sup>1</sup> B. BERGDAHL: Chem.-Ztg. 1923, 47, 530.

<sup>2</sup> Eine für viele Zwecke geeignete Form eines Dilatometers zur Ermittlung des Spezifischen Gewichtes flüssiger und fester Stoffe, insbesondere fester Fette, hat neuerdings W. NORMANN angegeben (Chem.-Ztg. 1931, 55, 647; 1932, 56, 297).

<sup>3</sup> Der Entwurf wird voraussichtlich bald endgültig werden; vgl. auch Chem. Fabrik 1932, 5, 401.

<sup>4</sup> Um ein vorsichtiges Ansaugen zu erreichen, verbindet man das Pyknometer bei 1 mittels eines Schlauches mit einer größeren Flasche. Durch kurzes Ansaugen stellt man

Kalibriert man von der Nullmarke ab nach beiden Seiten hin, dann kann man innerhalb gewisser Grenzen das Spezifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen ermitteln, bzw. die Ausdehnung der Substanz. Man erhält auf diese Weise ein sog. Dilatometer<sup>2</sup>. Es leuchtet ein, daß mit der Verengung des Halses dieses Pyknometers die Genauigkeit gesteigert, gleichzeitig aber auch die Füllung, Entleerung und

angegebenen Draht am Waagebalken angehängt. Eine etwas andre Form des SPRENGEL-OSTWALDSchen Pyknometers ist das in Abb. 4, *b* angegebene. Zum Füllen setzt man ein aufgeschliffenes Heberrohr auf und saugt an<sup>1</sup>. Um das Verdunsten<sup>2</sup> zu vermeiden, werden nach der Temperierung und Einstellung auf Marke die beiden aufgeschliffenen Verschlußkappen aufgesetzt. Bei sehr leicht verdunstenden Substanzen, bei denen es infolge der Verdunstungskälte an den Öffnungen sogar zur Eisbildung kommen kann, wendet man mit Nutzen die von PERKIN<sup>3</sup> umgeänderte Form des SPRENGEL-OSTWALD-Pyknometers an. Pyknometer besonderer Bauart sind für die Untersuchung zähflüssiger Substanzen angegeben worden; es sei hingewiesen auf die Formen nach G. SCHEIBLER, nach R. LEIMBACH<sup>4</sup>, nach J. W. BRÜHL<sup>5</sup> usw.

Hinsichtlich der Arbeitsweise mit Pyknometern<sup>6</sup> sei noch folgendes bemerkt: Das zunächst trocken<sup>7</sup>, leer gewogene Gefäß wird gefüllt und dann im Thermostaten auf Versuchstemperatur temperiert (im allgemeinen 20°). Dann setzt man je nach der Art des Pyknometers entweder den Glasschliffstopfen auf (Eintritt von Luftblasen vermeiden!), oder man stellt auf Marke ein. Bei den Gefäßen mit langem engem Hals benutzt man hierzu eine zu einem Haarröhrchen ausgezogene Glasröhre. Der leere Teil des Pyknometerhalses (oberhalb der Marke) wird mit einem Streifen Filtrierpapier getrocknet. Das entleerte Pyknometer wird für die neue Flüssigkeit am besten in der Weise vorbereitet, daß man es mit ihr mehrere Male durchspült und dann auffüllt.

Bei den Pyknometern nach SPRENGEL-OSTWALD füllt man zunächst das ganze Gefäß und hängt es in ein Temperierbad ein. Steht der Flüssigkeitsmeniskus über die Marke bei 2 (Abb. 4, *a*) hinaus, so berührt man die capillare Spitze bei 1 mit etwas Filtrierpapier (Rißstelle); hierdurch wird Flüssigkeit abgesaugt. Ist umgekehrt zu wenig Flüssigkeit im Pyknometer vorhanden, dann hält man bei 1 einen an einem Glasstab hängenden Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit an; durch Capillaritätskräfte erfolgt Aufsaugen, womit die Einstellung auf Marke möglich wird.

Bei allen Handhabungen dürfen die temperierten, gefüllten Pyknometer vor der Einstellung an den die Flüssigkeit enthaltenden Teilen (Wärmeausdehnung!)

darin den notwendigen Unterdruck her und schließt dann mit einem Quetschhahn nach außen ab. Nun wirkt sich der entstandene Unterdruck in einer ansaugenden Wirkung des bei 2 in die Flüssigkeit getauchten Pyknometers aus.

<sup>1</sup> Andere Konstruktionen vgl. K. FAJANS u. M. LEMBERT: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1916, **95**, 300. — J. FREUND: Zeitschr. physikal. Chem. 1909, **66**, 568.

<sup>2</sup> Dies ist bei allen Bestimmungen zu beachten, bei denen die Versuchstemperatur unter derjenigen des Wägezimmers liegt.

<sup>3</sup> Näheres vgl. J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, S. 891. Leipzig: Georg Thieme 1925. — Eine ähnliche Form stammt von R. RIEDEL: Zeitschr. physikal. Chem. 1906, **56**, 245.

<sup>4</sup> R. LEIMBACH: Journ. prakt. Chem. 1902, **66**, 475.

<sup>5</sup> J. W. BRÜHL: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1891, **24**, 182.

<sup>6</sup> Man kann sich die Selbsteichung ersparen, wenn man zuverlässig geeichte Pyknometer benutzt. Von der Physik.-Techn. Reichsanstalt geeichte Pyknometer (§ 144) dürfen nach der Eichordnung (Fassung vom 21. Februar 1930; Reichs-Ges.-Bl. 1930, I, 39) folgende Höchstabweichungen vom Nennwert aufweisen:

Bei einem Inhalt von mehr als	10	25	50	75	100	150	200	ccm
bis einschließlich . . . . .	10	25	50	75	100	150	200	„

Höchstwert der Abweichung

vom Nennwert . . . . . 0,003 0,005 0,008 0,010 0,012 0,015 0,020 0,025 ccm

<sup>7</sup> Beim schnellen Trocknen durch Erwärmen ist zu beachten, daß das ausgedehnte Gefäß sein ursprüngliches Volumen erst nach einiger Zeit wieder einnimmt. Daher empfiehlt sich das Reinigen des Pyknometers durch folgendes Ausspülen mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther (frisch destilliert, fettfrei!); letzterer ist im Luftstrom leicht zu entfernen.

mit der warmen Hand nicht direkt angefaßt werden. Das Trocknen der aus dem Temperierbad gehobenen Apparate erfolgt durch vorsichtiges Abreiben mit weichen Leinentüchern oder mit sog. Josefspapier (in photographischen Handlungen käuflich).

b) **Pipette, Bürette, Meßzylinder.** Sehr rasche Bestimmungen werden durch Benutzung einer Pipette<sup>1</sup> ermöglicht. Nimmt man eine solche von 10 ccm Fassungsvermögen und wägt den Inhalt, dann ist trotz der meist etwas mangelhaften Definition der Temperatur eine Genauigkeit von 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> erreichbar. Mit Bürette oder Meßzylinder ist die Bestimmung ebenfalls möglich, aber weniger gebräuchlich.

## 2. Indirekte Ermittlung des Volumens und Wägung.

a) **Hydrostatische Waage (Auftriebs-Methode).** Die Gewichtsverluste, die ein und derselbe feste Körper in 2 verschiedenen Flüssigkeiten erfährt, stellen

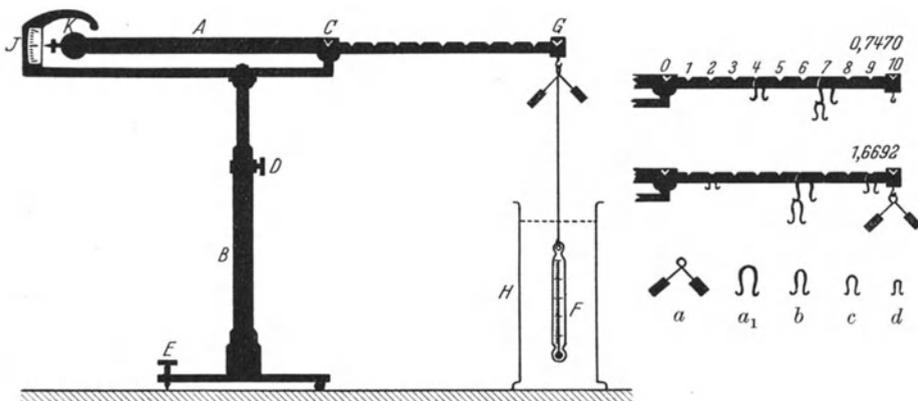


Abb. 5. WESTPHALSche Waage.

die Gewichte gleicher Volumina dar und stehen somit im Verhältnis der Spezifischen Gewichte.

Wägt z. B. ein Glaskörper in Luft 13,895 g, in Wasser ganz untergetaucht 9,724 g, in Öl ganz untergetaucht 10,225 g, dann ist das Spezifische Gewicht des Öles gleich:

$$\frac{13,895 - 10,225}{13,895 - 9,724} = \frac{3,670}{4,171} = 0,880.$$

Auf diesem Prinzip beruhen die hydrostatischen Waagen, wie sie z. B. von MOHR, von WESTPHAL und von REIMANN angegeben worden sind. Im lebensmittelchemischen Laboratorium haben sich vor allem die Waagen nach WESTPHAL (vgl. Abb. 5) eingeführt.

Der Waagebalken A wird bei der Benutzung des Instrumentes mit der Mittelschneide in das Stativ B bei C eingelegt. Das hohle Stativ B ist die Führung für das Trägerrohr des Waagebalkens, das mit der Schraube D hoch oder niedrig festgestellt werden kann. Der Stativfuß besitzt zur horizontalen Einstellung der Waage eine Stellschraube E. Man hängt den am besten an einem platinieren<sup>2</sup> Platindraht befestigten Glaskörper F mit Thermometer an der Endschneide des eingeteilten (10 Teile) Waagebalkens bei G auf. Durch

<sup>1</sup> Eine sehr bewährte Form ist die OSTWALDSche Capillarpipette, meist 2 ccm fassend, mit sehr engen Röhren von etwa 0,1 mm Durchmesser; erzielbare Genauigkeit etwa 5 Einheiten in der 4. Dezimale.

<sup>2</sup> Ein mit Äther entfetteter Aluminiumdraht soll ebenfalls brauchbar sein.

das feste Ausgleichsgewicht bei  $K$ , das mit einer Spitze entweder vor einer Gegenspitze oder vor einer kurzen Skala  $J$  endet, spielt die Waage an der Luft ein. Läßt man nun den Senkkörper z. B. in Wasser, das sich in einem Zylinder  $H$  befindet, ganz eintauchen, dann muß auf der rechten Seite des Waagebalkens zum Ausgleich des Auftriebes ein Zusatzgewicht angebracht werden. Wählt man dieses Zusatzgewicht zum Aufhängen bei  $G$  (Teilstrich 10 des Waagebalkens) so schwer, daß es dem Gewicht des vom Senkkörper verdrängten Wassers entspricht, dann wird dadurch das Spezifische Gewicht = 1 ausgedrückt. Man gibt dem Zusatzgewicht etwa die Form  $a$ . Der Reiter  $a_1$ , der das gleiche Gewicht wie  $a$  hat, stellt an irgend einer Stelle des 10teiligen Waagebalkens aufgesetzt, die erste Dezimale dar. Verschafft man sich nun noch Reiter, deren Gewichte zum größten Reiter  $a_1 = 1$  sich verhalten wie 1:10:100:1000, dann geben dieselben beim Aufsetzen auf dem Waagebalken die zweite, dritte und vierte Dezimale des Wertes für das Spezifische Gewicht an. Ist das Spezifische Gewicht einer Flüssigkeit gleich oder größer als 1, dann muß  $a$  bei  $G$  angehängt werden, bedarf man seiner bei der Untersuchung eines Stoffes nicht, dann ergibt sich ein Spezifisches Gewicht, das kleiner als 1 ist. In Abb. 5 sind durch Aufsetzen der Reiter bis zum Einspielen der Waage zwei Spezifische Gewichte dargestellt ( $s = 0,7470$ ;  $s = 1,6692$ ).

Eine empfindliche WESTPHALsche Waage, die als Aufhängevorrichtung einen feinen platinieren Platindraht besitzt, dessen Öse bei der Wägung ganz untertaucht und Luftbläschen nicht einschließt, ermöglicht die richtige Ermittlung des Spezifischen Gewichtes bis auf einige Einheiten der 4. Dezimale. Allerdings sind dann die an der Waage direkt abgelesenen Werte zu korrigieren<sup>1</sup>. Nach Gleichung (2) ergab sich das Spezifische Gewicht:

$$s = \frac{p}{w} (Q - \lambda) + \lambda \quad (2)$$

Auf die WESTPHALsche Waage angewendet, bedeuten  $p$  das bei der Bestimmung der Untersuchungsflüssigkeit aufgesetzte Kompensationsgewicht,  $w$  dasjenige bei der Wägung in Wasser. Bei der üblichen alten Form der Waage, die bei Wasser von 15° als Normalsubstanz einspielt und unter dieser Bedingung das Spezifische Gewicht gleich 1,0000 anzeigt, liest man bei der Bestimmung mit der Untersuchungsflüssigkeit unmittelbar also den Wert  $p$  als scheinbares Spezifisches Gewicht ab, das nach Gleichung (2) zu korrigieren ist, und zwar um den Luftauftrieb. Die Größe dieser Korrektur kann man für die verschiedenen Spezifischen Gewichte aus Gleichung (2) berechnen, indem man für  $\lambda = 0,00120$ , für  $w = 1,0000$ , für  $Q = 1,0000$  und für  $p$  nacheinander die Spezifischen Gewichte 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 usw. einsetzt. Der für  $s$  dann ausgerechnete Wert gibt durch seine Differenz gegen den für  $p$  eingesetzten Wert die Größe der Korrektur an. Mittels der in Tabelle 2 zusammengestellten Korrekturen, die entsprechend ihrem Vorzeichen zu addieren oder zu subtrahieren sind, erhält man die bei 15° ermittelten und auf Wasser von 15° bezogenen richtigen Spezifischen Gewichte.

Um die Richtigkeit der Reitergewichte [ $a(a_1) : b : c : d = 1 : 10 : 100 : 1000$ ] sowie der Teilung des Waagebalkens (zwischen Mittel- und Endschnitte sollen 10 gleiche Teile vorhanden sein) zu kontrollieren, verfährt man folgendermaßen:

1. Reitergewichte: Man stellt durch Wägen in Wasser von 15° Gleichgewicht her und ermittelt, ob dasselbe bei den verschiedenen Reiterkombinationen, die das Spezifische Gewicht = 1 ergeben, erhalten bleibt (z. B.  $a_1$  bei Teilstrich 9,  $b$  bei Teilstrich 10, oder  $a_1$  bei Teilstrich 9,  $b$  bei Teilstrich 9 und  $c$  bei Teilstrich 10 usw.).

<sup>1</sup> Vgl. hierzu W. BLOCK: Chem. Fabrik 1931, 4, 374, 383.

<sup>2</sup> Für  $Q$  ist hier = 1,0000 zu setzen, da die alte WESTPHALsche Waage für Wasser von 15° das Spezifische Gewicht gleich 1 annimmt.

2. Teilung des Waagebalkens: Das einmal hergestellte Gleichgewicht muß erhalten bleiben, wenn z. B.  $a_1$  bei Teilstrich 1 und  $a$  bei Teilstrich 9, oder  $a_1$  bei Teilstrich 4 und  $a$  bei Teilstrich 6 usw. aufgesetzt sind.

Der MOHR-WESTPHALSchen Waage wurde von REIMANN eine noch andere Anordnung gegeben. Er schaltet zwischen Waagebalken und Glaskörper eine Waagschale ein. Gibt man dem Senkkörper genau das

Tabelle 2. Korrekturen zur Umrechnung der mit der WESTPHALSchen Waage gefundenen scheinbaren Spezifischen Gewichte auf die wahren Werte<sup>1</sup> für  $s_{15^{\circ}}$ .

Abgelesenes scheinbares Spez. Gewicht	Anzubringende Korrektur in Einheiten der 4. Dezimale	Abgelesenes scheinbares Spez. Gewicht	Anzubringende Korrektur in Einheiten der 4. Dezimale
0,6	+ 5	1,3	— 4
0,7	+ 4	1,4	— 5
0,8	+ 2	1,5	— 6
0,9	+ 1	1,6	— 7
1,0	± 0	1,7	— 8
1,1	— 1	1,8	— 10
1,2	— 2	1,9	— 11

Volumen von 1 ccm oder von 10 ccm, dann sind zur Kompensation des Auftriebes unmittelbar die Gewichte eines Gewichtssatzes verwendbar, die auf der Waagschale aufgelegt werden.

Die üblichen WESTPHALSchen Waagen sind meist für eine Versuchstemperatur von  $15^{\circ}$  und Wasser von  $15^{\circ}$  als Normalflüssigkeit (Spezifisches Gewicht = 1 gesetzt) eingerichtet. Um auf die heute allgemein geforderte Bezugseinheit von Wasser bei  $4^{\circ}$  zu kommen, müssen die mit einer solchen Waage ermittelten Werte  $s_{15^{\circ}}$  unter Berücksichtigung der Dichte des Wassers auf  $s_{4^{\circ}}$  umgerechnet werden.

Die hierzu nötige Korrektur kann man zweckmäßig mit der in der vorstehenden Tabelle 2 angegebenen allgemeinen Korrektur der WESTPHALSchen Waage vereinigen (Tabelle 3). Man erhält dann mit der WESTPHALSchen Waage alter Konstruktion das wahre Spezifische Gewicht  $s_{4^{\circ}}$ .

Die eben besprochene Umrechnung auf Wasser von  $4^{\circ}$  kann umgangen werden. Man muß entweder das Gewicht der Reiter (das Verhältnis der Reiter untereinander bleibt unverändert) oder den Raum-

inhalt des Senkkörpers ändern. In gleicher Weise kann die Waage der allgemein üblichen Versuchstemperatur von  $20^{\circ}$  angepaßt werden. Nach W. BLOCK<sup>2</sup> ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Vor Gebrauch der WESTPHALSchen Waage sind zunächst die Bezugseinheiten zu ermitteln. Das übliche Instrument spielt in Wasser von  $15^{\circ}$  bei Reiterstellung 1,0000 ein. Korrektur der Werte nach Tabelle 3; man erhält dann  $s_{4^{\circ}}$ .

2. Abgeänderte WESTPHALSche Waage. Versuchstemperatur  $15^{\circ}$ ; Bezugseinheit Wasser von  $4^{\circ}$ .

<sup>1</sup> Entnommen bei W. BLOCK: Chem. Fabrik 1931, 4, 375.

<sup>2</sup> W. BLOCK: Chem. Fabrik 1931, 4, 374, 383. — R. GANS: Pharmaz. Ztg. 1927, 72, 1357.

Tabelle 3. Korrekturen der Werte der WESTPHALSchen Waage<sup>1</sup> von  $s_{15^{\circ}}$  auf  $s_{4^{\circ}}$ .

Abgelesenes scheinbares Spez. Gewicht $s_{15^{\circ}}$	Allgemeine Korrektur der Waage in Einheiten der 5. Dezimale (vgl. Tab. 2)	Korrektur zur Umrechnung von $s_{15^{\circ}}$ auf $s_{4^{\circ}}$ in Einheiten der 5. Dezimale	Praktische Gesamtkorrektur in Einheiten der 4. Dezimale
0,6	+ 48	— 52	± 0
0,7	+ 36	— 61	— 2
0,8	+ 24	— 70	— 5
0,9	+ 12	— 79	— 7
1,0	± 0	— 87	— 9
1,1	— 12	— 96	— 11
1,2	— 24	— 105	— 13
1,3	— 36	— 114	— 15
1,4	— 48	— 122	— 17
1,5	— 60	— 131	— 19
1,6	— 72	— 140	— 21
1,7	— 84	— 148	— 23
1,8	— 96	— 157	— 25
1,9	— 108	— 166	— 27

α) Reitergewicht 5,0044 g, Senkkörper unverändert; Waage muß in Wasser von 15° einspielen bei Reiterstellung 0,9991. Korrektur der Werte nach Tabelle 2.

β) Reitergewicht unverändert, Senkkörpervolumen 5,0000 ccm = 4,9956 g Auftrieb; Waage muß in Wasser von 15° einspielen bei Reiterstellung 0,9991. Korrektur der Werte nach Tabelle 2.

3. Abgeänderte WESTPHALSche Waage. Versuchstemperatur 20°; Bezugseinheit Wasser von 4°.

α) Reitergewicht 5,0088 g, Senkkörper unverändert; Waage muß in Wasser von 20° einspielen bei Reiterstellung 0,9982. Korrektur der Werte nach Tabelle 2.

β) Reitergewicht unverändert, Senkkörpervolumen 5,0000 ccm = 4,9912 g Auftrieb; Waage muß in Wasser von 20° einspielen bei Reiterstellung 0,9982. Korrektur der Werte nach Tabelle 2.

Nach 1. und 2. erhält man die Spezifischen Gewichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°. Sie lassen sich, wenn die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten bekannt sind, auf die Temperatur von 20° umrechnen (vgl. Gleichung 5). Die nach 3. erhaltenen Werte stellen unmittelbar die wahren Spezifischen Gewichte  $s \frac{20^\circ}{4^\circ}$  dar.

b) Senkwaage (Schwebe-Methode). Das ursprünglich von NICHOLSON angegebene Instrument spielt in der Lebensmittelchemie nur eine untergeordnete Rolle. Ein Schwimmkörper wiegt  $M$  Gramm. Er muß mit einem Zusatzgewicht von  $m$  bzw.  $m'$  Gramm belastet werden, um in Wasser bzw. einer Untersuchungsflüssigkeit bis zu einer bestimmten Marke einzutauchen. Das Spezifische Gewicht der Flüssigkeit beträgt dann, wie ohne weiteres ersichtlich:

$$s = \frac{M + m'}{M + m}.$$

c) Skalenaräometer<sup>1</sup> (Schwebe-Methode). Rasches, allerdings weniger genaues Arbeiten ermöglichen die Senkwaagen oder Aräometer, auch Densimeter oder Volumeter genannt. Sie stellen Glasröhren dar, die in einer unteren kugeligen oder zylindrischen Erweiterung mit Quecksilber, Bleischrot usw. beschwert sind und sich oben zu einem längeren dünnen Röhrcchen verengen (vgl. Abb. 6).

Ein in eine Flüssigkeit gesenktes Aräometer<sup>2</sup> kommt dann zur Ruhe, wenn das hydrostatische Gleichgewicht erreicht ist, wenn also Gewicht und Auftrieb einander gleich sind. Die Größe des Auftriebes kann, was bei verschiedenen Flüssigkeiten eintritt, mit der Eintauchtiefe des Instrumentes wechseln, während das Gewicht unverändert bleibt. Damit muß beim Aräometer die Ermittlung des Spezifischen Gewichtes auf den Satz gegründet werden, daß die Volumina gleicher Gewichte zueinander im umgekehrten Verhältnis ihrer Spezifischen Gewichte stehen.

Die Eichung eines Aräometers vollzieht sich etwa folgendermaßen. Das z. B. mit Schrot passend beschwerte Instrument (vgl. Abb. 6) soll in Wasser von 20° bis zum Punkt  $a$  einsinken. Diese<sup>3</sup> Stelle wird markiert mit  $s_1 = 1,0$ . Taucht nun das Aräometer in eine andre Flüssigkeit ein, z. B. in Äthylacetat ( $s_2 = 0,9$ ), dann wird es tiefer einsinken als in Wasser, etwa bis zur Stelle  $b$ . Die durch das Aräometer verdrängten Volumina bis  $a$  und  $b$  müssen sich

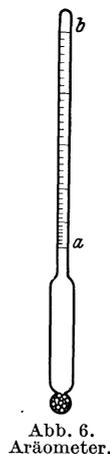


Abb. 6.  
Aräometer.

<sup>1</sup> Ausführliches vgl. bei J. DOMKE u. E. REIMERDES: Handbuch der Aräometrie. Berlin: Julius Springer 1912.

<sup>2</sup> Sein Volumen und sein Gewicht müssen auf die zu untersuchende Flüssigkeit abgestimmt sein.

<sup>3</sup> Eigentlich  $s = 0,998$ , da auf Wasser von 4° zu beziehen ist.

umgekehrt wie die Spezifischen Gewichte verhalten, also  $a:b = 0,9:1,0$ . Durch die beiden Marken  $a$  und  $b$  sind somit 2 Spezifische Gewichte festgelegt. Die Fortsetzung dieses Verfahrens läßt eine ganze Skala aufstellen. Es leuchtet ein, daß die Skalenteilung nicht gleichmäßig sein kann, da sich das Verhältnis zwischen dem Volumen des untergetauchten breiteren beschwerten Rohres und demjenigen des Skalenrohres je nach der Eintauchtiefe ändert (im oberen Teil des Skalenrohres müssen die Teilstriche weiter auseinander liegen als im unteren Teile). Man stellt auf diese Weise Aräometer für den ganzen in Betracht kommenden Bereich her. Um die Ablesung zu verfeinern, wählt man das Skalenrohr eng. Wollte man mit einem solchen Instrument einen großen Bereich der Spezifischen Gewichte umfassen, dann müßte das Skalenrohr sehr lang und somit recht zerbrechlich werden. Dem geht man aus dem Wege, indem man Sätze von Aräometern konstruiert, die jeweils nur einen engen Bereich der Spezifischen Gewichte umgrenzen. Für die erste orientierende Bestimmung gibt man solchen Aräometersätzen eine grobe „Sucherspindel“ mit.

Neben den eben beschriebenen, einer allgemeinen Anwendung fähigen Dichtearäometern stellt man für häufig sich wiederholende Messungen Spezialinstrumente her. Sie geben anstelle des Spezifischen Gewichtes z. B. unmittelbar den Prozentgehalt an einem gelösten Stoff an: Alkoholometer<sup>1</sup>, Saccharometer<sup>2</sup>, Mostwaagen, Laktodensimeter, Akkumulatorenprüfer usw. Diese sog. Prozentaräometer besitzen eine individuelle Skala, sind also nur für einen speziellen Zweck verwendbar; Abweichungen von der zugrunde gelegten Temperatur sind durch Korrekturen auszugleichen.

Nach der Eichordnung für das Deutsche Reich<sup>3</sup> sind Aräometer zulässig, die angeben:

- a) die Dichte einer Flüssigkeit, bezogen auf Wasser größter Dichte als Einheit (gewisse Ausnahmen bestehen);
- b) den Gewichtsprozentgehalt einer Flüssigkeit an gelöster Substanz;
- c) die Grädigkeit einer Flüssigkeit in Graden willkürlicher Skalen.

Die Thermo-Alkoholometer sollen bei 15° die Gewichtsprocente Alkohol angeben, die Milcharäometer sollen auf  $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$  bezogen sein.

Zur Bestimmung wird die Flüssigkeit in einen hohen, genügend breiten Zylinder (Durchmesser mindestens zweimal so groß wie größter Durchmesser des Aräometers, damit letzteres unbeeinflußt von der Gefäßwandung schweben kann) gefüllt und dann das vollständig saubere und trockene Aräometer langsam eingesenkt, ohne daß es um seine Gleichgewichtslage herumschwankt; es darf nicht oberhalb der Eintauchhöhe (Capillaritätsfehler) benetzt werden. Man wartet etwa eine Minute und liest dann unter Berücksichtigung der Versuchstemperatur ab. Um den Parallaxenfehler zu vermeiden, blickt man von unten her durch die Flüssigkeit und hält das Auge in der Weise, daß die Oberfläche der Flüssigkeit als Linie verkürzt erscheint. Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten schreibt die Eichordnung (§ 121) „Ablesung im oberen Wulstrand“ vor.

Die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (Dechema) schlägt auf ihrem Normblatt Din Denog E 65 zwei Formen der Aräometer bestimmter

<sup>1</sup> Neben der Angabe der Gewichtsprocente Alkohol sind auch noch solche Instrumente im Gebrauch, die die Volumprocente nach TRALLES angeben; vielfach besitzen die Alkoholometer beide Skalen.

<sup>2</sup> Die Skala wurde von BALLING durch Einsenken des Aräometers in reine Zuckerlösungen bekannten Gehaltes bestimmt und später von BRIX nochmals sorgfältig festgestellt und berechnet. Die Differenzen beider Skalen sind praktisch ohne Bedeutung.

<sup>3</sup> Fassung vom 21. Februar 1930. Reichs-Ges.-Bl. 1930, I, 39; vgl. hier auch die Angaben über die zulässigen Fehler bei den verschiedenen Aräometern (§ 122).

Ausmessungen und Bauart vor<sup>1</sup>, deren eins für leichte Flüssigkeiten, das andere für schwere Flüssigkeiten bestimmt ist. Der Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik (DVM) hat auf Normblatt Din DVM 3653 den Entwurf des Aräometers für die Ermittlung des Spezifischen Gewichtes bei Schmiermitteln veröffentlicht.

Außer den erwähnten Aräometern mit rationeller Einteilung sind in der Praxis noch einige andre mit rein empirischer Skala im Gebrauch: nach BECK (Schweiz), nach BAUMÉ, nach CARTIER (Frankreich). Vor allem in Deutschland weit verbreitet ist das Aräometer nach BAUMÉ. Es besteht aus 2 Instrumenten, deren eines für Flüssigkeiten, die spezifisch leichter, deren anderes für solche, die spezifisch schwerer als Wasser sind, bestimmt ist. Der Teilung war ursprünglich einmal eine Lösung von 10 Teilen Natriumchlorid in 90 Teilen Wasser und zum andern eine solche von 15 Teilen Natriumchlorid in 85 Teilen Wasser zugrunde gelegt. Seit längerer Zeit aber bezieht man sich nur mehr auf die 10%ige Natriumchloridlösung. Durch folgende Beziehungen<sup>2</sup> sind die Grade BAUMÉ (Bé) mit dem Spezifischen Gewicht verknüpft:

$$\alpha) \quad s > 1: \quad B\acute{e}_{15^{\circ}} = 144,3 - \frac{144,3}{s},$$

$$\beta) \quad s < 1: \quad B\acute{e}_{15^{\circ}} = \frac{146,3}{s} - 146,3.$$

In England rechnet man vielfach nach Grad TWADDLE [(Spezifisches Gewicht — 1)  $\times$  200; z. B. entsprechen einem Spezifischen Gewicht von 1,014 der Definition nach 2,8° TWADDLE]. Die Umrechnung der Grad TWADDLE in Spezifisches Gewicht erfolgt nach der Gleichung:

$$s_{\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}} = 1 + 0,005 \text{ Tw.}$$

d) Versenkte Schwimmer (Schwebe-Methode). Ein in einer Flüssigkeit schwebender Körper, z. B. eine hohle Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase, wird schon durch kleine Unterschiede im Spezifischen Gewicht zum Untersinken oder Aufsteigen gebracht. Ein solcher Schwimmer mit dem Verdrängungsvolumen von etwa 3 ccm spricht bei 18° auf die durch eine Temperaturänderung von 0,03° hervorgerufene Änderung des Spezifischen Gewichtes deutlich an; letztere macht im gewählten Beispiel nur etwa 5 Einheiten in der 6. Dezimale aus. Das Verfahren ist also außerordentlich stark empfindlich.

Solche Schwimmer, die man sich in Form von „Sätzen“ herstellen kann, sind insbesondere dann sehr zweckmäßig, wenn man Verdünnungen bestimmten Gehaltes herstellen muß, z. B. Einstellen einer Flüssigkeit auf bestimmten Alkoholgehalt bei der refraktometrischen Ermittlung des Methylalkohols, bei der Ermittlung der Fuselöle nach RÖSE usw.

### III. Bestimmung des Spezifischen Gewichtes bei Gasen.

Die starke Abhängigkeit des Volumens der gasförmigen Stoffe von Temperatur und Druck bedingt bei der Angabe ihres Spezifischen Gewichtes oder ihrer Dichte die Festlegung eines Normalzustandes; man bezieht auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck (gemessen bei 0° in Meereshöhe unter 45° Breite). Durch die Definition, daß der Rauminhalt von 1 Liter durch 1000 ccm Wasser

<sup>1</sup> Der Entwurf wird voraussichtlich bald endgültig werden; vgl. auch Chem. Fabrik 1932, 5, 401.

<sup>2</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß verschiedene Skalen nach BAUMÉ (alte Skala, neue Skala) bestehen. Vergleichende Angaben zwischen Spezifischem Gewicht, Graden BRIX und Graden BAUMÉ enthält Tabelle I im Anhang dieses Bandes.

von 4° dargestellt wird, ist die Gasdichte mit dem Spezifischen Gewicht des Wassers verknüpft. Besonders in der Chemie bezieht man das Spezifische Gewicht der Gase auch auf Luft oder Sauerstoff von der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck<sup>1</sup>. Durch den Bezug auf Sauerstoff = 32 wird die Verbindung mit den Molekulargewichten hergestellt. Was für Gase gilt, trifft auch auf ungesättigte Dämpfe zu. Das Hauptanwendungsgebiet der Ermittlung des Spezifischen Gewichtes der Gase ist dasjenige zur Bestimmung des Molekulargewichtes; für den Lebensmittelchemiker erscheint diese Aufgabe im allgemeinen weniger bedeutsam. Wo er, wie beim Messen von Gasen zur Umrechnung auf Gewichtsmengen, das Spezifische Gewicht braucht, wird er es Tabellen entnehmen.

#### Buch-Literatur.

- W. BLOCK: Messen und Wägen. Leipzig: Otto Spamer 1928.  
J. DOMKE u. E. REIMERDES: Handbuch der Aräometrie. Berlin: Julius Springer 1912.  
FR. KOHLRAUSCH: Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl. S. 54. Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1927.  
OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl. Herausgegeben von C. DRUCKER. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1931.

---

<sup>1</sup> Da die Gase gegen Druck- und Temperaturänderungen gleiches Verhalten zeigen, kann innerhalb der zulässigen Grenzen irgend ein Punkt übereinstimmender Bedingungen gewählt werden.

# Viscosität.

Von

Professor **DR. K. TÄUFEL**-München.

Mit 7 Abbildungen.

## 1. Messung der Viscosität als analytisches Hilfsmittel.

Alle Flüssigkeiten setzen der Verschiebung ihrer Teilchen gegeneinander einen gewissen Widerstand entgegen. Diese Eigenschaft, auf Grund deren man zwischen den typisch tropfbaren und den zähen Flüssigkeiten unterscheidet, bezeichnet man als Viscosität<sup>1</sup>, Zähigkeit oder innere Reibung. Der zahlenmäßige Ausdruck dafür ist der sog. Reibungskoeffizient. In Anpassung an den jeweils mit der Untersuchung verfolgten Zweck hat es sich eingebürgert, die Größe der Viscosität auszudrücken entweder im absoluten Reibungskoeffizienten, im relativen Reibungskoeffizienten oder wohl auch in übereinkunftsgemäßen empirischen Maßeinheiten.

Der absolute Koeffizient der inneren Reibung<sup>2</sup>  $[\eta]$  ist gleich der im absoluten Maß (*CGS*-System) ausgedrückten Arbeit, die aufgewendet werden muß, um zwei Flüssigkeitsschichten von je 1 qcm Oberfläche bei einem Abstand von 1 cm in der Sekunde um 1 cm aneinander vorbeizuschleiben. Die Einheit dieser Größe pflegt man zu Ehren von POISEUILLE vielfach als Poise zu bezeichnen. Ihre Bestimmung erfolgt am einfachsten in der Weise, daß man die Untersuchungsflüssigkeit unter definierten Bedingungen aus engen zylindrischen Röhren ausströmen läßt. Auf das in einer bestimmten Zeit ausgeflossene Volumen ( $v$ ) nehmen der Röhrenquerschnitt ( $r^2 \cdot \pi$ ), die an den Enden der Capillare herrschende konstante Druckdifferenz ( $p$ ) [Dyn/qcm] und die Länge ( $l$ ) der Röhre Einfluß. Nach den Untersuchungen von G. HAGEN<sup>3</sup> sowie von dem Arzt J. L. M. POISEUILLE<sup>4</sup> stehen diese Größen untereinander in folgender<sup>5</sup> Beziehung:

$$[\eta] = \frac{p \cdot \pi \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot v \cdot l}. \quad (1)$$

Nach dem Gesetz von HAGEN-POISEUILLE muß die von den Druckkräften geleistete Arbeit ausschließlich zur Überwindung der inneren Reibung verwendet werden. Ein sich in anderer Richtung ergebender Kraftverbrauch [z. B. durch die beim Ausströmen vom Flüssigkeitsstrahl mitgenommene Bewegungsenergie (HAGENBACH), die von einer gewissen maximalen Ausströmungsgeschwindigkeit an auftretenden „wirbelnden (turbulenten) Strömungen“ (REYNOLDS), die Einflüsse der Rohrenden (COUETTE) sowie die außerhalb der Capillare am Ein- und

<sup>1</sup> Abgeleitet von viscum = die Leimmistel.

<sup>2</sup> Der reziproke Wert des Reibungskoeffizienten ( $\frac{1}{\eta}$ ) heißt Fluiditätskoeffizient.

<sup>3</sup> G. HAGEN: Ann. Physik 1839, **46**, 413.

<sup>4</sup> J. L. M. POISEUILLE: Mem. Savants Etrangers 1846, **9**, 433.

<sup>5</sup> Strömt die Flüssigkeit unter dem Einfluß ihres eigenen Gewichtes aus, so ist  $p$  zu ersetzen durch den Ausdruck  $g \cdot s \cdot h$ ; hierin bedeuten  $g$  = Schwerebeschleunigung,  $s$  = Spez. Gewicht,  $h$  = mittlere Niveaudifferenz.

Ausgang auftretende Reibung] verursacht Abweichungen, die durch Korrekturen auszugleichen sind. Bei praktischen Messungen umgeht man letztere. Man benutzt Capillaren, deren Länge und Durchmesser unter Berücksichtigung der Viscosität und des Spezifischen Gewichtes der Untersuchungsflüssigkeit in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, daß die erwähnten Abweichungen vernachlässigt werden können.

An Stelle der absoluten Zähigkeit benutzt man für praktische Zwecke in der Mehrzahl der Fälle die relative innere Reibung, deren Koeffizient ( $\eta$ ) meist auf Wasser als Einheit bezogen wird. Wählt man hierfür, einem Vorschlag von D. HOLDE entsprechend, als Bezugseinheit die Temperatur<sup>1</sup> von 20°, bei welcher der absolute Reibungskoeffizient des Wassers  $[\eta]_{20^\circ} = 0,01004$  beträgt, dann stellt die spezifische oder relative innere Reibung das Hundertfache der absoluten (genauer das  $100/1,004$ fache) dar<sup>2</sup>.

Bei den in der Praxis üblichen Messungen finden vielfach Viscosimeter Anwendung, die hinsichtlich ihres Baues den Voraussetzungen des HAGEN-POISEUILLESchen Gesetzes nicht entsprechen. Die bei solchen Instrumenten als Quotient aus Ausflußzeit der Untersuchungsflüssigkeit und derjenigen des Wassers unter den gleichen Bedingungen erhaltenen „Viscosimetergrade“ stellen daher übereinkunftgemäße empirische Zahlenwerte dar, die nicht in einer einfachen Beziehung zum spezifischen oder absoluten Reibungskoeffizienten stehen. Die je nach der Art des benutzten Viscosimeters als ENGLER-, SAYBOLT-, REDWOOD-, LAMANSKY-NOBEL-Grade bezeichneten Versuchswerte sind untereinander unmittelbar nicht vergleichbar. Mittels erfahrungsmäßiger Näherungsformeln aber lassen sie sich ineinander und vielfach auch auf den absoluten oder den relativen Reibungskoeffizienten umrechnen<sup>3</sup>.

Bei reinen Flüssigkeiten ist die innere Reibung eine charakteristische Stoffkonstante, die mit steigender Temperatur stark abnimmt; beim Anwachsen des äußeren Druckes von 1 auf 10 Atmosphären erfolgt im Durchschnitt eine Erhöhung der Viscosität um 1—1,5%, mitunter aber auch mehr<sup>4</sup>. Über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Konstitution ist nur sehr wenig bekannt<sup>4</sup>. Bei kristalloiden und kolloiden Systemen tritt als neuer Einfluß derjenige der dispergierten Stoffe hinzu. Theoretische Betrachtungen darüber verdankt man vor allem A. EINSTEIN<sup>5</sup> sowie E. HATSCHKE<sup>6</sup>. Ersterer leitete die bekannte, nach ihm benannte Regel ab:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 f), \quad (2)$$

worin  $\eta_0$  die Viscosität der reinen Flüssigkeit,  $\eta$  diejenige der Lösung und  $f$  das Gesamtvolumen der dispergierten Phase in der Volumeneinheit der Lösung bedeuten. Nach Gleichung (2) ist die innere Reibung sonach eine lineare Funktion des Volumens der dispergierten Phase und unabhängig von der Teilchen-

<sup>1</sup> Bei 0° ist für Wasser  $[\eta]_{0^\circ} = 0,01797$ .

<sup>2</sup> Da bei 20,2° für Wasser  $[\eta] = 0,01000$  ist, wird bei dieser Temperatur der Umrechnungsfaktor der relativen auf die absolute Reibung genau 0,01000.

<sup>3</sup> D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 19. Berlin: Julius Springer 1924. — W. MEISSNER: Chem. Umschau d. Fette 1912, 19, 30, 44; 1913, 20, 123; 1914, 21, 28. — E. HATSCHKE: Die Viscosität der Flüssigkeiten, S. 217. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929. — L. UBBELOHDE: Tabellen zum ENGLERSchen Viscosimeter, 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1922. 4. Aufl. in Vorbereitung. — HIGGINS: Druckschrift der Internationalen Petroleum-Kommission Nr. 15750. — A. H. GILL: Druckschrift der Internationalen Petroleum-Kommission Nr. 30/4542.

<sup>4</sup> E. L. LEDERER: Zur Theorie der Viscosität von Flüssigkeiten. Kolloid-Beihefte 1932, 34, 270.

<sup>5</sup> A. EINSTEIN: Ann. Physik (4) 1906, 19, 289. — Vgl. auch M. v. SMOCHULOWSKI: Kolloid-Zeitschr. 1916, 18, 190.

<sup>6</sup> E. HATSCHKE: Die Viscosität der Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929.

größe. Es leuchtet ein, daß bei geringer Konzentration ein Hydrosol eine Viscosität zeigen wird, die sich von derjenigen des Wassers nur wenig unterscheidet.

Abweichungen von der vorerwähnten Regel, die innerhalb der gegebenen Grenzen bei suspensoiden Solen befriedigend erfüllt ist, treten vor allem bei den hydrophilen Kolloiden auf. Hier ist der Einfluß des dispergierten Stoffes sehr weitreichend. Jede Veränderung seines Zustandes (Änderungen im Dispersitätsgrad und in der Formart der dispersen Phase sowie im Hydratationszustand) macht sich vielfach in sehr deutlicher Weise in der Viscosität geltend. Damit ist die Möglichkeit gegeben, den Einfluß irgendeines Faktors auf den Zustand des kolloiden Systems (Temperatur, Alterung, mechanische Bearbeitung, Reaktion, Ionisation, Zusatz von Elektrolyten oder Nichtelektrolyten usw.) mittelbar auf Grund von Viscositätsmessungen zu verfolgen. Allerdings ist die Sachlage vielfach recht verwickelt<sup>1</sup>, wodurch die Deutung der Versuchsergebnisse auf Schwierigkeiten stößt.

Von Interesse sind noch die Beobachtungen über den Einfluß des Druckes auf die mittels der Ausströmungsmethode bestimmte Viscosität. Während im allgemeinen die Flüssigkeiten mit erhöhtem Druck langsamer fließen, stellt man bei vielen kolloiden Lösungen ein umgekehrtes Verhalten fest, das allerdings bei großen Geschwindigkeiten sich wieder zur Norm umstellt. H. FREUNDLICH<sup>2</sup> führt dies auf die Verschiebungselastizität der kolloiden Teilchen zurück. Wo. OSTWALD<sup>3</sup> findet eine Erklärung dafür in gewissen Zusammenhängen innerhalb des dispersen Systems. Er zeigt auch, daß durch Anbringung einer kleinen Korrektur bei diesen Fällen die Gültigkeit des Gesetzes nach HAGEN-POISEUILLE wiederhergestellt werden kann.

Es gibt, wie schon erwähnt, eine Reihe von Gebieten, auf denen die Ergebnisse der Viscositätsmessung als wertvoller analytischer Behelf zu gelten haben. Hiervon interessieren den Lebensmittelchemiker im Hinblick auf seinen Arbeitsbereich vor allem die Beurteilung und Bewertung der Fette einschließlich der Mineralöle und der Seifen sowie die Untersuchung lebensmittelchemisch wichtiger kolloider Systeme.

Was die Fette und Öle anlangt, so schwanken die Viscositäten, ausgenommen diejenigen des Ricinusöles und seiner Verwandten, innerhalb relativ enger Grenzen. Die Messungsergebnisse sind daher zur analytischen Charakterisierung im allgemeinen nur beschränkt auswertbar. Auch über die Beziehungen zwischen dem Aufbau eines Fettes und seiner Zähigkeit liegen nur sehr lückenhafte Vorstellungen vor. Man kann näherungsweise die Regel aussprechen, daß die Viscosität einerseits mit steigendem Molekulargewicht größer wird, daß sie andererseits (bei der Reihe Oliven-, Mohn-, Leinöl) mit zunehmender Jodzahl absinkt. Relativ hohe Zähigkeit zeigen jene Öle, die Glyceride der Erucasäure enthalten; niedrige Werte findet man bei den Vertretern der Cocosölgruppe. Oxyfettsäuren erhöhen die Viscosität; in gleicher Weise wirken sich im Fett die Vorgänge der Polymerisierung und der Kondensation aus (geblasene oder gekochte Öle); die Ursache dürfte auch hier in der Vergrößerung des Molekulargewichtes zu suchen sein. Auffällig niedrige Viscosität zeigen die Alkylester der Fettsäuren.

Bei den Seifenlösungen ist die Auswertung der Viscositätsversuche durch das Übereinandergreifen verschiedener Faktoren sehr erschwert und verwickelt. Es nehmen nicht allein Art und Konzentration der fettsauren Salze Einfluß, sondern auch die anwesenden Elektrolyte (vor allem Alkali und Alkalisalze).

<sup>1</sup> Vgl. E. ROTHLIN: Biochem. Zeitschr. 1919, 98, 34. — Sv. ODÉN: Zeitschr. physikal. Chem. 1912, 80, 717.

<sup>2</sup> H. FREUNDLICH u. E. SCHALEK: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 108, 153.

<sup>3</sup> Wo. OSTWALD: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 111, 62.

Man begnügt sich deshalb in der Praxis mit rohen, rasch ausführbaren Untersuchungsverfahren. Erwähnt sei hier noch, daß nach einem Vorschlag von KELLNER<sup>1</sup> die Handelsglycerine auch auf Grund ihrer Zähigkeit charakterisiert werden können.

Ein sehr großes Interesse kommt der Bestimmung der Viscosität bei den Schmierölen<sup>2</sup> zu. Ihr Verhalten, insbesondere bei erhöhter Temperatur, spricht sich meist im Viscosimetergrad sehr deutlich aus. Man kann hierdurch in vielen Fällen eine objektive Bewertungsgrundlage für die Verwendung des Produktes erhalten. Bei den Brennölen, die im Docht aufsteigen müssen, ist eine gewisse Dünflüssigkeit erforderlich, die Beurteilung also auch hier mit der Viscositätsbestimmung verknüpft. Für die Schmieröle haben sich im Laufe der Zeit empirische Regeln über die bei zweckentsprechenden Erzeugnissen an die Viscosität zu stellenden Anforderungen herausgebildet. Es muß hervorgehoben werden, daß sich nach der Erfahrung die Zähigkeit beim Mischen von Ölen bekannter Viscosität nicht als eine additive Eigenschaft erweist.

Einer viscosimetrischen Untersuchung und Beurteilung ist ferner eine Anzahl Lebensmittel kolloider Beschaffenheit zugänglich. Es sei erinnert an die Verkleisterung der Stärke und die damit zusammenhängenden Vorgänge, an die von H. LÜERS und Wo. OSTWALD<sup>3</sup> eingeführte Viscosimetrie des Teiges zum Zwecke der Prüfung der Backfähigkeit der Mehle. Hierher gehört ferner die Untersuchung von Gelee und Marmelade sowie von Pektinpräparaten im Hinblick auf das Gelieren. Wichtige Anhaltspunkte können aus der Viscosität auch auf den Zustand der Milch gezogen werden, bei der durch das Überlagern verschiedener Einflüsse (hydrophobes Casein, hydrophiles Albumin usw.) die Versuchsauswertung allerdings meist nur relativ sein kann.

## 2. Apparate zur Bestimmung der Viscosität.

Bei der Messung der Viscosität von Flüssigkeiten, deren Eigenschaften bei der Auswahl der Untersuchungsmethode berücksichtigt werden müssen, sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: Man bestimmt entweder den Widerstand, den ein Körper bei seiner Bewegung in der Untersuchungsflüssigkeit findet: Dämpfungsmethode, oder aber man läßt die Flüssigkeit durch enge Capillaren unter definierten Bedingungen ausströmen und mißt an der Ausflußzeit den Strömungswiderstand: Ausströmungsmethode. Zu den ersteren Verfahren gehören auch die technisch eingeführten Methoden des Kugelabfalls sowie des Steigens einer Luftblase.

### a) Apparate nach der Dämpfungsmethode.

α) Torsionsviscosimeter nach COUETTE-HATSCHKE. Es gibt verschiedene Ausführungen der Torsionsviscosimeter. Sie spielen im allgemeinen für die praktische Messung eine untergeordnete Rolle. Die bekannteste Konstruktion ist das von M. COUETTE angegebene und von E. HATSCHKE umgestaltete Instrument, das in der nachstehenden Abb. 1 in seiner Wirkungsweise schematisch veranschaulicht wird. Man mißt die Drehung, die eine in einem Zylinder in

<sup>1</sup> KELLNER: Zeitschr. Deutsch. Öl- und Fettind. 1920, 40, 677.

<sup>2</sup> Beurteilung siehe D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 189. Berlin: Julius Springer 1924. — E. L. LEDERER: Viscosität und Schmierwert von Ölen. Petroleum 1932, Nr 49, 1.

<sup>3</sup> H. LÜERS u. Wo. OSTWALD: Kolloid-Zeitschr. 1919, 25, 26, 82, 177, 230; 1920, 26, 66; 27, 34. — H. LÜERS u. M. SCHWARZ: Z. 1925, 49, 75. — Vgl. ferner O. S. RASK u. C. L. ALSBERG: Cereal Chem. 1924, 1, 7. — FR. SHARP u. R. A. GORTNER: Cereal Chem. 1924, 1, 75. — TH. RUEMELE: Chem.-Ztg. 1932, 56, 433.

Rotation befindliche konstante Flüssigkeitsmenge auf einen darin aufgehängten, frei beweglichen Zylinder<sup>1</sup> ausübt. Die Berechnung der Viscosität aus den Versuchswerten erfolgt nach einer dafür abgeleiteten Formel.

Im äußeren Metallzylinder *a*, der mit einem Wassermantel *b* umgeben ist, hängt koaxial der dreiteilige Zylinder *d c e*. Zwei kurze einseitig geschlossene Zylinder *d* und *e* stehen den Enden des offenen Zylinders *c* gegenüber. Zwischen den abgeschrägten Enden bleibt ein Spielraum von etwa 2 mm. Der Zylinder *a* ruht auf der Scheibe *f*, die in Rotation versetzt werden kann. Ein Spiegel *g* an der Achse des Zylinders *c* dient zur Ermittlung der mit Skala und Fernrohr abzulesenden Drehung.

Andere Ausführungen solcher Torsionsviscosimeter vor allem für praktische Zwecke stammen von A. VON STOLKER<sup>2</sup>, ferner von MOJONNIER-DOOLITTLE<sup>3</sup>, von R. F. M. MICHAEL<sup>4</sup> usw. Hier ist auch der auf einem ähnlichen Prinzip beruhende „Farinograph“ von W. BRABENDER zur Backfähigkeitsprüfung der Mehle zu erwähnen.

β) Luftblasenmethode. Das Verfahren ist auf praktische Verhältnisse zugeschnitten und dient vor allem zur Viscositätsbestimmung sehr zäher Öle. Es beruht auf folgendem Prinzip. Man füllt zwei einseitig verschlossene Röhren gleicher Ausmessungen mit dem je gleichen Volumen der Vergleichs- sowie der Untersuchungsflüssigkeit, verschließt, kippt um und beobachtet in vertikaler Stellung das Aufsteigen der beiden eingeschlossenen Luftblasen. Dieses näherungsweise Verfahren ist im Viscosimeter nach COCHIUS<sup>5</sup> weiter ausgebildet. Eine 10—20 mm weite, beiderseitig mit Glasschliffstopfen verschließbare Glasröhre besitzt als Marken zwei Einschnürungen. Durch einen Hahn nahe am Ende ist sie in einen langen und in einen kurzen Teil eingeteilt. Das Rohr kann auch mit Heizmantel umgeben werden.

Mit dem Hahn nach oben füllt man das Rohr mit der Untersuchungsflüssigkeit bis zu einer im kurzen Teile befindlichen Marke; hierdurch wird die Größe der Luftblase bestimmt. Nach Aufsetzen des Stopfens kippt man das Rohr um, öffnet den Hahn und läßt die Luftblase aufsteigen; die Zeit des Aufstiegs zwischen den beiden Einschnürungen wird als „Viscosimeterzeit“ festgestellt und dient als relatives Maß für die Zähigkeit.

γ) Kugelfallapparate. Es wird die Zeit ermittelt, die eine Kugel festgelegter Dimension braucht, um in der Untersuchungsflüssigkeit im senkrechten Fall einen bestimmten Weg zurückzulegen. Ein sehr einfacher Apparat für diese Messung ist derjenige nach E. VALENTA<sup>6</sup> (Abb. 2). Das 63 cm lange und etwa 13 mm weite Glasrohr *a*, das unten mit dem Glashahn *b* versehen ist, hängt mittels der Hülse *c* mit zwei Stahlschneiden *d* senkrecht in zwei beweglichen Ringen *e* (CARTESIANISCHE Aufhängung). Ein Thermometer *f* zeigt die Temperatur an; das Rohr kann auch durch einen Heizmantel erwärmt werden.

Man füllt das Rohr luftblasenfrei mit der Untersuchungsflüssigkeit, stellt ein Metronom auf 120 Schläge in der Minute ein und läßt dann eine Silberkugel

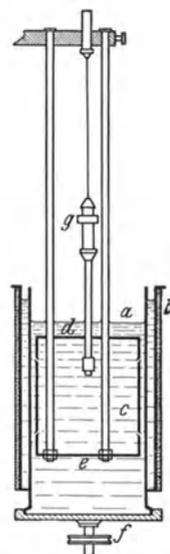


Abb. 1. Torsionsviscosimeter nach COUETTE-HATSCHKE.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H. FREUNDLICH u. E. SCHALEK: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 108, 153. — W. STAUF: Methoden der Viscosimetrie. Kolloid-Zeitschr. 1925, 37, 397.

<sup>2</sup> Von H. LÜERS u. M. SCHWARZ (Z. 1925, 49, 83) in abgeänderter Form zur Viscosimetrie von Teiglösungen benutzt.

<sup>3</sup> MOJONNIER-DOOLITTLE: Journ. Amer. Chem. Soc. 1893, 15, 173.

<sup>4</sup> R. F. M. MICHAEL: Journ. Ind. engin. Chem. 1915, 7, 961; 1920, 12, 282.

<sup>5</sup> Bezugsquelle: F. HUGERSHOFF, Leipzig.

<sup>6</sup> E. VALENTA: Chem.-Ztg. 1906, 30, 583.

von 9 mm Durchmesser durch die Flüssigkeit im Rohr fallen. Die Fallzeit in Sekunden ist das relative Maß für die Viscosität.

Genauere Ergebnisse sind mit dem Kugelfallapparat nach M. STANGE<sup>1</sup> zu erhalten. Damit ist es möglich, aus der Fallgeschwindigkeit der Kugel nach dem Fallgesetz von STOKES die absolute Viscosität zu errechnen. Andere Ausführungen dieses Arbeitsprinzipes wurden angegeben z. B. von R. FISCHER<sup>2</sup>, von WOLFF und IRINEU<sup>3</sup>, von W. H. GIBSON und L. M. JACOBS<sup>4</sup>.

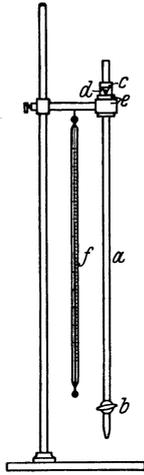


Abb. 2.  
Kugelfallapparat  
nach E. VALENTA.

### b) Apparate nach der Ausströmungsmethode.

Im Hinblick auf ihre einfache Handhabung sowie die Durchsichtigkeit der theoretischen Grundlagen erfreuen sich vor allem die auf diesem Prinzip beruhenden Apparate sowohl bei wissenschaftlichen wie auch bei technischen Messungen einer vielseitigen Anwendung. Einschränkend muß aber, was schon erörtert wurde, hinzugefügt werden, daß die Gültigkeit des Gesetzes nach HAGEN-POISEUILLE an gewisse Grenzbedingungen gebunden ist und daß nur die bei Erfüllung dieser Forderungen erhaltenen Versuchswerte zuverlässig sind; andernfalls müssen entsprechende Korrekturen angebracht werden.

a) Capillarviscosimeter. Als einfachstes Capillarviscosimeter kann die Pipette gelten, deren Ausflußzeit bei gegebenem Volumen die relative Zähigkeit zum Ausdruck bringt. Eine zweckmäßige Anordnung hat F. KOHLRAUSCH<sup>5</sup> angegeben. Eine Pipette ist mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens in eine Weithalsflasche eingesetzt. Durch Blasen an einem durch die zweite Bohrung eingeführten Rohr drückt man die

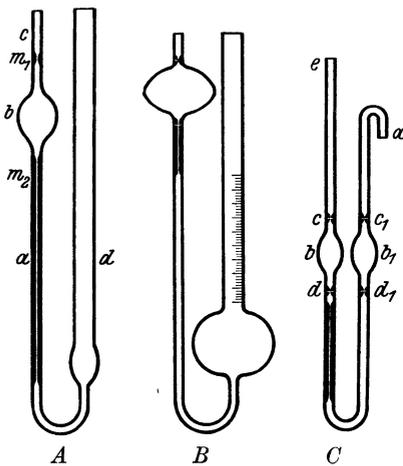


Abb. 3. Capillarviscosimeter.

Untersuchungsflüssigkeit aus der Flasche in die Pipette hoch und läßt sie dann unter Zeitkontrolle mit der Stoppuhr ausfließen; durch Wiederholungen des Versuches ist das Ergebnis sicherzustellen. Das Pipettenvolumen ermittelt man durch Auswägen; als Druck, unter dem der Ausfluß erfolgt, gilt die mittlere Höhe vom unteren bis zum oberen Flüssigkeitsspiegel.

Wohl das gebräuchlichste Capillarviscosimeter ist dasjenige von W. OSTWALD (Abb. 3, A). Es stellt ein U-Rohr dar. Der eine Schenkel *a* (10—12 cm lang) ist capillar ausgezogen und mündet nach oben in eine entsprechend große birnenförmige<sup>6</sup> Erweiterung *b* aus, die sich dann als Rohr *c* fortsetzt. Der andere Schenkel *d* des U-Rohres ist ein weites Glasrohr. Man

<sup>1</sup> Verwendet in der Reichsdruckerei zur Prüfung der Zähigkeit der Buchdruck- und Kupferdruckfirnisse. Chem.-Ztg. 1906, 30, 643.

<sup>2</sup> R. FISCHER: Chem.-Ztg. 1920, 44, 622.

<sup>3</sup> WOLFF u. IRINEU: Chem. Umschau d. Fette 1922, 29, 373.

<sup>4</sup> W. H. GIBSON u. L. M. JACOBS: Trans. Chem. Soc. 1920, 117, 973.

<sup>5</sup> F. KOHLRAUSCH: Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl. S. 249. Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1927.

<sup>6</sup> Dieses Gefäß soll so viel Flüssigkeit fassen, daß die Ausflußzeit mindestens 100 Sek. beträgt. Je nach der Zähigkeit der Untersuchungsflüssigkeit muß also ein verschieden großes Fassungsvermögen gewählt werden. Der Apparat ist lotrecht aufzustellen.

gibt bei  $d$  in den Apparat ein abgemessenes, immer gleiches Volumen Flüssigkeit und saugt bei  $c$ , um sie bis über die Marke  $m_1$  hoch zu heben; man kann ebenso gut bei  $d$  einen Gummistopfen mit Glasrohr aufsetzen und die Flüssigkeit durch Blasen im Schenkel hochdrücken. Es dürfen keine Luftblasen in die Capillare hineingelangen<sup>1</sup>. Unter Zeitmessung mit der Stoppuhr läßt man dann die Flüssigkeit unter ihrem eigenen Druck zwischen den Marken  $m_1$  und  $m_2$  ausfließen. Aus den ermittelten Werten ( $t_0$  = Ausflußzeit der bekannten Flüssigkeit,  $s_0$  und  $\eta_0$  ihr Spezifisches Gewicht bzw. ihr absoluter Reibungskoeffizient;  $t$ ,  $s$  und  $\eta$  die entsprechenden Bezeichnungen für die Untersuchungsflüssigkeit) findet man, da im Apparat immer gleiche Volumen verglichen werden, das Ausfließen also unter einem den Spezifischen Gewichten der Flüssigkeit proportionalen Druck erfolgt:

$$\eta_0 : \eta = s_0 \cdot t_0 : s \cdot t \quad \eta = \eta_0 \cdot \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}. \quad (3)$$

Setzt man für  $\eta_0$  den absoluten Reibungskoeffizienten ein, so liefert das Ergebnis den analogen Wert für die Untersuchungsflüssigkeit. Will man relative Werte haben, dann führt man für  $\eta_0$  die entsprechende relative Einheit ein, rechnet also nach der vereinfachten Formel:

$$\eta = \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}. \quad (4)$$

Um besondere Korrekturen für die kinetische Energie überflüssig zu machen, wählt man die Eichflüssigkeit so, daß das Verhältnis  $\eta : \eta_0$  zwischen den maximalen Grenzen 0,3 bis 3 liegt.

Die Versuchsergebnisse sind durch Wiederholungen sicherzustellen. Auf die Reinigung des Rohres ist größte Sorgfalt zu verwenden. Der Apparat nach W. OSTWALD kann auch bei  $c$  an einen Manostaten angeschlossen werden, um die Möglichkeit einer Viscosimetrierung bei verschiedenem Druck zu haben. Die Ausführung von Messungen bei verschiedener Fließgeschwindigkeit erreicht W. OSTWALD<sup>2</sup> in einfacher Weise durch die in Abb. 3, *B* angegebene Konstruktion, die ein verlängertes Viscosimeter darstellt. Durch Variierung der Füllhöhe im rechten Schenkel des U-Rohres (Skala) läßt sich die gewünschte Veränderung leicht erzielen.

In Abb. 3, *C* schließlich ist das Capillarviscosimeter nach L. UBBELOHDE<sup>3</sup> schematisch dargestellt. Es unterscheidet sich von den vorher genannten Instrumenten dadurch, daß es auf der Seite des weiteren Schenkels des U-Rohres eine Erweiterung gleichen Rauminhaltes in gleicher Höhe wie im andern capillaren Schenkel besitzt. Der Apparat wird durch Ansaugen bei  $a$  von  $e$  aus gefüllt, bis die Flüssigkeit von  $c$  bis  $d_1$  reicht. Dann legt man bei  $e$  einen konstanten Druck an, mittels dessen die Flüssigkeit aus der Kugel  $b$  in die Kugel  $b_1$  übergetrieben wird. Man mißt die Zeit vom Durchgang durch die Marke  $d_1$  bis zum Durchgang durch die Marke  $c_1$ . Durch Zurückdrücken der Flüssigkeit aus der Erweiterung  $b_1$  in diejenige bei  $b$  wird der Versuch wiederholt.

Die Apparatur<sup>4</sup> hat den Vorzug, daß die Spezifischen Gewichte der zu messenden Flüssigkeiten nicht bekannt zu sein brauchen, da die Niveaudifferenz zu Anfang des Versuches  $cd_1$  ebenso groß ist wie am Ende  $c_1d$ . Man vergleicht ferner immer gleiche Volumen; dadurch fällt, was bei hochviscosen Flüssigkeiten von Belang ist, der Fehler heraus, der durch Hängenbleiben von Flüssigkeit

<sup>1</sup> Die Apparatur ist, um bei konstanter Temperatur arbeiten zu können, nötigenfalls in einen gläsernen Thermostaten einzubauen.

<sup>2</sup> W. OSTWALD: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 111, 62.

<sup>3</sup> Vgl. die Neukonstruktion von L. UBBELOHDE: Angew. Chem. 1933, 46, 226.

<sup>4</sup> Eine Apparatur im Thermostaten siehe bei D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 11. Berlin: Julius Springer 1924.

in der Kugel  $b$  sonst entsteht. Zur Prüfung verschieden zäher Stoffe verwendet man Apparate mit verschieden weiten Capillaren. Die Eichung erfolgt in bekannter Weise<sup>1</sup> mit Wasser. Weitere Capillaren geben mit Wasser so kurze Ausflußzeiten, daß große Fehler in der Zeitbestimmung entstehen; solche Capillaren eicht man daher am besten mit mittelzähen Ölen, deren innere Reibung ihrerseits gegen Wasser bestimmt ist. Die relative Reibung findet man nach Formel (4) unter Weglassung der Spezifischen Gewichte.

Es sind noch mannigfache Viscosimeter angegeben worden, deren Aufzählung zu weit führen würde; näheres vgl. bei OSTWALD-LUTHER sowie bei E. HATSCHKE<sup>2</sup>. Zur Anwendung auf kleine Flüssigkeitsmengen ist, was hier kurz erwähnt sei, das von J. TRAUBE<sup>3</sup> angegebene Viscosimeter geeignet.

β) Capillarviscosimeter nach W. R. HESS. Insbesondere für geringe Flüssigkeitsmengen, wie sie z. B. in der Biologie oft nur zur Verfügung stehen, hat W. R. HESS das viel angewandte, in der Abb. 4 schematisch dargestellte Druckcapillarviscosimeter entwickelt. Zwei Capillaren  $a_1$  und  $a_2$  von verschiedenem Querschnitt und verschiedener Länge erweitern sich gleichmäßig zu den beiden graduierten Röhren  $b_1$  und  $b_2$ , die ihrerseits durch das T.-Stück  $c$

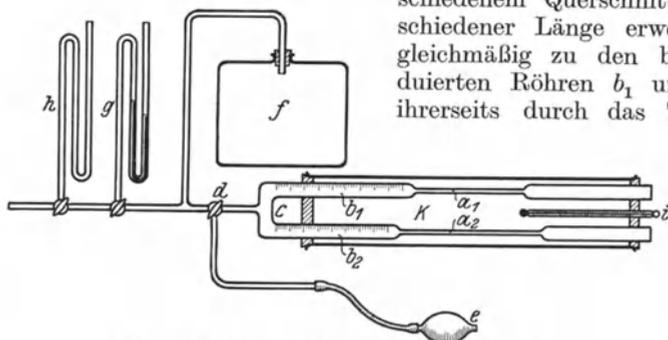


Abb. 4. Capillarviscosimeter nach W. R. HESS.

miteinander verbunden sind. Letzteres steht über den Dreiweghahn  $d$  mit dem Gummiball  $e$ , der Druckflasche  $f$  sowie dem Quecksilber- ( $g$ ) und dem Wasser- manometer  $h$  in Verbindung;  $i$  ist ein Thermometer zur Messung der Temperatur im Thermostatengefäß  $k$ . Es werden nicht Durchflußzeiten, sondern die in bestimmter Zeit durch die Capillaren hindurchgedrückten Volumen ermittelt<sup>4</sup>.

Man füllt die Capillaren  $a_1$  und  $a_2$  bis zur gleichen Marke in den graduierten Röhren  $b_1$  und  $b_2$  je mit Wasser und mit Untersuchungsflüssigkeit. Dann läßt man durch Öffnen des Dreiweghahnes  $d$  den in der Druckflasche  $f$  erzeugten und an den Manometern abgelesenen Unterdruck auf beide Rohre einwirken. Man mißt die in einer bestimmten Zeit durch die Capillaren hindurchgeflossenen Volumen. Unter Benutzung des vorher ermittelten Verhältnisses der Wasserwerte für beide Capillaren berechnet man die Viscosität der Untersuchungs-

<sup>1</sup> D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 11. Berlin: Julius Springer 1924.

<sup>2</sup> OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931. — E. HATSCHKE: Die Viscosität der Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929. — Vgl. auch W. OSTWALD: Kolloid-Zeitschr. 1925, 36, 99, 157. — W. HEROLD u. K. L. WOLF: Zeitschr. physikal. Chem. A. 1931, 154, 183. — Ferner das Tehar-Viscosimeter: Chem.-Ztg. 1931, 55, 957. — Viscosimeter nach A. PARLOW: Chem.-Ztg. 1931, 55, 683.

<sup>3</sup> J. TRAUBE: Biochem. Zeitschr. 1912, 42, 500. — W. WINDISCH u. W. DIETRICH: Wochenschr. Brauerei 1920, 37, 49.

<sup>4</sup> Genaue Gebrauchsanweisung z. B. bei E. ROTHLIN: Biochem. Zeitschr. 1919, 98, 51.

lösung aus den beim Hauptversuch durchgeflossenen Volumen nach folgender Beziehung:

$$\frac{\text{Durchflußvolumen Wasser}}{\text{Durchflußvolumen Flüssigkeit}} = \frac{\text{Zähigkeit der Flüssigkeit}}{\text{Zähigkeit des Wassers}} \quad (5)$$

Als besondere Vorzüge des Apparates sind folgende Tatsachen zu nennen: Durch die horizontale Lage der Capillaren wird der Einfluß des Spezifischen Gewichtes ausgeschaltet. Da Vergleichs- und Untersuchungsflüssigkeit gleichzeitig geprüft werden, sind die Temperaturfehler auf ein Minimum herabgesetzt. Die Einflüsse der Verschiebungselastizität werden, weil die Messung bei Druck erfolgt, praktisch unwirksam gemacht.

c) Viscosimeter für die Technik.

Für die Zwecke der Praxis, insbesondere auf dem Gebiete der Fette und Mineralöle, haben sich, abgesehen von den schon beschriebenen Methoden (Kugelfall- und Luftblasenverfahren), vor allem diejenigen bewährt, die auf der Messung der Ausströmung aus Capillaren beruhen. Aus Zweckmäßigungsgründen verzichtet man auf die durch eine entsprechende Dimensionierung festzulegende Gültigkeit des Gesetzes nach HAGEN-POISEUILLE. Man ermittelt vielmehr die Ausflußzeit aus kurzen und relativ weiten Rohren ohne Einhaltung eines bestimmten konstanten Druckes. Die auf diese Weise erhaltenen relativen Meßapparate, die bei Benutzung des gleichen Meßapparates zwar untereinander vergleichbar sind, stehen, wie leicht einzusehen ist, in keinem einfachen Proportionalitätsverhältnis zur absoluten oder zur relativen Viscosität. D. HOLDE<sup>1</sup> weist nachdrücklich darauf hin, daß es zu schweren Irrtümern führt, wenn man die ENGLER-Grade, REDWOOD-Grade usw. als Ausdruck für die wahre Zähigkeit ansehen wollte. Hierfür ist immer die Umrechnung<sup>2</sup> auf absolute oder relative Viscosität vorzunehmen.

α) Viscosimeter nach C. ENGLER. Für amtliche Öluntersuchungen ist in Deutschland das Viscosimeter nach ENGLER der Normalapparat. Man trifft ihn in mehreren Typen an, die in den vereinbarten Grundabmessungen des Ausflußgefäßes und des Ausflußröhrchens übereinstimmen, sich jedoch in der Anordnung der Heizbäder usw. voneinander unterscheiden.

In Abb. 5 ist ein Viscosimeter nach ENGLER-HOLDE schematisch dargestellt; Abb. 6. veranschaulicht die Abmessungen des Apparates.

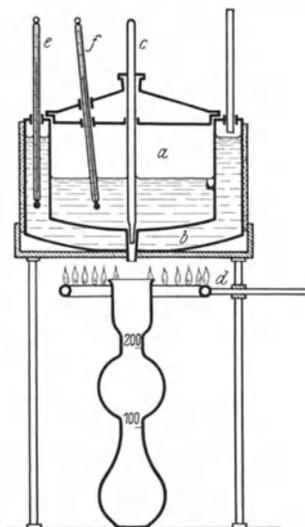


Abb. 5. Viscosimeter nach ENGLER-HOLDE.

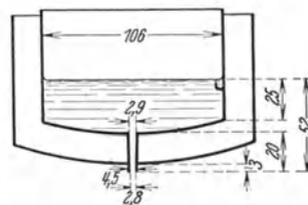


Abb. 6. Abmessungen<sup>3</sup> der Viscosimeter nach C. ENGLER.

<sup>1</sup> D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 17. Berlin: Julius Springer 1924.

<sup>2</sup> L. UBBOELHDE: Tabellen zum ENGLERSchen Viscosimeter, 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1922; 4. Aufl. in Vorbereitung. — D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 17. Berlin: Julius Springer 1924. — E. HATSCHKE: Die Viscosität der Flüssigkeiten, S. 217. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929.

<sup>3</sup> Die zulässigen Abweichungen sind amtlich festgelegt; die Apparate werden durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt geeicht.

Das Ausflußgefäß *a*, hergestellt aus Messing, bei säurehaltigen Ölen innen vergoldet, wird mit dem zu untersuchenden Öl bis zu den an den Seitenwänden befindlichen Markenspitzen gefüllt. Das untere Ausflußröhrchen aus vernickeltem Messing (oder vergoldet) ist durch einen durch den Deckel des Gefäßes geführten Holzstift *c* verschlossen, der unten mit einer entsprechenden Metallspitze (oder besser mit einer Metallkugel) versehen ist. Der Kranzbrenner *d* heizt indirekt über das Wasserbad *b* das zu untersuchende Öl an. Die geeichten Thermometer *e* und *f* zeigen die Temperatur an. Das Wasserbad (bei höherer Versuchstemperatur als Badflüssigkeit Xylol, Anilin, Nitrobenzol usw.<sup>1</sup>) kann durch Rührer gerührt werden. Der Verschlußstift *c* besitzt eine Vorrichtung, mit der er nach der Öffnung der Ausflußröhre festgelegt werden kann, um der Möglichkeit eines nicht beabsichtigten Verschlusses vorzubeugen. Das herausfließende Öl wird in einem Meßkolben aufgefangen.

Eichung des Apparates. Man eicht auf die Ausflußzeit von 200 ccm Wasser bei 20°; der Eichwert ist von Zeit zu Zeit nachzukontrollieren.

Ausflußgefäß und Ausflußrohr werden mit Äther oder Petroläther entfettet, dann mit Alkohol und zuletzt mit destilliertem Wasser sorgfältig nachgespült. Die drei inneren Markenspitzen werden durch Regulieren der Stellschrauben an den Füßen des Apparates horizontal ausgerichtet. Der Verschlußstift für die Wassereichung darf nicht mit Öl in Berührung kommen. Man füllt mit destilliertem Wasser bis zu den Marken<sup>2</sup>, temperiert auf 20°, füllt durch wiederholtes Lüften des Verschlußstiftes das Ausflußrohr mit Wasser und benetzt seine Ausflußöffnung<sup>3</sup>. Hierauf läßt man unter Zeitmessung mit einer Stoppuhr, die  $\frac{1}{5}$  Sekunde genau anzeigt, 200 ccm Wasser in einen trocknen, auf Einguß geeichten Meßkolben ausfließen. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen, bis konstante Versuchswerte erhalten werden (nötigenfalls neuerliche Reinigung). Richtig dimensionierte Viscosimeter zeigen Ausflußzeiten von 50—52 Sekunden; die einzelnen Ablesungen dürfen höchstens um 0,5 Sekunde voneinander abweichen.

Ausflußzeit des Öles. Der Apparat wird wieder gründlich gereinigt, getrocknet und nun mit dem Untersuchungöl bis zu den Markenspitzen beschickt. Feste Verunreinigungen enthaltende Öle gießt man vorher durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite. Das Heizbad ist vorzuwärmen, damit die Temperierung des Untersuchungsgutes nicht zuviel Zeit in Anspruch nimmt. Bei Versuchen, die bei 50° ausgeführt werden sollen, heizt man das Temperierbad auf 50,3 bis 50,4° an, bei solchen bei 100° auf etwa 101°. Auch das Untersuchungöl wird im voraus auf etwa 50,3 bis 50,4° bzw. 101° gebracht. Nun rührt man das Öl im Ausflußgefäß mit dem inneren Thermometer, bis die Versuchstemperatur erreicht ist und konstant bleibt, und läßt hierauf in den zentriert untergestellten Meßkolben 200 ccm unter Zeitmessung ausfließen.

Die Ergebnisse schwanken bei Versuchen unter 50° um  $\pm 0,5\%$ , für sehr zähflüssige Mineralöle bis zu 1,6%, bei Zylinderölen bis zu 3,5%. Bei Benutzung verschiedener Apparate ergeben sich Abweichungen bis zu etwa 2,5%. Dünnflüssige Öle (Spindelöle usw.) prüft man bei 20° oder 50°, dickflüssige Öle bei 50° oder 100°.

Berechnung. Die Zähflüssigkeit, d. h. der ENGLER-Grad ( $E_{t^{\circ}}$ ), wird als der Quotient aus Ausflußzeit von 200 ccm Öl (Angabe der Versuchstemperatur  $t^{\circ}$ ) und derjenigen von 200 ccm Wasser bei 20° gefunden. Die ENGLER-Grade liegen bei den natürlichen Fetten etwa zwischen 5—15, bei Ricinusöl aber um 140 herum.

<sup>1</sup> Öl ist wegen schlechter Wärmeleitung nicht geeignet.

<sup>2</sup> Der Apparat enthält dann 240 ccm Wasser.

<sup>3</sup> Es muß ein Tropfen hängen bleiben, der die ganze Fläche bedeckt.

Bei zähen Ölen dauert das Ausfließen von 200 ccm oft sehr lange. Man bestimmt dann die Zeit einer kleineren Ausflußmenge und rechnet mittels der schon erwähnten Tabellen von L. UBBELOHDE<sup>1</sup> auf 200 ccm um. Ist z. B. die Zähflüssigkeit  $E > 3,5$ , dann erhält man die Ausflußzeit für 200 ccm Öl aus der für 20, 50 und 100 ccm ermittelten durch Multiplizieren mit den entsprechenden Faktoren 11,95; 5,03; 2,353.

Für Serienversuche hat man mehrfache Viscosimeter (z. B. nach MARTENS) gebaut<sup>2</sup>. L. UBBELOHDE hat die Instrumente nach ENGLER zur Anwendung bei kleineren Ölmengen umgestaltet. In das Aufnahmegefäß *a* (Abb. 5) ist mittels eines Gewindes ein entsprechend geformtes, 25 ccm fassendes Gefäß (Zehntelgefäß) eingesetzt. Man arbeitet wie sonst und läßt 20 ccm ausfließen. Bei den entsprechenden Abmessungen gibt das Zehntelgefäß bei 20 ccm Ausflußvolumen denselben Zeitwert wie das große Gefäß bei 200 ccm. Bei sehr kleinen Ölmengen benutzt man das schon beschriebene Capillarviscosimeter nach L. UBBELOHDE (vgl. Abb. 3, C) in der Anordnung nach D. HOLDE und rechnet die damit gefundene spezifische Zähigkeit auf ENGLER-Grade um.

Das Viscosimeter nach ENGLER setzt das Vorhandensein einer relativ großen Ölmenge voraus; der Temperatúrausgleich zwischen Heizbad und Untersuchungsflüssigkeit erfolgt relativ langsam, die Einstellung des Ölniveaus auf die drei Markenspitzen ist unbequem und unhandlich. Diese Mängel haben D. HOLDE<sup>3</sup> veranlaßt, einen verbesserten Apparat, das nach ihm benannte Metallviscosimeter, zu konstruieren. Abb. 7 zeigt das Instrument schematisch. Man läßt je nach der Zähflüssigkeit des Untersuchungsmaterials nacheinander 25 und 50 oder 50 und 100 ccm Öl ausfließen; mit empirischen Faktoren rechnet man auf 100 ccm um<sup>4</sup>. Die Beziehungen zwischen  $s$  (Sek./100 ccm nach D. HOLDE),  $E$  (ENGLER-Grade) und der absoluten Viscosität  $[\eta]$  werden nach SCHEEL durch die folgenden beiden Gleichungen erfaßt.

$$[\eta] \cdot 10^2 = -2,73 + 0,110704 s. \quad (6a)$$

$$E = 0,308 + 0,015475 s + 0,000000607 s^2. \quad (6b)$$

$\beta$ ) Sonstige Viscosimeter<sup>5</sup>. Es ist, wie schon erwähnt, noch eine Reihe von Apparaten zur Bestimmung der Viscosität angegeben worden, die, ebenfalls auf dem Ausflußprinzip beruhend, prinzipielle Vorteile vor der von C. ENGLER entwickelten Konstruktion nicht besitzen, aber infolge unterschiedlicher Ausführung ganz andere Ergebnisse liefern. So ist z. B. in Rußland das Viscosimeter nach LAMANSKY-NOBEL eingeführt, bei dem der Ölausfluß unter konstantem Druck erfolgt. In England gebraucht man den Apparat nach REDWOOD,

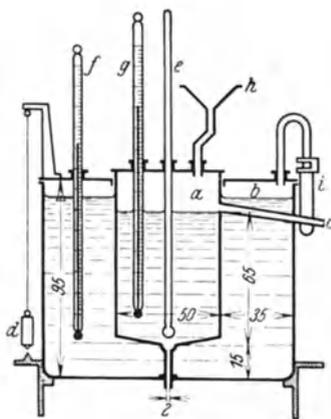


Abb. 7.  
Metallviscosimeter nach D. HOLDE.  
*a* Ausflußgefäß (120 ccm); *b* Heizbad;  
*c* Überlauf; *d* Lot zum Einstellen des Apparates; *e* Verschlößstift; *f* und *g* Thermometer; *h* Trichter; *i* Druckregler.

<sup>1</sup> L. UBBELOHDE: Tabellen zum ENGLERSchen Viscosimeter, 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1922; 4. Aufl. in Vorbereitung.

<sup>2</sup> Die Viscosimeter werden von der Firma Sommer & Runge in Berlin-Friedenau, Bennisenstr. 23/24, geliefert.

<sup>3</sup> D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 29. Berlin: Julius Springer 1924.

<sup>4</sup> Als Umrechnungsfaktoren dienen bei Umrechnung der Ausflußzeit von 50 ccm auf 100 ccm 2,65, bei Umrechnung von 25 ccm auf 100 ccm 5,91.

<sup>5</sup> Vgl. D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 25f. Berlin: Julius Springer 1924.

in den Vereinigten Staaten von Nordamerika das Viscosimeter nach SAYBOLT, in Frankreich das „Ixomètre“ nach BARBEY. Über die gegenseitige Umrechnung der mittels der verschiedenen Konstruktionen gefundenen Ergebnisse wurde näheres schon ausgeführt.

Erwähnt seien hier außerdem das VOGEL-OSSAG-Viscosimeter<sup>1</sup> für kleine Ölmengen sowie dasjenige nach DUFFING-VON DALLWITZ-WEGENER<sup>2</sup>.

### Buch-Literatur.

H. FREUNDLICH: Capillarchemie, 4. Aufl. Bd. 1. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. — E. HATSCHKE: Die Viscosität der Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929. — D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. Berlin: Julius Springer 1924. — F. KOHLBRAUSCH: Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl. Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1927. — OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl., herausgegeben von C. DRUCKER. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931. — W. STAUF: Methoden der Viscosimetrie. Kolloid-Zeitschr. 1925, 37, 397.

<sup>1</sup> E. EICHWALD: Mineralöle. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1925. Hersteller: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau. — H. VOGEL: Zeitschr. angew. Chem. 1922, 35, 561.

<sup>2</sup> Bezugsquelle A. Pfeiffer, Wetzlar. — Siehe D. HOLDE: Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl. S. 33 u. 211. Berlin: Julius Springer 1924.

# Ultrafiltration.

Von

Professor DR. K. TÄUFEL-München.

Mit 8 Abbildungen.

## 1. Grundsätzliches zur Ultrafiltration.

Die Ultrafiltration unterscheidet sich von der gewöhnlichen Filtration, der zweifelsohne ältesten Methode zur Phasentrennung flüssiger heterogener Systeme, durch die Grenzen ihrer Anwendung. Während letztere auf Grund der Beschaffenheit des angewandten Filtermaterials (Filtertücher, Papierfilter, Asbest- und Platinschwammfilter, Filtertiegel mit Glassinter- oder keramischen Massen) Teilchen bis herab zu einem Durchmesser von etwa  $1\mu$  abzufiltrieren ermöglicht, verfolgt erstere das Ziel, Stoffgemische von kolloidem Dispersitätsgrad zu zerlegen, also nach Wo. OSTWALD solche Systeme, in denen Teilchen von den Dimensionen zwischen  $1\mu\mu$  bis  $100\mu\mu$  vorhanden sind.

Die Beobachtungen über die Filtrierbarkeit kolloider Lösungen reichen bis etwa in die Mitte des letzten Jahrhunderts zurück. Es ist aber erst C. J. MARTIN<sup>1</sup> gewesen, der systematische Versuche angestellt hat; auf der von ihm gelegten Grundlage haben in der Folgezeit andere Forscher weiter gebaut. Einen bedeutenden Fortschritt stellten dann die Untersuchungen von H. BECHHOLD<sup>2</sup> dar, der im Jahre 1906 durch die Angabe von Filtern verschiedener Porenweite dieser präparativen Methodik ein neues weites Gebiet erschlossen hat.

Die Ultrafiltration kann als eine Abart der Dialyse aufgefaßt werden. Sind es hier die die Diffusion hervorrufenden BROWNSchen Molekularbewegungen, die zu einem Stofftransport und damit bei Einschaltung von Scheidewänden auswählender Durchlässigkeit zu einer Trennung der Komponenten führen, so erfolgt dort, wieder mittels Zuhilfenahme eines Diaphragmas, eines Filters, unter Anlegung eines äußeren Druckes die Scheidung der kolloiddispersen Phase vom Dispersionsmittel.

Was die Theorie der Ultrafiltration anlangt, so lassen sich die experimentellen Beobachtungen und Tatsachen unter einem streng einheitlichen Gesichtspunkt bisher noch nicht betrachten. Es leuchtet ein, daß wie beim gewöhnlichen Filtrieren auch beim Ultrafiltrieren in erster Linie eine Art Siebwirkung<sup>3</sup> der filtrierenden Schicht, d. h. die Zurückhaltung der Teilchen größeren Durchmessers, in Betracht kommt (Siebfilter). Die Bewertung eines Ultrafilters ist also aufs engste mit der Kenntnis der Weite seiner Poren verknüpft; diesbezügliche Untersuchungsverfahren (Testmethode, Luftdruckblasmethode, Methode der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser) verdankt man vor allem

<sup>1</sup> C. J. MARTIN: Journ. Physiol. 1896, **20**, 364. — Vgl. die geschichtliche Übersicht bei Wo. OSTWALD: Kolloid-Zeitschr. 1918, **23**, 70.

<sup>2</sup> H. BECHHOLD: Chem.-Ztg. 1906, **30**, 921; Zeitschr. physikal. Chem. 1907, **60**, 257; 1908, **64**, 328. Von ihm stammt auch der Name „Ultrafiltration“.

<sup>3</sup> R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1918, **103**, 119.

H. BECHHOLD<sup>1</sup> und seinen Mitarbeitern. Damit ist aber die Wirkungsweise des Filters noch nicht vollständig erklärt. Sie hängt vielmehr auch von andern Umständen ab, so vor allem von der Adhäsion bzw. Adsorption der dispergierten Phase (Adsorptionsfilter wie die SEITZschen Filter), ferner von Quellungserscheinungen, von der Anwesenheit capillaraktiver Stoffe usw. W. EISSNER<sup>2</sup> zeigte neuerdings, daß bei der Ultrafiltration kolloider Flüssigkeiten die Micellen am Filtrationsvorgang selbst beteiligt sind und einen wesentlichen Einfluß auf die quantitative Zusammensetzung des Ultrafiltrates haben; es kommt dadurch zu einem allmählichen Ansteigen der Konzentration der echt gelösten Teilchen im Ultrafiltrat. Erschöpfende Aussagen über alle möglichen Einzelheiten lassen sich zunächst nicht machen<sup>3</sup>.

Wenn man die Ultrafiltration gewissermaßen als eine Umkehrung der Osmose auffaßt, dann steht entsprechend dem geringen osmotischen Druck kolloider Lösungen zu erwarten, daß der für das Ultrafiltrieren aufzuwendende Überdruck ebenfalls nur klein ist. Dies trifft im wesentlichen auch auf hydrophobe Kolloide zu; bei solchen von hydrophilem Charakter aber müssen häufig recht hohe Drucke herangezogen werden. Nach Wo. OSTWALD<sup>4</sup> ist dies darauf zurückzuführen, daß hierbei nicht allein das eigentlich freie Dispersionsmittel abgetrennt wird, sondern auch jener Teil desselben, der mit der dispergierten Phase (Solvatation) verbunden ist.

Eine weitere ebenfalls einer endgültigen Aufklärung noch harrende Erscheinung ist die sog. Blockierung<sup>5</sup> der Ultrafilter. Dieses in analoger Weise auch bei gewöhnlichen Filtern auftretende Phänomen, wodurch die Durchlässigkeit um erhebliche Beträge herabgedrückt werden kann, führt man auf die an der Grenzfläche fest/flüssig eintretende Wandschichtbildung (F. ERBE) oder auf das Zusammenwirken einer ganzen Reihe noch unbekannter komplizierter physikalischer Vorgänge zurück, die Polarisierung und Potentialdifferenzen erzeugen (A. SIMON und W. NETH).

Der Anwendungsbereich der Ultrafiltration als eines wertvollen präparativen und analytischen Behelfes ist sehr groß. Es handelt sich vor allem um folgende Möglichkeiten.

Man wird amorphe, gequollene Niederschläge, die bei der üblichen Filtration Schwierigkeiten bereiten, ohne Rücksicht auf ihren kolloiden oder nichtkolloiden Charakter ultrafiltrieren, ferner mit Vorteil solche Flüssigkeiten (ohne Überdruck), die z. B. im Vakuum heftig schäumen. Diese Arbeitsweise wird weiterhin mit Vorteil herangezogen werden, wenn es gilt, das Dispersionsmittel mit den echt gelösten Stoffen unverdünnt neben der kolloiden Phase im festen Zustand zu gewinnen. Hierbei ist zu beachten, daß die Ergebnisse nicht entstellt werden durch das in der Membran enthaltene Wasser, Adsorption von echt gelösten Stoffen in der Membran oder durch einen Verdunstungsfehler (Volumenverringerung des Ultrafiltrates) andererseits. Schließlich wird mittels dieser Methodik bei Anwendung von Ultrafiltern geeichter Porengröße einmal die Differenzierung der kolloiden Bestandteile nach ihrer Teilchengröße und darüber hinaus sogar die Festlegung der Teilchendurchmesser angenähert möglich.

<sup>1</sup> H. BECHHOLD, M. SCHLESINGER u. K. SILBEREISEN: Kolloid-Zeitschr. 1931, 55, 172; vgl. auch Zeitschr. physikal. Chem. 1907, 60, 257; 1908, 64, 328.

<sup>2</sup> W. EISSNER: Biochem. Zeitschr. 1932, 255, 420.

<sup>3</sup> R. BRINKMANN u. A. v. SZENT-GYÖRGYI: Biochem. Zeitschr. 1923, 139, 261. — J. DUCLAUX u. J. ERRERA: Kolloid-Zeitschr. 1926, 38, 54. — Vgl. auch R. ZSIGMONDY: Kolloidchemie, 5. Aufl. 1. Allgemeiner Teil, S. 65. Leipzig: Otto Spamer 1925.

<sup>4</sup> Wo. OSTWALD: Kolloid-Zeitschr. 1918, 23, 68.

F. ERBE: Kolloid-Zeitschr. 1932, 59, 195. — A. SIMON u. W. NETH: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1928, 168, 221.

Letztere Aufgabe ist allerdings nur dann lösbar, wenn ein Ultrafilter wirklich unveränderlicher Porenweite vorliegt und wenn nicht mit der Möglichkeit einer Deformierung<sup>1</sup> der dispergierten Komponente zu rechnen ist.

Wie in der eigentlichen Kolloidchemie, auf dem Gebiete der analytischen Chemie<sup>2</sup> und der Bakteriologie usw., so stellt die Methode des Ultrafiltrierens auch in der Lebensmittelchemie ein sehr wertvolles präparatives Verfahren dar. Es scheint gewissermaßen auf die hier in vielen Fällen vorliegenden komplizierten und empfindlichen Systeme aus ion- bzw. molekulardispersen, kolloiden und grobdispersen Bestandteilen zugeschnitten zu sein. Und wenn man sonst den lebensmittelchemischen Arbeitsmethoden mitunter mit Recht den Vorwurf eines zu groben, das feine Gefüge zerstörenden Eingreifens machen muß, das Ultrafiltrieren zeichnet sich gerade durch behutsame und schonende Stoffbehandlung aus. Mit Vorteil hat man es schon in mannigfacher Weise angewendet; es sei hier die Milch<sup>3</sup> als Beispiel erwähnt. Was die Bedeutung des Verfahrens für die Lebensmitteltechnologie anlangt, so mögen bloß die Ultrafiltration und Entkeimung von Trinkwasser, von Most und Wein, die Klärung von Öl usw. angeführt werden.

## 2. Herstellung und Behandlung von Ultrafiltern.

Gemäß den Angaben von H. BECHHOLD<sup>4</sup> bewegen sich die Porengrößen der bekanntesten Filtermaterialien etwa in den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Grenzen. Die kolloid dispergierte Phase (von 0,1  $\mu$  an abwärts) wird

Filterporengrößen nach H. BECHHOLD.

Bezeichnung des Filtermaterials	Filterdicke mm	Durchmesser der Poren in $\mu$
Gewöhnliches dickes Filtrierpapier . . . . .	0,43	Etwas 3,3
Filtrierpapier (Schleicher & Schüll) Nr. 566 . . . . .	0,24	„ 1,7
Filtrierpapier (Schleicher & Schüll) Nr. 602, extra hart	0,19—0,24	„ 0,89—1,30
CHAMBERLAND-Kerze F, neu . . . . .	—	„ 0,23—0,41
REICHEL-Kerze, wiederholt benutzt . . . . .	—	„ 0,16—0,18

danach von den dichtesten Porzellanfilterkerzen gerade noch gefaßt. Die Ultrafiltration setzt also eine wesentlich feinerporige Filterschicht voraus. Grundsätzlich muß dafür das als Diaphragma bei der Dialyse und Elektrodialyse benutzte Material geeignet sein, wo ähnliche Teilchengrößen experimentell zu behandeln sind.

In erster Linie sind hier natürliche tierische und pflanzliche Membranen zu nennen, die teilweise von der Natur selbst bei den ihr obliegenden Ultrafiltrationen benutzt werden: Pergament, Schweinsblase, Fischblase, Blinddärme (von Schafen), ferner Schilfhäutchen<sup>5</sup>, Häutchen aus Seealgen usw.

<sup>1</sup> H. BECHHOLD u. S. M. NEUSCHLOSS: Ultrafiltrationsstudien am Lecithinöl. Kolloid-Zeitschr. 1921, 29, 81.

<sup>2</sup> G. JANDER: In A. STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. 2, 2. Hälfte, S. 928. Berlin u. Leipzig: De Gruyter & Co. 1925. — G. JANDER u. J. ZAKOWSKI: Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1929.

<sup>3</sup> CH. WHA: Biochem. Zeitschr. 1924, 144, 278. — P. RONA u. L. MICHAELIS: Biochem. Zeitschr. 1909, 21, 114.

<sup>4</sup> H. BECHHOLD: Zeitschr. physikal. Chem. 1908, 64, 328.

<sup>5</sup> Herstellung siehe E. ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 3 (1) S. 176. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1910.

Die tierischen Häute muß man vor dem Gebrauch mittels eines geeigneten Fettlösungsmittels entfetten; man bewahrt sie in Wasser auf, dem etwas Lysol zugesetzt ist.

Von der Verwendung solcher natürlicher Membranen ist man weitgehend abgekommen. Abgesehen von ihrer oft schweren Beschaffbarkeit halten sie einmal die durch die Druckanwendung sich ergebende Beanspruchung oft nicht aus, und zum andern ist durch ihre Bestandteile eine Verunreinigung des Ultrafiltrates möglich. Es kommt hinzu, daß sie hinsichtlich ihrer Porenweite meist sehr wenig gut definiert sind. Aus diesen Gründen spielen neuerdings die künstlichen Membranen eine viel größere Rolle.

Die seit langem von den Bakteriologen für die Filtration von Mikrobenaufschwemmungen verwendeten Säckchen aus Kollodium wurden von G. MALFITANO<sup>1</sup> sowie J. DUCLAUX in die kolloidchemische Praxis eingeführt. Sie sind zum Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von künstlichen Ultrafiltern auf der Grundlage Kollodium oder Gelatine geworden. Daneben verwendet man für präparative Zwecke wohl auch die Pergamentdialysatoren, wie sie von der Firma Schleicher & Schüll (Nr. 579) in den Handel gebracht werden. Diese sind besonders für das Ultrafiltrieren nichtwäßriger Systeme angezeigt, deren Dispersionsmittel die künstliche Membran mitunter angreift oder sich für sie als undurchgängig erweist. Für den gleichen Zweck haben H. BECHHOLD und V. SZIDON<sup>2</sup> die Benutzung von Kollodiumhäutchen vorgeschlagen, bei denen die Koagulation durch Benzol oder Toluol vorgenommen wird. Solche Filtermembranen, definiert durch die Konzentration des benutzten Kollodiums, zeigen z. B. etwa folgende Porenweiten:

2%ige Ätherkollodiumlösung, in Toluol koaguliert:	1,0—2,8 $\mu$ ,
3 „ „ „ „ „	0,5—0,7 $\mu$ ,
4 „ „ „ „ „	0,3—0,4 $\mu$ .

Zur Herstellung von Kollodiumfiltersäckchen verfährt man in ähnlicher Weise, wie es auf S. 46 im Kapitel Dialyse und Elektrodialyse beschrieben wird. Eine gewisse Erfahrung erfordert es, die Verdunstung des Alkohols zur rechten Zeit durch die Koagulation der Schicht in Wasser zu unterbrechen; sonst werden die Filter entweder zu durchlässig oder zu dicht.

Geringe Leistung und mangelhafte Widerstandsfähigkeit der Filtersäckchen führten R. ZSIGMONDY zur Herstellung von Kollodiumfilterhäutchen<sup>3</sup>.

Man gießt verdünntes Kollodium (220 ccm 6%iges Kollodium, 200 ccm Äther und 500 ccm Alkohol) auf eine Spiegelglasplatte aus (keine Luftblasen!). Die Häutchen werden, nachdem sie klebfrei geworden sind, samt Unterlage in Wasser gebracht und dann abgelöst. Man legt sie im Saugtrichter auf ein untergelegtes Papierfilter. Wenn man die Kollodiumhaut statt auf der Unterlage im ausgespannten Zustand trocknet oder koaguliert, wird die Durchlässigkeit ganz anders. Besonders gleichmäßige Membranen erhält man nach dem Verfahren von N. BJERRUM und E. MANEGOLD<sup>4</sup>; eine andere Vorschrift teilt A. A. SCHMIDT<sup>5</sup> mit. Nach einer von J. M. NELSON und D. P. MORGAN<sup>6</sup> gegebenen Anweisung soll man besonders dichte Filter erhalten.

Diese Häutchenfilter besitzen, wenn man sie in den üblichen Saugtrichtern verwendet, den Nachteil der zu geringen Widerstandsfähigkeit. Sie zerreißen

<sup>1</sup> G. MALFITANO: Compt. rend. Paris 1904, 139, 1221.

<sup>2</sup> H. BECHHOLD u. V. SZIDON: Kolloid-Zeitschr., ZSIGMONDY-Festschrift, 1925, 63, 259.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. R. ZSIGMONDY, E. WILKE-DÖRFURT u. A. v. GALECKI: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1912, 45, 579.

<sup>4</sup> N. BJERRUM u. E. MANEGOLD: Kolloid-Zeitschr. 1927, 42, 97.

<sup>5</sup> A. A. SCHMIDT: Biochem. Zeitschr. 1930, 225, 216.

<sup>6</sup> J. M. NELSON u. D. P. MORGAN: Journ. Biol. Chem. 1923, 58, 305.

sehr leicht an der Berührungszone von Trichterwand und Filterplatte. R. ZSIGMONDY hat daher zum Gebrauch seiner Filterhäutchen eine besondere Filtrierapparatur konstruiert (vgl. S. 38, Abb. 4).

Einen andern Weg zur Steigerung der Haltbarkeit der Gallertefilter haben H. BECHHOLD und L. GUTLOHN<sup>1</sup> beschritten. Sie benutzen zur Herstellung der filtrierenden Schicht eine Eisessig-Kollodiumlösung<sup>2</sup> verschiedenen Prozentgehaltes. Für gewöhnlich koaguliert man in Wasser. Will man aber gröberporige Filter herstellen, dann nimmt man die Koagulation in Essigsäure vor; die 82%ige Säure z. B. liefert dabei die der jeweiligen Kollodiumkonzentration entsprechenden Membranen größten Porendurchmessers. So war ein in üblicher Weise mit Wasser koaguliertes Filter aus einer 5%igen Eisessigkollodiumlösung<sup>3</sup> für eine 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ige Kollargollösung undurchlässig; dagegen erschienen im Filtrat vom Kollargol wieder<sup>4</sup>:

bei Koagulation mit 62%iger Essigsäure etwa	10%,
„ „ „ 72 „ „ „	40%,
„ „ „ 82 „ „ „	100%.

Um ausreichende Haltbarkeit der Filterschichten zu gewährleisten, verlegt man sie entweder in Papierfilter oder in die später zu betrachtenden Ultrafiltergeräte aus poröser Porzellanerde. Die Präparierung vollzieht sich etwa folgendermaßen.

a) Papierfilter. Filterscheiben Nr. 566 oder 575 (Schleicher & Schüll) werden nach Durchfeuchten mit Essigsäure in die schon erwähnte Eisessigkollodiumlösung vollständig eingetaucht, dann zur gleichmäßigen Schichtbildung unter Drehen (mit Pinzette anfassen!) abtropfen gelassen und schließlich in Wasser koaguliert; man wässert sie zweckmäßig vor dem Gebrauch. Bei sehr exakten Versuchen ist es erforderlich, zunächst aus den Filterscheiben die Luft durch Evakuieren zu entfernen und dann erst die Imprägnierung vorzunehmen. Man erreicht dies dadurch, daß man im Vakuum erhitzt<sup>5</sup>. Die Ultrafilter werden auch von der Firma Schleicher & Schüll fertig in den Handel gebracht; man unterscheidet sie als 2%ige, 4%ige, 8%ige Filter usw. je nach dem Gehalt der Imprägnierungsflüssigkeit an Kollodiumwolle. Hinsichtlich ihrer Porenweite seien zur Informierung folgende Angaben gemacht:

ein 2%iges Filter hält zurück Teilchen bis herab zu etwa	45 $\mu$ m,
„ 3 „ „ „ „ „ „	zwischen etwa . . 20—40 „
„ 4 „ „ „ „ „ „	5—20 „.

Papiergelatinefilter läßt man nach der Herstellung an der Luft fest werden und fixiert dann mit einer 2—4%igen Formaldehydlösung.

b) Ultrafiltergeräte. Die später zu beschreibenden Gefäße werden mit der Eisessig-Kollodiumlösung gefüllt (ohne Luftblasen!); man gießt letztere sofort wieder in das Vorratsgefäß zurück. Den Überschuß läßt man unter Neigen und Drehen abtropfen. Dann taucht man das Gefäß zur Koagulation rasch unter Wasser. Die Filtration kann sofort beginnen; nötigenfalls entfernt man die Essigsäure, indem man einige Male Wasser durchsaugt, wobei man beim dritten Male einige Tropfen Ammoniak oder Natronlauge zufügt.

Die Kollodiumfilter lassen sich hinsichtlich ihrer Porengröße durch Veränderung der Konzentration der Ausgangslösung sowie deren Zusammensetzung,

<sup>1</sup> H. BECHHOLD u. L. GUTLOHN: Zeitschr. angew. Chem. 1924, 37, 494.

<sup>2</sup> Kollodiumwolle in Eisessig gelöst; zur Lösung kommen auf 100 g derselben 25 g Kaliumcarbonat. Die Lösung wird auch geliefert von der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin N 39, Müllerstr. 170/171.

<sup>3</sup> Das heißt 5 g Kollodiumwolle in Eisessig gelöst und auf 100 g gebracht.

<sup>4</sup> H. BECHHOLD u. K. SILBEREISEN: Biochem. Zeitschr. 1928, 199, 1.

<sup>5</sup> Hierfür hat H. BECHHOLD einen besonderen Apparat konstruiert; vgl. Zeitschr. physikal. Chem. 1907, 60, 260.

durch Veränderung der Trocknungszeiten, des Koagulierungsmittels usw. innerhalb sehr weiter Grenzen beeinflussen.

c) Ultrafilter nach Wo. OSTWALD<sup>1</sup>. Man legt Filter Nr. 589 (Schleicher & Schüll) oder wohl auch Filterhüte Nr. 577 in einen entsprechenden Trichter, feuchtet an, damit das Papier an der Wandung dicht anliegt, entfernt das überschüssige Wasser durch Ausschleudern und gießt nun 20—30 ccm 4%iges Kolloidium ein. Durch Drehen erzeugt man eine erste Kollodiumschicht (Schwemm-schicht); das überschüssige Kolloidium wird abgegossen. Man läßt 5—10 Minuten an der Luft trocknen, wobei man das steif gewordene Filter vorübergehend aus dem Trichter nimmt. Dann erzeugt man im Filter auf die gleiche Weise eine zweite Kollodiumschicht. Nach 5—10 Minuten langem Trocknen taucht man das Filter für etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter destilliertes Wasser und kann dann damit filtrieren. Die Filter werden feucht, am besten unter Wasser aufbewahrt. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Wo. OSTWALD<sup>1</sup> auch Nutschen-Ultrafilter angegeben hat, die den Vorteil der größeren filtrierenden Fläche mit demjenigen der Möglichkeit zur Anlegung eines größeren Saugdruckes verbinden. Vereinfacht wurde das Verfahren durch H. RHEINBOLDT, der für diesen Zweck die Nutschen-Becher oder GOOCH-Tiegeleinsätze Nr. 599 und 552 (Schleicher & Schüll) verwandte.

d) Membranfilter<sup>2</sup>. Die vorstehend beschriebenen Kollodiumfilter (auch die Gelatinefilter) sind als filtrierende Gallerten zu betrachten, die beim Eintrocknen in ihrer Struktur und damit auch in ihrer Durchlässigkeit und Filtrierfähigkeit tiefgehende Veränderungen erleiden. Sie müssen daher immer frisch hergestellt oder feucht aufbewahrt werden<sup>3</sup>. In dieser Beziehung verhalten sich die sog. „Membranfilter“ nach R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN<sup>4</sup> wesentlich günstiger; sie verlieren auch beim Trocknen ihre Durchlässigkeit nicht. Hinsichtlich der Porenweite, die man bei der Herstellung innerhalb gewisser Grenzen verändern kann, nehmen sie eine Mittelstellung zwischen den Porzellanfiltern und den Kollodiumhäutchen ein. Die Membranen, die aus Estern der Cellulose<sup>5</sup> bestehen, sind pergamentähnlich, glatt und gegen Agenzien ziemlich widerstandsfähig. Eine stützende Unterlage beim Druckfiltrieren ist wegen ihrer mechanischen Festigkeit nicht unbedingt erforderlich, aber sicherheitshalber erwünscht. Unter dem Mikroskop erweist sich die Filterhaut als von sehr gleichmäßiger Struktur. Als ungefähres Maß für die mittlere Porengröße verwendet man die Filtrationszeit in Sekunden für 100 ccm Wasser bei 100 qcm Filterfläche unter einem Druck von etwa 1 Atmosphäre. Danach teilt man die handelsüblichen Filter ein in:

Grobe	Filter mit der Filtrationszahl	1—5	Sekunden
Mittlere	„ „ „	„	10—30 „
Feine	„ „ „	„	40—100 „

<sup>1</sup> Wo. OSTWALD: Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 6. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1926. — Vgl. hierzu auch die Abänderung nach CH. WHA: Biochem. Zeitschr. 1924, 144, 278.

<sup>2</sup> R. ZSIGMONDY: Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 398; daselbst auch Literaturübersicht.

<sup>3</sup> Vgl. hierzu A. SCHOEP (Kolloid-Zeitschr. 1911, 8, 80), der zur Herstellung von Filterschichten ein Gemisch aus Kollodium und Ricinusöl verwendet. Hierbei entstehen relativ beständige Häutchen, denen man bei Zusatz von Glycerin zum Grundgemisch außerdem gesteigerte Filtrierfähigkeit verleihen kann.

<sup>4</sup> R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1918, 103, 119. Bezugsquelle der Filter sowie der dazu erforderlichen Apparate: Membranfilter Ges. m. b. H. Göttingen, Fabrikweg 2. Die Membranfilter unterscheidet man entsprechend ihrer Durchlässigkeit als grob, mittel, fein und feinst.

<sup>5</sup> Von R. FRICKE u. P. KLEMPF wird die Herstellung von Ultrafiltern aus Acetylcellulose angegeben. Kolloid-Zeitschr. 1923, 33, 164.

Noch höhere „Sekundenzahlen“ machen das Filter zu einem Ultra- bzw. Ultrafein-Filter, wie es für das Arbeiten mit Kolloiden gebraucht wird. Von letzteren, die in 4 Feinheitstufen<sup>1</sup> (schnell, mittel, fein, feinst) geliefert werden, halten die mit den größten Poren aus einer wäßrigen Lösung von Benzopurpurin 4 B den Farbstoff nicht zurück; die nächst feinere Sorte aber ist für ihn undurchgängig. Die feinsten Ultrafeinfilter mit einer durchschnittlichen Porenweite von weniger als  $5\ \mu\mu$  machen es möglich, das Kongorot aus seiner wäßrigen Lösung herauszufiltrieren; es bleibt auf dem Filter als Paste zurück. Solche Membranfilter sind meist für Eiweiß dicht; mit ihrer Hilfe kann man ferner aus Lösungen höhermolekularer Stoffe, die zur Kolloidbildung neigen, z. B. Natriumnonolat, die kolloid disperse Phase wenigstens partiell abfiltrieren.

Wäßrige Lösungen lassen sich, wenn sie nicht zu stark sauer oder alkalisch sind, durch Membran- und Ultrafilter, wie schon erwähnt, ohne Störung filtrieren. Organische Lösungsmittel aber bereiten häufig dadurch Schwierigkeiten, daß sie das Filtermaterial angreifen. Auf Vorschlag und Anregung von R. ZSIGMONDY hat E. KRATZ<sup>1</sup>, um diesen Mißstand zu überwinden, aus einem noch widerstandsfähigeren Stoff Ultra- und Ultrafeinfilter hergestellt, die gegen Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig usw. sowie auch gegen verhältnismäßig starke Basen und Säuren recht unempfindlich sind. Man bezeichnet diese Filter als sog. Cellafilter<sup>2</sup>; sie werden ebenfalls in verschiedenen Feinheitstufen geliefert.

Die Cellafilter reichen weit herein in das Gebiet der kleinen Porendurchmesser, aber nicht so weit, wie die feinen und feinsten Ultrafeinfilter. Deshalb wurde eine weitere Ausgestaltung angestrebt, die schließlich J. ZAKOWSKI gelungen ist. Die Erzeugnisse können als Ultracellafilter bezogen werden; sie vereinigen die Widerstandsfähigkeit der Cellafilter mit der Feinporigkeit der Ultrafeinfilter.

Sämtliche vorgenannten Filter werden zur Steigerung der Beanspruchungsfähigkeit auch mit Stabilisierungseinlagen hergestellt.

Man bewahrt die Kollodiumfilter zweckmäßig unter Wasser auf, in das man zur Verhinderung des Wachstums von Kleinlebewesen ein blankes Kupfer- oder Silberblech oder etwas Katadynsand gibt. Die Auswahl<sup>3</sup> der beim Arbeiten anzuwendenden Filtersorte richtet sich nach dem Dispersitätsgrad der zu ultrafiltrierenden Lösung. Die Porenweite soll etwas kleiner sein als der Durchmesser der kleinsten Teilchen, damit ein Verstopfen des Filters tunlichst hintangehalten wird; tritt dies einmal ein, so versucht man, durch kurze Einwirkung verdünnter Säure, von Formaldehyd-Alaunlösung usw. das Filter wieder durchlässig zu machen. Ein richtig ausgesuchtes Filter ermöglicht das vollständige Abnehmen oder Abspritzen des abfiltrierten kolloiden Niederschlages.

### 3. Apparate zur Ausführung der Ultrafiltration.

Auf die in der Praxis im großen verwendeten Apparaturen für Ultrafiltration und Entkeimung von Wasser, Bier, Fruchtsäften, Limonaden, Most, Wein usw. ist hier nicht einzugehen; es sollen nur die laboratoriumsmäßigen Behelfe in den Grundzügen betrachtet werden.

<sup>1</sup> Vgl. E. KRATZ: Chem.-Ztg. 1931, 55, 257; siehe auch Chem.-Ztg. 1932, 56, 524.

<sup>2</sup> Vgl. auch R. WASMUTH: Chem. Fabrik 1928, 1, 405. Bezugsquelle: Membranfilter Ges. m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2.

<sup>3</sup> Als allgemeine Regel gilt, daß man sich vor Inbetriebnahme eines Ultrafilters über dessen Unverletztheit und Dichtheit, beim Benützen eines nicht geeichten Filters auch über dessen Porenweite unterrichtet. Man erreicht dies am einfachsten dadurch, daß man Farbstofflösungen oder gefärbte Lösungen (Benzopurpurin, Nachtblau, Kongorot, Berlinerblau, Hämoglobin, Goldsol usw.) zunächst einer Ultrafiltration mit dem zu benutzenden Filter unterwirft.

### a) Spontane Ultrafilter nach Wo. OSTWALD.

Die erforderliche Apparatur beschränkt sich im wesentlichen auf passende Trichter. Die Ultrafilter stellt man sich in der schon beschriebenen Weise aus Filterscheiben Nr. 589 oder Filterhütchen Nr. 577 (Schleicher & Schüll) und, je nach der verlangten Feinporigkeit, aus 2%iger, 3%iger oder 4%iger Kollodiumlösung her. Durch Veränderung des Alkoholzusatzes kann man die Durchgängigkeit noch weiter beeinflussen (Abb. 1).

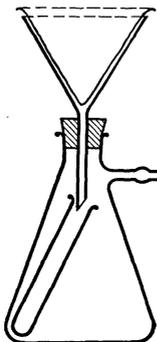


Abb. 1. Spontanes Ultrafilter nach Wo. OSTWALD.

Die fehlerfrei hergestellten 4%igen Filter müssen für frisch bereitete verdünnte wässrige Lösungen von Nachtblau, Kongorot und Kollargol (ungefähre Teilchengröße etwa  $20\ \mu\mu$ ) undurchgängig sein; bei den 3%igen Ultrafiltern wird Nachtblau sicher zurückgehalten, Kongorot ganz oder nur teilweise; 2%ige Filter sind nur für Nachtblau undurchlässig.

Die Filtration verläuft unter dem bloßen hydrostatischen Druck des Inhaltes (daher Spontanfilter), und es gelingt, bei 100 ccm Filterinhalt in der Minute 2 ccm Filtrat oder auch mehr zu erhalten. Man kann die Filter wiederholt benutzen. Nach dem Gebrauch werden sie unter fließendem Wasser mit einem Wattebausch oder wohl auch mit dem Finger (keine scharfen Fingernägel!) behutsam ausgewaschen. Durch vorsichtiges Saugen mit der Wasserstrahlpumpe — sonst zerreißt das Filter — kann man die Filtergeschwindigkeit etwas erhöhen (vgl. Abb. 1).

Diese spontanen Ultrafilter haben die Verwendung der sog. Säckchenfilter sehr zurückgedrängt (Abb. 2).

Eine Abart des OSTWALDSchen Filters stellt dasjenige nach CH. WHA<sup>1</sup> dar.

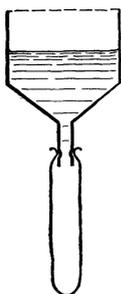


Abb. 2. Sackartiges Ultrafilter nach A. SCHOEP.

Um die filtrierende Oberfläche sowie auch die Filtriergeschwindigkeit durch Anlegen eines größeren Saugdruckes zu erhöhen, hat Wo. OSTWALD die Herstellung von Nutschen-Ultrafiltern gelehrt. Man nimmt eine gewöhnliche Nutsche mit möglichst ebenem Siebboden und gießt von einer 2%igen Rohkautschuklösung in Äther in den inneren Hohlrand der Nutsche soviel hinein, daß an dieser Stelle, wo der Siebboden in den senkrechten Filterring übergeht, rund herum ein dünner Kautschukring entsteht. Letzterer stellt die dichte Verbindung zwischen Porzellsiebboden und Filterscheibe dar. Nun feuchtet man das Papier mit Wasser an und erzeugt mit Kollodium in

üblicher Weise die ultrafiltrierende Schicht. Eine andere, vielleicht etwas einfachere Art der Nutschen-Ultrafiltration erreicht H. RHEINBOLDT<sup>2</sup> durch die Verwendung der Nutschenbecher und GOOCH-Tiegeleinsätze Nr. 599 und Nr. 552 (Schleicher & Schüll).

### b) Ultrafiltrierapparate zum Arbeiten bei niedrigem Druck.

Wie beim gewöhnlichen Filtrieren, so stellt beim Ultrafiltrieren die Anlegung eines einseitigen Druckes, sei es ein Überdruck, sei es ein Vakuum, die übliche Methode zur Erhöhung der Filtriergeschwindigkeit dar. Diesen Weg der Entwicklung ist man auch bei den Ultrafiltergeräten gegangen. Sowohl für die

<sup>1</sup> CH. WHA: Biochem. Zeitschr. 1924, 144, 278.

<sup>2</sup> H. RHEINBOLDT: Vgl. J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, Allgemeiner Teil, S. 505. Leipzig: Georg Thieme 1925.

Laboratoriumspraxis wie für die Technik sind auf diese Weise sog. Hoch- und Niederdruckapparaturen entstanden.

Von den hier interessierenden laboratoriumsmäßigen Niederdruck-Ultrafiltriereinrichtungen sind die wichtigsten diejenigen nach G. GIEMSA, nach R. ZSIGMONDY sowie nach H. BECHOLD und KÖNIG.

### a) Ultrafiltriergerät nach G. GIEMSA.

Die Apparatur<sup>1</sup> arbeitet in der Weise, daß man ein entsprechend geformtes poröses Gefäß, das der Träger des Ultrafilters ist, in die zu filtrierende Lösung eintaucht, dann darin durch Absaugen einen Unterdruck herstellt, wodurch das Dispersionsmittel in die Zelle eintritt, während die dispergierte Phase zurückgehalten wird (Abb. 3).

Der Apparat besteht aus einem reagensglasähnlichen, glasierten Porzellanzylinder *a*, der einseitig geschlossen und im untern Teile siebartig durchlöchert ist. Ein mit Gummistopfen eingesetztes, zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr führt zur Saugflasche *c*, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird.

Zur Herstellung des Ultrafilters stülpt man die Papierhülse *b* (der Soxhlethülse ähnlich) über den Zylinder *a*, dessen Siebteil davon ganz überdeckt wird. Man befeuchtet die Papierhülse mit Wasser. Der unbedeckte Teil des Porzellanzylinders wird sorgfältig abgetrocknet. Nun taucht man bis auf etwa 1 cm über den Rand der Papierhülse in eine Kollodiumlösung<sup>2</sup> ein, zieht wieder heraus und läßt zur Erzielung einer gleichmäßigen Schicht unter dauerndem Drehen fest werden. Diese Operation wird 1—2mal wiederholt. Die fertige Membran wird  $\frac{1}{4}$  Stunde gewässert; dann saugt man zur Reinigung kurz Wasser hindurch. Zum Gebrauch senkt man das Ultrafiltrerröhrchen *a* am besten in ein sich nach unten etwas verjüngendes Gefäß *d* mit der Untersuchungssubstanz ein. Während des Filtrierens durch Absaugen soll das Röhrchen *a* immer ganz eintauchen.

Der Apparat, der besonders auf die im Laboratorium oft zu verarbeitenden kleinen Mengen von Lösungen zugeschnitten ist und der sich bei Eiweißlösungen bewährt hat, ist, da glasiert, leicht zu reinigen. Gewissermaßen eine Umkehrung desselben ist die von A. AUGSBERGER<sup>3</sup> benutzte Apparatur zur quantitativen Ultrafiltration.

Das Arbeitsprinzip von G. GIEMSA entspricht demjenigen, wie es von W. PUKALL<sup>4</sup> zum Gebrauche der von ihm entwickelten ballonförmigen Tonfilter (PUKALL-Zellen) angegeben worden ist.

### β) Ultrafiltriergerät nach R. ZSIGMONDY.

Ursprünglich für die Kollodiumhautfiltration entwickelt, kann der in Abb. 4 schematisch dargestellte einfache Filtrierapparat auch für Membran-, Ultra-, Cella- und Ultracella-Filter benutzt werden. Er besteht im wesentlichen

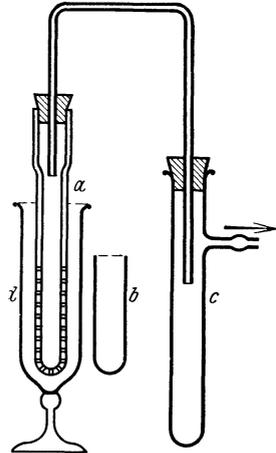


Abb. 3. Ultrafiltriergerät nach G. GIEMSA.

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr. 1922, 132, 488.

<sup>2</sup> Variierung der Porenweite durch entsprechende Auswahl der Konzentration der Kollodiumlösung.

<sup>3</sup> A. AUGSBERGER: Biochem. Zeitschr. 1928, 196, 276.

<sup>4</sup> W. PUKALL: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1893, 26, 1159; vgl. ferner CHAMBERLAND-, MASSON-, REICHEL-Filterkerzen (aus Ton, Porzellan usw.), BERKEFELD-Filter (aus Kieselgur).

aus 3 Teilen, dem Trichter *a* mit angesetztem Rand, der etwas gebogenen Siebplatte *b*, die als Träger für das Filter dient, sowie dem Aufsatzring *c* zur Aufnahme der Flüssigkeit. Die 3 Teile sind aufeinander geschliffen und können mit Hilfe von Klemmschrauben flüssigkeits- und luftdicht zusammengepreßt werden.

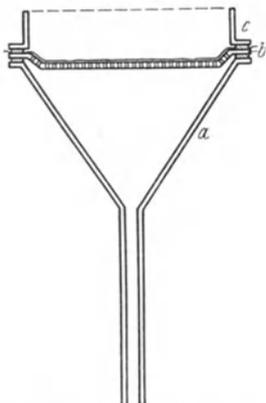


Abb. 4. Ultrafiltriergerät nach R. ZSIGMONDY.

Den Trichter setzt man mittels eines durchbohrten Gummistopfens in eine an der Wasserstrahlpumpe hängende Saugflasche ein. Auf den Rand des Trichters *a* legt man unter Zwischenschaltung eines Dichtungsringes aus Gummi die Siebplatte. Letztere bedeckt man mit einer Papierfilterscheibe passender Größe, auf welche die Filtermembran zu liegen kommt. Nun wird wieder ein Dichtungsring aus Gummi aufgelegt und der Aufsatzring darüber. Durch Klemmschrauben preßt man die Apparatur zusammen. Man hüte sich, durch zu starkes Anziehen der Schrauben Beschädigungen anzurichten.

Dieser einfache und handliche Trichterapparat, der sich bei präparativen Arbeiten im Laboratorium bestens bewährt hat, wird in verschiedenen Größen aus Porzellan, Bronze oder Hartgummi in den Handel<sup>1</sup> gebracht.

Es sei hier ferner der für die Laboratoriumspraxis geeignete BUWA-Apparat erwähnt. Er ist in Abb. 5

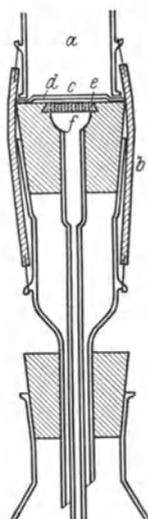


Abb. 5. Ultrafiltrierapparat BUWA.  
*a* Glaszylinder; *b* Gummizüge;  
*c* Ultrafilter; *d* Filterpapier;  
*e* Siebplatte; *f* Hohlraum.

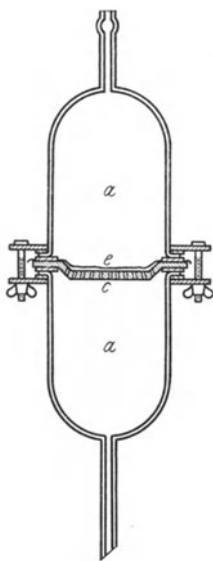


Abb. 6. Ultrafiltrierapparat der Verkaufsvereinigung der Göttinger Werkstätten.  
*a* Glasrichter mit Flanschen;  
*c* Siebplatte aus Metall oder Porzellan; *e* Filtermembran.

erwähnt. Als filtrierende Schicht verwendet man Membran- oder Cellafilter. Seine Wirkungsweise geht aus der Abb. 5 hervor und bedarf wohl keiner näheren Erläuterung.

In Abb. 6 ist ferner ein Ultrafiltrierapparat der Verkaufsvereinigung der Göttinger Werkstätten dargestellt, der von A. THIESSEN<sup>2</sup> für Ultrafiltrationen in sehr kleinem Maßstabe verwendet wurde.

### γ) Ultrafiltriergeräte nach H. BECHHOLD<sup>3</sup> und KÖNIG.

In sehr zweckmäßiger Weise ist die apparative Frage des Ultrafiltrierens bei diesen Gefäßen gelöst. Zu ihrer Herstellung geht man von keramischen Massen

geeigneter Porosität und Widerstandsfähigkeit vor allem gegen Temperaturwechsel aus; der Druck von etwa 1 Atmosphäre (Vakuum der Wasserstrahl-

<sup>1</sup> Bezugsquelle: Membranfilter Ges. m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2.

<sup>2</sup> A. THIESSEN: Biochem. Zeitschr. 1923, 140, 457.

<sup>3</sup> Vgl. H. BECHHOLD u. L. GUTLOHN: Zeitschr. angew. Chem. 1924, 37, 494. Bezugsquelle: Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin NW 23, Wegelystr.

pumpe) muß ausgehalten werden. Der äußere, aus dem luftverdünnten Raume herausragende Teil der Gefäße ist glasiert; in die poröse Schicht verlegt man das Ultrafilter. Zum Angleich an die bisher im Laboratorium gebräuchlichen Gerätschaften werden hergestellt:

**Tiegel**, in der Form der üblichen Glühtiegel. Sie werden wie diese mittels einer Gummidichtung in den Vorstoß (Tulpe) der Saugflasche waagrecht eingepreßt und dann dem Vakuum ausgesetzt.

**Schalen**, von der Form der üblichen Abdampfschalen; sie besitzen eine große wirksame Filterfläche. Man dichtet sie mittels eines Gummiringes auf einen auf die Saugflasche aufgesetzten Glastrichter auf.

**Nutschen**. Sie ähneln dem Oberteil einer BÜCHNER-Nutsche. Man setzt sie dicht auf einen entsprechend geformten Porzellantrichter auf.

**Nierenfilter**. Diese mit zwei Stopfen zu verschließenden Geräte finden vor allem bei der Elektro-Ultrafiltration Anwendung.

**Ballonfilter** von verschiedenen Formen in Dimensionen bis zu 50 l Fassungsvermögen. Man verwendet sie in analoger Weise wie die PUKALLSchen Filter.

Bei allen Gefäßen ist die Möglichkeit des Rührens leicht zu verwirklichen, wodurch einem Verstopfen der Filter durch Absetzen des Niederschlages weitgehend vorgebeugt wird. In Abb. 7 sind einige dieser Geräte schematisch dargestellt.

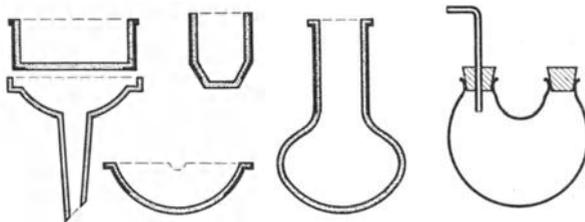


Abb. 7. Ultrafiltriergeräte nach BECHHOLD-KÖNIG.

Das Imprägnieren dieser

Gefäße erfolgt in der schon früher beschriebenen Weise mit Eisessig-Kollodiumlösung. Durch Veränderung der Konzentration der Ausgangslösung, durch Wechsel im Koagulationsmittel (Wasser oder Essigsäure), durch verschiedene lange Wartezeit zwischen Imprägnierung und Koagulation usw. läßt sich die Feinheit der Ultrafilterschicht innerhalb weiter Grenzen regeln.

Die gebrauchten Gefäße werden, sofern nur organisches Material darauf vorhanden ist, am besten längere Zeit in Chromschwefelsäure eingelegt und dann mit Wasser gewaschen. Sonst trocknet man und verglüht die organischen Substanzen vorsichtig (kein kalter Luftzug!); unverbrennliche Bestandteile (Eisenoxyd, Silber usw.) werden mit einem geeigneten Lösungsmittel herausgelöst.

Eine etwas modifizierte Tiegelform der auf dem gleichen Prinzip beruhenden Ultrafiltration gibt L. ZAKARIAS<sup>1</sup> an. Die Apparatur, als Polydynfilter bezeichnet, hat auswechselbare Bodenplatten ähnlich wie die GOOCH-Tiegel.

### c) Ultrafiltrierapparate zum Arbeiten bei hohem Druck.

Zur tunlichsten Abkürzung der Filtrationszeit auch bei sehr dichten Filtern hat H. BECHHOLD einen Hochdruckfiltrierapparat<sup>2</sup> konstruiert, der in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Er eignet sich für mittlere Drucke (10 Atmosphären); für sehr hohe Drucke ist eine etwas andere Ausführung entwickelt worden.

Ein zylindrischer Mantel *H* trägt den eigentlichen Trichter *Tr*. Zwischen die unteren Ausbuchtungen von *Tr* und *H* werden die runden Filterscheiben *Fi* gepreßt. Die Dichtung erfolgt durch die beiden Gummiringe *GG*. Das Filter liegt zu seinem Schutze auf einem Nickeldrahtnetz *N*, das seinerseits wieder

<sup>1</sup> L. ZAKARIAS: Kolloid-Zeitschr. 1924, 35, 179; 1925, 37, 50.

<sup>2</sup> Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N.

durch die mit großen Löchern versehene Platte *P* vor einer bei erhöhtem Druck sich ergebenden Ausbuchtung bewahrt wird. Der Trichter *Tr* ist oben konisch abgedreht und wird durch den Deckel *D* mit Konusverschluß und Gummichtung abgeschlossen. Durch Drehen der Schraubverschlüsse *Schr* wird der Apparat dicht verschlossen. Ein Rührer sorgt für Durchmischung. Den Druck kann man mit einer Handpumpe erzeugen; zur Kontrolle desselben ist ein Manometer angebracht. Eventuell benutzt man zur Druckerzeugung Preßluft, Stickstoff, Kohlendioxyd, die man Stahlzylindern (Reduzierventil, Manometer) entnimmt.

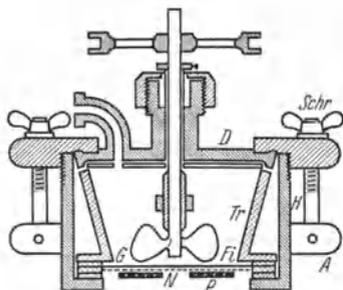


Abb. 8. Hochdruck-Ultrafiltrationsapparat mit Rührer nach H. BECHHOLD.

Eine andere Konstruktion eines Druckultrafiltrierapparates beschreiben B. BRUKNER und W. OVERBECK<sup>1</sup>.

#### d) Elektro-Ultrafiltration nach H. BECHHOLD.

Die Wesensverwandtschaft zwischen Dialyse und Ultrafiltration hat verschiedentlich, mit dem Zwecke einer Verbesserung der Arbeitsmethodik, zu Kombinationen der beiden Verfahren geführt.

Erwähnt sei hier nur der von G. WEGELIN<sup>2</sup> stammende „Perkolator“, der als ein solches Mittelding anzusprechen ist und auf dem Prinzip einer Dialyse unter dem Druck des Dispersionsmittels durch ein Ultrafilter hindurch beruht. Besonders aussichtsreich erscheinen solche Kombinationen auf dem Gebiete der Elektrodialyse<sup>3</sup>. Die hierbei gesammelten günstigen Erfahrungen führten zur Entwicklung der sog. Elektro-Ultrafiltration, an deren Ausgestaltung vor allem H. BECHHOLD und Mitarbeiter beteiligt sind. Der für diese Zwecke von H. BECHHOLD und A. ROSENBERG<sup>4</sup> vorgeschlagene Apparat wird später im Abschnitt „Dialyse und Elektrodialyse“ schematisch dargestellt (S. 55, Abb. 11), so daß sich hier weitere Erörterungen erübrigen. Es sei nochmals zusammenfassend hervorgehoben, daß sich als wesentlichste Vorteile der Elektro-Ultrafiltration die folgenden ergeben. Die Entfernung der Elektrolyte wird wesentlich beschleunigt. Bei elektrolytarmen Lösungen tritt Kataphorese auf. Dadurch kommt es einmal zu einer raschen Entfernung der molekulardispers gelösten Nichtelektrolyte und zum andern zu einer Konzentrierung der kolloiden Lösung. Diese Möglichkeiten der Elektro-Ultrafiltration können sich je nach den gegebenen Umständen als sehr wesentliche Vorteile erweisen.

#### Buch-Literatur.

H. BECHHOLD: Die Kolloide in Biologie und Medizin, 5. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1929. — G. JANDER u. J. ZAKOWSKI: Membranfilter, Cella- und Ultrafeinfilter, Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1929. — H. KLEINMANN: Ultrafiltrieren. In G. KLEIN'S Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. 1, Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse, S. 99. Berlin: Julius Springer 1931. — Wo. OSTWALD: Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 7. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1930. — H. REINBOLDT: Dialyse und Ultrafiltration. In J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, Allgemeiner Teil, S. 487. Leipzig: Georg Thieme 1925. — R. ZSIGMONDY: Kolloidchemie, 5. Aufl. I. Allgemeiner Teil. Leipzig: Otto Spamer 1925.

<sup>1</sup> B. BRUKNER u. W. OVERBECK: Kolloid-Zeitschr., ZSIGMONDY-Festschrift, 1925, **36**, 192.

<sup>2</sup> G. WEGELIN: Kolloid-Zeitschr. 1916, **18**, 225.

<sup>3</sup> N. SCHÖNFELD: Elektrosmose und Elektrophorese II. Zeitschr. Elektrochem. 1933, **39**, 103.

<sup>4</sup> H. BECHHOLD u. A. ROSENBERG: Biochem. Zeitschr. 1925, **157**, 85; Zeitschr. Elektrochem. 1925, **31**, 496.

# Dialyse und Elektrodialyse.

Von

Professor DR. K. TÄUFEL-München.

Mit 11 Abbildungen.

## I. Allgemeines.

### 1. Dialyse.

Die von TH. GRAHAM<sup>1</sup> begründete Dialyse stellt ein analytisches Verfahren zur gruppenweisen Trennung gelöster Stoffe von verschiedenem Dispersitätsgrad dar<sup>2</sup>. Sie beruht auf der Diffusion<sup>3</sup>, d. h. jener Erscheinung, auf Grund deren Konzentrationsunterschiede zwischen zwei sich berührenden Flüssigkeiten selbsttätig ausgeglichen werden. Der hierzu notwendige Stofftransport wird durch „gerichtete“ Brownsche Molekularbewegung geleistet. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen im wesentlichen vom Dispersitätsgrad ab. Am schnellsten diffundieren die Elektrolyte (Iondispersoide), dann folgen die molekulardispers gelösten Stoffe (Molekulardispersoide) und schließlich die Kolloide. Wenn man der Salzsäure eine relative Diffusionsgeschwindigkeit von 1,00 zuordnet, dann erhält man für das iondispers gelöste Natriumchlorid eine solche von 0,43, für die molekulardispers gelöste Saccharose eine solche von 0,14 und für das kolloide Caramel eine solche von 0,01.

Die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit werden noch augenfälliger, wenn man zwischen Lösung und Lösungsmittel (Dispersionsmittel) eine geeignete Scheidewand einschaltet. Während die Ion- und Molekulardispersoide mit nahezu unveränderter Geschwindigkeit, als ob das Diaphragma nicht vorhanden wäre, durch dieses hindurch diffundieren, werden die bei freier, ungehemmter Diffusion sich nicht oder nur langsam voranbewegenden Stoffe praktisch vollständig zurückgehalten. Dieses unterschiedliche Verhalten „gelöster“ Stoffe gegenüber einer Pergamentmembran sah bekanntlich seinerzeit TH. GRAHAM als grundsätzlich an und gründete darauf eine Klassifizierung: Stoffe, die im gelösten Zustand diffundieren und dialysieren, gehören in die Gruppe der Krystalloide (Ion- und Molekulardispersoide), die nicht diffundierenden und nicht dialysierenden Stoffe aber in die Gruppe der Kolloide<sup>4</sup>. Das analytische Verfahren zur Trennung der beiden Stoffklassen nannte er Dialyse, die hierzu benutzten Apparate Dialysatoren. Man wird sie heranziehen, wenn es gilt, den kolloiden Teil einer Lösung im reinen Zustande zu gewinnen, wenn also der molekulardispers gelöste Stoff ohne Interesse ist. Kommt es aber auch auf diesen Anteil an, dann wird man

<sup>1</sup> TH. GRAHAM: Philos. Trans. Roy. Soc. London 1861, 151, 183; Ann. Chem. 1862, 121, 1.

<sup>2</sup> Grob disperse Systeme stehen außer Betrachtung.

<sup>3</sup> Unter Diffusion schlechthin ist hier die Hydrodiffusion zu verstehen.

<sup>4</sup> Auf Grund der vertieften Erkenntnis wissen wir heute, daß der Unterschied zwischen Krystalloiden und Kolloiden nicht prinzipiell ist, sondern daß hinsichtlich der Teilchengröße eine stetige Reihe von den Molekular-(Ion-)Dispersoiden zu den Kolloiden führt; somit müssen auch alle Möglichkeiten der Diffusion und Dialyse vorhanden sein.

zweckmäßiger zu einem andern ähnlichen Verfahren greifen, nämlich demjenigen der Ultrafiltration<sup>1</sup>. Hierbei wird der kolloide Teil von den Molekulardispersen durch Filtration mittels Filter entsprechend geringer Porenweite abgetrennt (Ultrafilter, Porendurchmesser kleiner als  $0,1\mu$ ).

Das Prinzip eines Dialysators ist sehr einfach. Die zu dialysierende Flüssigkeit befindet sich z. B. in einer Glasflasche, deren abgesprengter Boden durch eine dicht aufgebundene Membran ersetzt ist. Die Anordnung taucht in ein größeres Gefäß mit Wasser ein. Die Molekular- bzw. Iondispersoide diffundieren bis zum Konzentrationsausgleich zwischen Innen- und Außenflüssigkeit durch die Membran hindurch, die kolloiden Anteile dagegen bleiben in der Innenflüssigkeit<sup>2</sup> zurück. Erneuert man das umgebende Lösungsmittel, so wiederholt sich die Dialyse, und der Vorgang kann praktisch bis zur Erschöpfung der kolloiden Lösung an echt gelösten Anteilen — meist sind es Elektrolyte — getrieben werden<sup>3</sup>. Dialysiert man zuerst mit Leitungswasser, so ist es angezeigt, am Ende destilliertes Wasser zu nehmen. Die Erneuerung des Außenwassers erfolgt zweckmäßig durch kontinuierlichen Zu- und Abfluß.

Der Verlauf der Dialyse sowie die Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit eines Dialysators hängen von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, deren Kenntnis Voraussetzung für ein erfolgreiches Arbeiten ist. Mit der theoretischen Deutung der experimentellen Beobachtungen, insbesondere auch der auftretenden Membran-Potentiale, die nach K. SÖLLNER<sup>4</sup> auf die ungleichmäßige Beschaffenheit der Membran zurückzuführen sind, hat sich in letzter Zeit vor allem E. MANEGOLD<sup>5</sup> mit seinen Mitarbeitern beschäftigt. Nachstehend sind die praktisch wichtigsten Gesichtspunkte kurz abgehandelt.

a) Die Beschaffenheit der Lösung (Teilchengröße der dispersen Phase) ist für die Geschwindigkeit sowie für das Ergebnis der Dialyse von grundlegender Bedeutung. Kolloide Lösungen können kurze Zeit nach ihrer Herstellung membrandurchgängig werden; dies tritt z. B. bei frisch bereiteter Kieselsäure ein. Ursache für diese Eigentümlichkeit sind die bei kolloiden Lösungen mitunter erfolgenden Änderungen des Dispersitätsgrades. Eine weitere praktisch zu beachtende Erscheinung besteht darin, daß bei weitgehender Entfernung der Molekular- oder Iondispersoide eine radikale Zustandsänderung der kolloiden Lösung (Koagulation) eintreten kann. Schließlich ist in diesem Zusammenhang, wie das nachstehende Beispiel zeigt, noch die durch Dialyse unter bestimmten Umständen hervorgerufene chemische Zersetzung von molekulardispers gelösten Stoffen bei gleichzeitiger Bildung einer kolloiden Phase zu erwähnen. Molekulardispers verteilte Elektrolyte, die eine Hydrolyse erleiden (z. B. Ferrichlorid), können den dialysierbaren Bestandteil (Chlorion) durch die Membran nach außen abgeben, während die zurückbleibende, hydrolysierte Komponente (Ferrihydroxyd), da sie nicht oder nur wenig molekulardispers löslich ist, als kolloide Phase auftritt (Herstellung dialysierter Ferrihydroxydlösung).

b) Über den Einfluß der Art sowie der Dicke der tierischen, pflanzlichen oder künstlichen Dialysiermembran wird im folgenden Abschnitt näher berichtet. Es leuchtet ein, daß eine Vergrößerung der dialysierenden Oberfläche die Dialysiergeschwindigkeit steigert. Man muß daher

<sup>1</sup> Auf die Dialyse ergänzende präparative Methode der Ultrafiltration ist im Abschnitt „Ultrafiltration“ (S. 29) näher eingegangen.

<sup>2</sup> Es ist zu beachten, daß gewisse molekulardispers gelöste Stoffe adsorptiv von der Membran zurückgehalten werden können, wodurch unter Umständen eine kolloide Beschaffenheit vorgetäuscht würde.

<sup>3</sup> Die letzten Anteile von Elektrolyten sind häufig kaum zu entfernen (Adsorptionserscheinungen!).

<sup>4</sup> K. SÖLLNER: Zeitschr. Elektrochem. 1930, **36**, 36.

<sup>5</sup> E. MANEGOLD: Kolloid-Zeitschr. 1931, **56**, 7; daselbst Angabe der früheren Arbeiten.

bestrebt sein, der Membran eine möglichst große Oberfläche zu geben. Um dies zu erreichen, wendet man an Stelle der flachen Membranen vielfach Schläuche, Beutel, Hülsen, Faltenfilter, allseitig umspannte Trommeln und Zylinder, mehrere Dialysierzellen hintereinander usw. an. Aber auch die Oberfläche der zu dialysierenden Flüssigkeit muß aus der gleichen Ursache tunlichst groß gehalten werden; dies ist z. B. bei dem später beschriebenen Sterndialysator nach R. ZSIGMONDY und R. HEYER der Fall.

c) Je größer das Konzentrationsgefälle zwischen Innen- und Außenflüssigkeit ist, um so rascher verläuft die Dialyse. Dieses Ziel sucht man dadurch zu verwirklichen, daß man entweder die Menge der Außenflüssigkeit relativ groß wählt und gleichzeitig rührt oder durch strömendes Wasser einen raschen Ersatz herbeiführt. Um aber auch im Innern der Membrankammer die günstigsten Bedingungen zu schaffen, sorgt man durch Schütteln oder Rühren für gleichmäßige Durchmischung. Eine besondere Art der Herstellung großer Konzentrationsunterschiede mit einer gegebenen Flüssigkeitsmenge liegt der später besprochenen Gleitdialyse nach H. THOMS zugrunde.

d) Was den Einfluß der Temperatur auf die Dialyse anlangt, so gilt z. B. für eine Kollodiummembran, daß sich die Durchgangsgeschwindigkeit bei der Erhöhung der Temperatur von 20° auf 30° etwa verdoppelt; jede Membran aber zeigt ihr eigenes, charakteristisches Verhalten. Sehr wesentlich für die Dialysiergeschwindigkeit ist die Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenflüssigkeit. MARKS NEIDLE<sup>1</sup> konnte durch Erwärmen der zu dialysierenden Flüssigkeit auf 70—90° die Dialysierdauer auf etwa  $\frac{1}{9}$  des ursprünglichen Wertes herabsetzen.

Die durch eine Kollodiummembran hindurchgehende Flüssigkeitsmenge ist dem treibenden Druck proportional. Dialysieren unter Druck bedeutet daher eine Beschleunigung der Dialyse. Man hat bei einer solchen Apparatur allerdings das Prinzip der Dialyse zugunsten desjenigen der Ultrafiltration bereits aufgegeben.

e) Über die Wirkung eines elektrischen Potentialgefälles auf die Dialyse wird im folgenden Abschnitt gesondert berichtet.

## 2. Elektrodialyse.

In neuerer Zeit hat sich der gewissermaßen selbsttätig verlaufenden Dialyse die sog. Elektrodialyse<sup>2</sup> an die Seite gestellt. Hierbei handelt es sich um eine Dialyse, bei der der Stofftransport (membrandurchgängige Elektrolyte [Ionen]) durch Anlegung eines Potentialgefälles beschleunigt wird, während die kolloiden Bestandteile davon unbeeinflußt von der Membran zurückgehalten werden. Die Elektrodialyse, die als eine sich durch geeignete Membranen hindurch abspielende Elektrolyse bezeichnet werden kann, ist von einer Flüssigkeitsbewegung — meist in der Richtung von der Anode zur Kathode — begleitet, der sog. Elektro-Osmose<sup>3</sup>. Nach E. HEYMANN<sup>4</sup> erfolgt die Abwanderung der Iondispersoide bei der Elektrodialyse je nach den Versuchsbedingungen mindestens 40 mal rascher als bei der gewöhnlichen Dialyse.

<sup>1</sup> MARKS NEIDLE: Journ. Americ. Chem. Soc. 1916, **38**, 1270; C. 1917, I, 472.

<sup>2</sup> Die erste Experimentaluntersuchung auf diesem Gebiete verdankt man H. W. MORSE u. G. W. PIERCE: Zeitschr. physikal. Chem. 1903, **45**, 589. Der Ausdruck „Elektrodialyse“ wurde im Jahre 1901 von A. KOLLREPP u. A. WOHL im D.R.P. 136 670 gebraucht und von J. TRIBOT u. H. CHRÉTIEN (Compt. rend. Paris 1905, **140**, 144; C. 1905, I, 662) in die wissenschaftliche Literatur eingeführt.

<sup>3</sup> Die Erscheinungen der Elektrophorese, d. h. der Überführung suspendierter oder kolloider Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, spielen hier eine unwesentliche Rolle.

<sup>4</sup> E. HEYMANN: Zeitschr. physikal. Chem. 1925, **118**, 65.

Die elektrodialytische Apparatur ist derjenigen der Dialyse sehr ähnlich. Die zu dialysierende Flüssigkeit befindet sich in einem Behältnis, das durch zwei einander gegenüberstehende Membranen abgeschlossen ist. In einer Entfernung von etwa 0,5 cm sind von außen die beiden Elektroden angebracht, die mit Gleichstrom höherer Spannung gespeist werden. Die ganze Anordnung taucht in reines Wasser. Unter der Wirkung des Stromes werden die Elektrolyte durch die Membrankammer hindurch überführt und durch das Spülwasser entfernt.

Hinsichtlich des Verlaufes und der Wirkungsweise der insbesondere von CH. DHÉRÉ und von WO. PAULI im Laboratorium sowie von Graf BOTHO SCHWERIN und Mitarbeitern in der Praxis eingeführten Elektrodialyse sei folgendes erwähnt.

a) Die Beschleunigung durch Elektrodialyse erstreckt sich, wie ohne weiteres verständlich, nur auf die Elektrolyte. Die Entfernung der sonstigen Molekulardispersoide vollzieht sich im wesentlichen unbeeinflusst in der Größenordnung der Geschwindigkeit wie bei der gewöhnlichen Dialyse.

b) Eine eigentümliche Erscheinung ist die bei der Elektrodialyse auftretende Änderung der Reaktion der Flüssigkeit in der Innenkammer. Als Ursache hierfür hat man einmal den sich je nach der Membranoladung ergebenden elektroosmotischen Wassertransport erkannt, wodurch die Produkte der Elektrolyse teilweise wieder in die Innenkammer zurückgeführt werden können. Zum andern wirken sich in der Reaktionsänderung die von H. BETHE und TH. TOROPOFF<sup>1</sup> beobachteten Störungen beim Stromdurchgang durch Membranen aus<sup>2</sup>. Um diese Mängel hintanzuhalten, die sich z. B. in einem Ausflocken eines Eiweißsoles sehr nachteilig bemerkbar machen können, dialysiert WO. PAULI<sup>3</sup> unter Anwendung von zwei sich gleichsinnig aufladenden Membranen nur mit einer sehr geringen Stromstärke (Stromdichte 0,3 bis 0,8 Milliamp./qcm). Allerdings muß er bei diesen Versuchsbedingungen auf den Hauptvorteil der Elektrodialyse, nämlich die Beschleunigung der Elektrolytentfernung, zum guten Teil verzichten. Von W. S. RUPPEL<sup>4</sup> und Mitarbeitern sowie von H. FREUNDLICH und J. FARMER LOEB<sup>5</sup> wird gezeigt, daß die Verwendung von zwei verschiedenen Membranen, einer positiv geladenen an der Anodenseite und einer negativ geladenen an der Kathodenseite, zweckmäßig ist, weil dadurch der Ionendurchgang nicht oder zumindest wenig behindert wird. L. REINER<sup>6</sup> aber will der Ladung der Membranen für das Endergebnis nur eine untergeordnete Bedeutung zuerkennen. Dem jetzigen Stand der Erkenntnis entsprechend dürfte die Sachlage nach G. LASCH und J. REITSTÖTTER<sup>7</sup> die folgende sein. Kolloide Lösungen mit geringem Elektrolytgehalt erleiden bei Anwendung schwacher Ströme auch bei gleichsinnig geladenen Membranen nur geringe Reaktionsänderungen. Arbeitet man aber mit elektrolytreichen Lösungen und will man die Elektrolyte durch stärkere Ströme rasch herausdialysieren, dann treten bei gleichartig geladenen Diaphragmen sehr beachtliche Reaktionsänderungen auf, die man durch Anwendung der günstigen Membrankombination, an der Anodenseite positiv geladene, an der Kathodenseite negativ geladene Scheidewand, wesentlich zurückdrängen kann.

<sup>1</sup> H. BETHE u. TH. TOROPOFF: Zeitschr. physikal. Chem. 1914, 88, 686; 1915, 89, 597.

<sup>2</sup> Der mit zunehmender Entfernung der Elektrolyte hervortretende Eigencharakter der Kolloide, wodurch ebenfalls Änderungen der Reaktion hervorgerufen werden können, ist nicht als Störung aufzufassen.

<sup>3</sup> WO. PAULI: Kolloid-Zeitschr. 1922, 31, 252.

<sup>4</sup> W. S. RUPPEL: Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges. 1920, 30, 314.

<sup>5</sup> H. FREUNDLICH u. J. FARMER LOEB: Biochem. Zeitschr. 1924, 150, 522.

<sup>6</sup> L. REINER: Kolloid-Zeitschr. 1926, 40, 123.

<sup>7</sup> G. LASCH u. J. REITSTÖTTER: Biochem. Zeitschr. 1927, 190, 84; 1928, 199, 216; vgl. auch N. SCHÖNFELD: Elektroosmose und Elektrophorese II. Zeitschr. Elektrochem. 1933, 39, 103.

c) Durch Röhren in der Mittelkammer und in den Außenkammern sowie durch raschen Ersatz des Wassers kann die Leistung eines Elektrodialysators erheblich gesteigert werden.

Das Anwendungsgebiet der Dialyse und Elektrodialyse ist vielseitig und groß. Sie bieten die Möglichkeit, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob ein Stoff in echter oder in kolloider Lösung vorliegt. Darüber hinaus sind auf diesem Prinzip bekanntlich die Methoden zur Trennung der molekular-(ion-) dispers gelösten von den kolloiden Bestandteilen gegründet. Dies ist ganz allgemein bei der Untersuchung von Naturstoffen, wo solche mehrteilige Systeme meist vorliegen, außerordentlich wertvoll; es sei hingewiesen auf die Reinigung von Sera, von Eiweiß und seinen Abbauprodukten, von Fermenten, von Kohlenhydraten (Stärke) usw., auf die Gewinnung elektroosmotisch-elektrodialytisch gereinigten Wassers, auf die von E. WASER<sup>1</sup> dialytisch durchgeführte Untersuchung und Fraktionierung der Fleischbrühe, auf die von F. W. SIEBER und H. DIETMANN<sup>2</sup> vorgeschlagene Bestimmung der wasserlöslichen Mineralstoffe in Nahrungsmitteln, auf die Alkalibestimmung in Organen nach C. O. OLDFELDT<sup>3</sup>. Weiterhin erschließt die Dialyse in gewissen Fällen eine Möglichkeit zur Darstellung sonst nur schwer krystallisiert zu erhaltender Stoffe (z. B. Eiweiß) im krystallisierten Zustand. Schließlich muß in diesem Zusammenhange auch die Gewinnung reiner kolloider Lösungen auf dem Wege der Dialyse erwähnt werden. Wie aus dieser kurzen Aufzählung hervorgeht, muß somit der Lebensmittelchemiker, dessen Arbeitsgebiet in ausgesprochener Weise molekulardispers-kolloide Systeme umfaßt, in mannigfacher Hinsicht an der Dialyse und Elektrodialyse Interesse nehmen.

## II. Diaphragmen für die Dialyse.

Voranstehend wurde schon betont, daß die Dialyse in grundlegender Weise von der Membran abhängt, deren Beschaffenheit die Dialysiergeschwindigkeit und den Dialysiereffekt innerhalb weiter Grenzen verändern kann. Dies berechtigt dazu, Art und Verhalten der wichtigsten Diaphragmen kurz zu besprechen, um damit eine Grundlage für die Auswahl bei praktischen Fällen zu gewinnen.

Im Laufe der Zeit ist eine ganze Reihe von tierischen, pflanzlichen und künstlichen Membranen vorgeschlagen worden: Schweinsblase, Fischblase, Membran des Hühnereies, Blinddarm des Schafes, Speiseröhre, Amnionhäute<sup>4</sup>, Goldschlägerhäutchen, Cellulose (Cellophan, Cellit), Schilfhäutchen<sup>5</sup> (aus Phragmites communis), Häutchen aus Seealgen<sup>6</sup>, Membranen und Schläuche aus Pergamentpapier, Kollodium, Seide (letztere mit Lecithin, Cholesterin oder Chromgelatine<sup>7</sup> getränkt). Hier müssen auch die von R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN<sup>8</sup> entwickelten Membranfilter sowie die auf Vorschlag von R. ZSIGMONDY von E. KRATZ<sup>9</sup> ausgearbeiteten Cellafilter erwähnt werden.

<sup>1</sup> E. WASER: Z. 1920, 40, 289.

<sup>2</sup> F. W. SIEBER u. H. DIETMANN: Z. 1931, 62, 266.

<sup>3</sup> C. O. OLDFELDT: Biochem. Zeitschr. 1932, 251, 235.

<sup>4</sup> Amnionhäute lassen Eiweiß durchtreten; durch geeignete Behandlung, z. B. Erhitzen in siedendem Wasser während einer Minute, verlieren sie diese Eigenschaft, behalten aber ihr sonstiges dialytisches Verhalten.

<sup>5</sup> Herstellung siehe E. ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 3, S. 1, 176.

<sup>6</sup> Im Handel unter dem Namen „Algin“ oder „Norgine“; siehe Chem. Zentralbl. 1914, I, 587.

<sup>7</sup> Herstellung siehe Biochem. Zeitschr. 1924, 150, 525.

<sup>8</sup> R. ZSIGMONDY u. W. BACHMANN: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1918, 103, 119.

<sup>9</sup> E. KRATZ: Chem.-Ztg. 1931, 55, 257.

Grundsätzliches Erfordernis ist, daß das Diaphragma eine möglichst weitgehende und rasche Scheidung der Krystalloide von den Kolloiden ermöglicht. Eingehende Versuche über die Dialysiergeschwindigkeit hat seinerzeit A. ZOTT<sup>1</sup> angestellt, dessen Ergebnisse von S. L. BIGELOW und A. GEMBERLING<sup>2</sup> bestätigt werden. Für Molekulardispersoide ist darnach die Dialysiergeschwindigkeit am größten bei Goldschlägerhäutchen, am geringsten bei Pergamentpapier; dazwischen stehen die Membranen aus Kollodium. Man kann dies einfach feststellen. Hängt man zwei sackförmige, mit Fluoresceinlösung mittlerer Konzentration gefüllte Membranen, die eine aus Pergament, die andere aus Kollodium, in ein Gefäß mit Wasser, dann sinkt der Farbstoff nach kurzer Zeit aus der Kollodiummembran in schön gefärbten Schlieren zu Boden, während der Durchtritt beim Pergamentpapier erst viel später einsetzt. R. ZSIGMONDY und R. HEYER<sup>3</sup> ermittelten, daß Fischblase etwa dreimal wirksamer ist als Pergamentpapier. Kollodiummembranen, deren Verhalten je nach der Herstellung besonders stark verändert werden kann, sind im allgemeinen für Kolloide wesentlich durchlässiger als die anderen Diaphragmen.

Neben den bequem zu handhabenden Pergamentschläuchen<sup>4</sup> sowie den Diffusionshülsen<sup>5</sup> werden insbesondere die künstlich hergestellten Membranen und Säckchen aus Kollodium benutzt, deren Gebrauch G. MALFITANO<sup>6</sup> vorgeschlagen hat.

Die Anfertigung solcher Kollodiummembranen setzt Erfahrung voraus. Zur Gewinnung einwandfrei arbeitender Diaphragmen ist eine ganze Reihe von Vorschriften angegeben worden. Durch Wechsel in der Art der Kollodiumlösung (Konzentration, Menge des Alkohols, des Äthers) und der Verdunstung der Lösungsmittel sowie durch Veränderung der Dicke und der Härtung kann die Beschaffenheit der Membran beeinflußt werden. Man hat es in der Hand, die Durchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit innerhalb weiter Grenzen abzustufen.

Zur Herstellung von Kollodiummembranen geht man nach S. L. BIGELOW und A. GEMBERLING<sup>7</sup> etwa folgendermaßen vor. Man löst 3 g Kollodiumwolle in einem Gemisch von 75 ccm Äther und 25 ccm Alkohol, gießt die Lösung auf eine ebene, polierte Glasplatte oder auf eine blanke Quecksilberoberfläche und läßt verdunsten. Andere Verfahren werden z. B. von CH. J. FARMER<sup>8</sup> sowie von N. BJERRUM und E. MANEGOLD<sup>9</sup> angegeben.

Bei der Anfertigung von Kollodiumsäckchen verwendet man meist 2—5%ige Kollodiumlösungen. Man kann aber auch mit wesentlich stärkeren Lösungen arbeiten, wobei dichtere Membranen erhalten werden. Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man in ein Glasgefäß (z. B. ein Reagenzglas) eine ausreichende Menge der Lösung bringt, durch Herumfließenlassen unter dauerndem Drehen für gleichmäßige Verteilung sorgt und den Überschuß abgießt. Legt man dann das innen überzogene Glas in Wasser, eventuell in heißes Wasser<sup>10</sup>, so löst sich das Membransäckchen meist leicht ab. Die Gefahr

<sup>1</sup> A. ZOTT: Ann. Physik 1886 (2), 27, 229.

<sup>2</sup> S. L. BIGELOW u. A. GEMBERLING: Journ. Americ. Chem. Soc. 1907, 29, 1576; C. 1908, I, 322.

<sup>3</sup> R. ZSIGMONDY u. R. HEYER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1910, 68, 169.

<sup>4</sup> Zu beziehen z. B. von C. Desaga in Heidelberg, Dr. Grübler & Co. in Leipzig usw.

<sup>5</sup> Zu beziehen z. B. von C. Schleicher & Schüll in Düren: Diffusionshülsen Fabrik-Nr. 579.

<sup>6</sup> G. MALFITANO: Compt. rend. Paris 1904, 139, 1221; C. 1905, I, 321.

<sup>7</sup> S. L. BIGELOW u. A. GEMBERLING: Journ. Americ. Chem. Soc. 1907, 29, 1576; C. 1908, I, 322.

<sup>8</sup> CH. J. FARMER: Journ. Biol. Chem. 1917, 32, 447; C. 1921, II, 621.

<sup>9</sup> N. BJERRUM u. E. MANEGOLD: Kolloid-Zeitschr. 1927, 42, 97.

<sup>10</sup> R. S. LILLIE: Amer. Journ. Physiol. 1907, 20, 127; C. 1908, I, 1133. Dadurch wird gleichzeitig die Membran, ohne daß die Durchlässigkeit für Ionen beeinträchtigt wird, für Eiweißstoffe undurchgängig.

eines Zerreißen beim Ablösen des Säckchens von der Trägerform suchen N. MUSKIN und L. SIEGEL<sup>1</sup> dadurch zu vermeiden, daß sie das Reagenzglas mit einem schmalen Papierkragen versehen, diesen nach der Verfestigung der Kollodiumschicht an einigen Stellen ablösen und von da aus Wasser zwischen Glaswandung und Membran gießen.

Anstatt die Kollodiummembran im Innern eines Gefäßes zu erzeugen, kann man sie auch an der Außenwandung herstellen. Hierüber liegt eine ganze Reihe von Anweisungen vor<sup>2</sup>. Man taucht z. B. saubere Reagenzgläser, die zur besseren Ablösung der Membran am oberen Ende kugelig etwas erweitert sind, in die Kollodiumlösung ein. Nach dem Herausnehmen läßt man unter dauerndem Drehen an der Luft erhitzen, bis nur mehr der Geruch von Alkohol vorhanden ist. Dann taucht man wieder bis zur gleichen Höhe in die Kollodiumlösung, läßt erhitzen und wiederholt, wenn man engporige Membransäckchen erhalten will, die Operation noch ein- oder zweimal. Die mit der verfestigten Kollodiumschicht umhüllte Glasröhre wird dann in kaltes Wasser getaucht. Hierauf entfernt man mittels eines scharfen Messers (rißlose Schnittfläche) die Membran bis zum unteren Ende der kugeligen Erweiterung und streift dann das Säckchen durch Umfassen mit der ganzen Hand wie einen Handschuhfinger unter Drehen ab.

Um die Membran möglichst leicht vom Formkörper lösen zu können, taucht NOCARD einen abgerundeten Glasstab entsprechender Dicke zunächst in geschmolzenes Paraffin. Nachdem die haften gebliebene Paraffinschicht erstarrt ist, taucht man in Kollodiumlösung ein. Auf diese Weise erzeugt man die Membran. Durch Einhängen in heißes Wasser löst sie sich, da das Paraffin schmilzt, von selbst ab. H. CITRON<sup>3</sup> gibt folgendes Verfahren an. Er stellt zunächst einen Formkörper aus Gelatine her und überzieht denselben mit der Kollodiumhaut. Durch Verflüssigen in heißem Wasser läßt sich die Gelatine abgießen, und das Säckchen bleibt unverletzt zurück. Wieder eine andere Vorschrift wird von A. A. SCHMIDT<sup>4</sup> angegeben, der übrigens auch einen neuen Dialysator vorschlägt.

Die fertigen Kollodiumdiaphragmen, die beim vollständigen Austrocknen ihre Quellfähigkeit und damit ihre dialysierenden Eigenschaften verlieren würden, hebt man zweckmäßig unter Wasser auf, in das man zur Konservierung etwas Chloroform, Äther usw. gibt oder ein Stückchen metallisches Kupfer oder Silber einlegt. Beim Gebrauch spannt man das Säckchen über eine passend weite Glasröhre, die vorher zum Schutze der Membran mit einem schmalen Gummiring überzogen worden ist; an dieser Stelle wird dasselbe dann mittels eines Fadens festgebunden. Um eine Verletzung der Membran zu vermeiden, legt man zweckmäßig da, wo der Faden zu liegen kommt, einen Ring aus angefeuchtetem Pergamentpapier auf. Die Kollodiumsäckchen können, zur Dialyse fertig gemacht, im Autoklaven (bei 115°) sterilisiert werden. Zur Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit kann man sie von außen spiralförmig mit einem festen Faden umwickeln.

Um besonders feste Membranen zu erhalten, macht T. R. BRIGGS<sup>5</sup> den Vorschlag, die bei der Extraktion im Soxhletapparat benutzten Papierhüllen

<sup>1</sup> N. MUSKIN u. L. SIEGEL: Chem. Zentralbl. 1923, II, 1.

<sup>2</sup> A. COTTON u. H. MOUTON: Les Ultramicroscopes, S. 117. Paris 1906. — J. DUCLAUX: Journ. de Chim. physique 1909, 7, 405; C. 1909, II, 1518. — W. BILTZ u. A. VON VEGESACK: Zeitschr. physikal. Chem. 1909, 68, 357. — W. BROWN: Biochem. Journ. 1915, 9, 320, 591; C. 1916, II, 1102, 1174; Biochem. Journ. 1917, 11, 40; C. 1917, II, 210.

<sup>3</sup> H. CITRON: Zeitschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 1918, 27, I, 363; C. 1918, II, 553.

<sup>4</sup> A. A. SCHMIDT: Biochem. Zeitschr. 1930, 225, 216.

<sup>5</sup> T. R. BRIGGS: Journ. Physiol. Chem. 1915, 19, 377; C. 1915, II, 573. — Herstellungsvorschrift siehe W. OSTWALD: Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 6. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1926.

nach Anfeuchten mit warmem Wasser mit einem etwas Glycerin enthaltenden Kollodium zu überziehen. Durch diesen Zusatz können diese dann ohne Beeinträchtigung der Wasserdurchlässigkeit getrocknet werden. Die Durchgängigkeit für Molekulardispersoide — dies gilt auch für die Elektrodialyse — ist, was sehr vorteilhaft ist, größer als diejenige der Pergamenthülsen, aber kleiner als diejenige der Kollodiummembranen.

Es hat sich gezeigt, daß die Kollodiummembranen beim Lagern altern und undurchlässig werden, was übrigens auch bei tierischen Membranen eintritt. Erstere lassen außerdem ähnlich wie Fischblase eine merkliche Osmose der Außenflüssigkeit zu, was bei Pergamentpapier kaum in Erscheinung tritt.

Auch aus Cellit (12—15%ige Lösung von Celluloseacetat z. B. in Amylalkohol) kann man wie mit Kollodium Dialysiersäckchen herstellen<sup>1</sup>. Man verfestigt zweckmäßig mit kaltem Wasser oder mit Ammoniumsulfatlösung. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß beim Dialysieren von ätherischen, alkoholischen, petrolätherischen Lösungen usw. wegen der möglichen Angreifbarkeit sowie der Durchlässigkeit der Membran besondere Gesichtspunkte in den Vordergrund treten. Hier ist unter Umständen die Verwendung von entsprechend vorbereiteten Gummimembranen<sup>2</sup> oder von geeigneten Dialysiergefäßen aus Ton am Platze.

Bei der Auswahl der Membranen für die Elektrodialyse gelten ähnliche Gesichtspunkte, wie sie vorstehend besprochen sind. Hinzu kommt aber, daß auf die verschiedene elektrische Aufladung, die die Diaphragmen erfahren (Pergament läßt sich in neutraler Elektrolytlösung negativ auf, eine Membran aus einem mit chromhaltiger Gelatine getränkten Wollstoff oder aus einem mit Chinon gegerbten Leder positiv), entsprechend den früheren Ausführungen geachtet werden muß. Beim Dialysieren von elektrolytreichen Lösungen mit relativ starken Strömen wird man daher, um die früher erwähnten Reaktionsänderungen in der Innenkammer tunlichst hintanzuhalten, die günstigste Membrankombination auswählen müssen<sup>3</sup>; meist wird an der Anodenseite eine sich positiv, an der Kathodenseite eine sich negativ aufladende Membran verwendet werden.

Zur Prüfung der Dichtigkeit der Membran geht man folgendermaßen vor. Man füllt den Membranbeutel, -schlauch usw. mit Wasser und beobachtet, ob es austritt. Man kann aber auch eine Farbstofflösung von kolloider Beschaffenheit, z. B. von Kongorot, Nachtblau, Benzopurpurin, Heliotrop, Molybdänblau, einfüllen und in Wasser dialysieren. Ist die Membran undicht, dann wird im Außenwasser sofort oder in relativ kurzer Zeit eine Färbung auftreten, die bei unverletzter Membran ausbleibt.

Sind fehlerhafte Stellen, was bei den käuflichen Pergamentschläuchen nicht selten vorkommt, vorhanden, dann kann man sich mitunter durch Ausbessern helfen. Hierzu ist vor allem eine gleichteilige Mischung von Kollodium (DAB 6) und Schellack in alkoholischer Lösung geeignet; auch Eiweißlösungen können herangezogen werden.

### III. Die wichtigsten Dialysierapparate.

Die Ausgestaltung der Dialysierapparate ist seit TH. GRAHAM vielfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Die Verbesserungsvorschläge bezwecken

<sup>1</sup> E. BERTARELLI: Zeitschr. Bakterienk. 1915, 76, I, 463; C. 1915, II, 865.

<sup>2</sup> A. WROBLEWSKI: Chem.-Ztg. 1901, 25, 222.

<sup>3</sup> In vielen Fällen hat sich auf der Anodenseite die Kollodium-Hämoglobinmembran nach R. BRADFIELD u. H. ST. BRADFIELD (Journ. physic. Chem. 1929, 33, 1724; C. 1930, I, 1445) besonders bewährt.

in erster Linie eine Steigerung der Dialysiergeschwindigkeit. Man ist ferner bestrebt gewesen, die bei der oft langen Versuchsdauer eintretenden Verdunstungsverluste und die gleichzeitig infolge bakterieller Infektion drohenden Zersetzungsmöglichkeiten insbesondere der organischen Flüssigkeiten durch Konstruktion abgeschlossener, eventuell sterilisierbarer Apparate hintanzuhalten. Auch die Herabsetzung des Wasserverbrauches sowie der Ausbau von Dialysiergeräten für kleine Flüssigkeitsmengen sind vielfach das Ziel von Neuerungen gewesen. Die Auswahl eines Dialysators für einen bestimmten Zweck muß unter Berücksichtigung der näheren Umstände jeweils von Fall zu Fall getroffen werden.

a) **Dialysator nach TH. GRAHAM.** Die historisch interessierenden Formen dieses Dialysators, die heute wegen ihrer beschränkten Leistungsfähigkeit weniger benutzt werden, sind sehr einfach. Ein zylindrischer Ring aus Glas oder Hartgummi (Abb. 1, *a*) oder ein unten offenes, glockenförmiges Glasgefäß (Abb. 1, *b*) werden mit einer angefeuchteten Membran überspannt, die man mittels eines Fadens fest bindet. Um die Befestigungsstelle dicht zu machen, gießt man bei trockener Membran rundherum mit etwas durch Benzolzusatz flüssig gemachtem Canadabalsam aus. Hierdurch wird sie mit der Glaswandung verklebt (48 Stunden warten!). Man füllt die so vorbereitete Apparatur mit der zu dialysierenden Flüssigkeit in dünner Schicht und läßt sie in einem größeren, mit Wasser gefüllten Gefäß schwimmen bzw. darin eintauchen. Zur Vergrößerung des Konzentrationsunterschiedes zwischen Innen- und Außenflüssigkeit wird letztere durch Wasserzufluß und -abfluß fortlaufend erneuert.

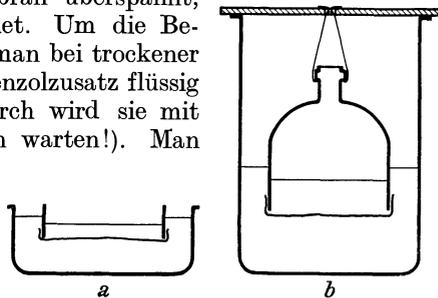


Abb. 1. Dialysatoren nach TH. GRAHAM.

b) **Behelfsmäßige Dialysatoren.** Eine ganze Reihe von Vorschlägen befaßt sich mit behelfsmäßigen Dialysatoren. Im einfachsten Falle kann man etwas eingeweichtes Pergamentpapier über die Ränder eines mit Wasser gefüllten Gefäßes auf die Wasseroberfläche legen und die zu dialysierende Flüssigkeit in die gebildete flache Mulde eingießen. Eine erhebliche Vergrößerung der dialysierenden Oberfläche erzielt F. MOHR durch die Benutzung von Faltenfiltern, die entweder aus Pergamentpapier oder aus einem mit Kollodium getränktem Filtrierpapier hergestellt werden (nicht scharf falten wegen Gefahr des Brechens). Das Filter hängt man entweder unmittelbar in ein mit Wasser gefülltes Becherglas entsprechender Größe ein, oder man legt es, um ein Durchbiegen zu vermeiden, nach Angaben von A. SCHNEIDER<sup>1</sup> in einen Trichter mit abgesprengtem Hals; der Zutritt des Wassers erfolgt von unten. Hier ist weiterhin der Faltdialysator nach A. ERLACH und Wo. PAULI<sup>2</sup> zu erwähnen; L. MOROCHOWETZ hat eine Anordnung<sup>3</sup> angegeben, bei der das Dialysierwasser durch mehrere hintereinander geschaltete hohe Trichter fließt (Zufluß von unten), in denen sich die zugedeckten Faltenfilter mit der Lösung befinden.

Weitere einfache Dialysiervorrichtungen, insbesondere auch für kleinere Flüssigkeitsmengen, kann man sich mit den Diffusionshülsen von der Firma C. Schleicher und Schüll zusammenstellen. Man wählt einen kleinen ERLLENMEYER-Kolben<sup>4</sup> aus, durch dessen Hals die trockene Diffusionshülse nur

<sup>1</sup> A. SCHNEIDER: Pharmaz. Zentralh. 1888, **29**, 144. — Wo. OSTWALD: Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 6. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1926.

<sup>2</sup> A. ERLACH u. Wo. PAULI: Kolloid-Zeitschr. 1924, **34**, 213.

<sup>3</sup> Zu beziehen von C. Desaga-Heidelberg, C. Gerhardt-Bonn usw.

<sup>4</sup> Wo. OSTWALD: Grundriß der Kolloidchemie, 7. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1923.

mit etwas Druck hineingeht, gibt in den Kolben vorher das reine Lösungsmittel und in die hernach mit einem Stopfen zu verschließende Hülse die zu dialysierende Flüssigkeit. Bei dieser Apparatur, bei der Verdunstung und Verstaubung fast

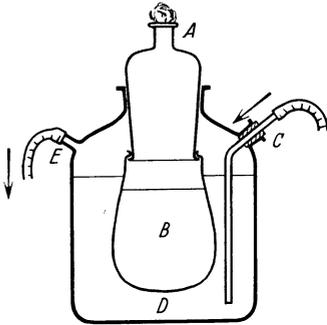


Abb. 2. Dialysator nach B. PROSKAUER.

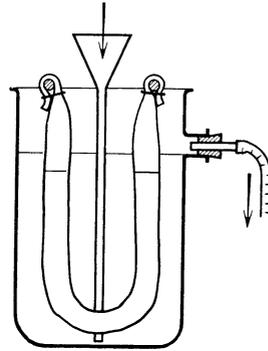


Abb. 3. Dialysator nach W. KÜHNE.

ausgeschlossen sind, kann ein Wechsel des Lösungsmittels nicht stattfinden. An Stelle der Dialysierhülse kann man auch bei ausreichend großer Widerstandsfähigkeit einen pompadourähnlich zusammengefalteten Membranbeutel mit Lösung füllen, zubinden und in das Lösungsmittel einhängen.

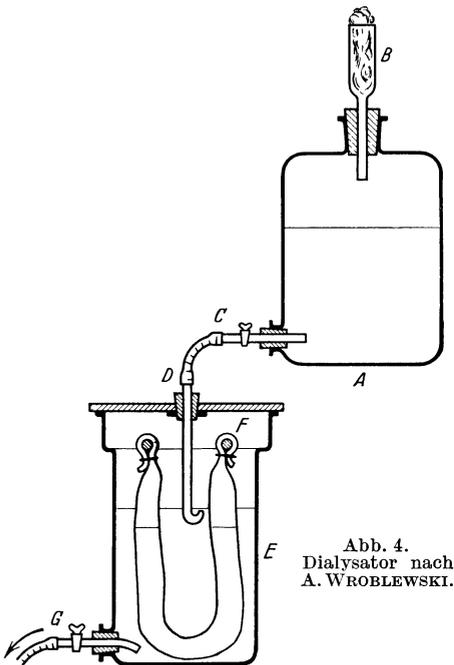
#### e) Dialysator nach B. PROSKAUER<sup>1</sup>.

Um ein mit einem Tubus versehenes Glasrohr A (Abb. 2), das in eine Glasflasche D eingepaßt ist, wird pompadourähnlich der Beutel B aus Pergamentpapier gebunden. Er enthält die Lösung. Bei C fließt das Wasser zu, bei E ab. Durch die relativ große dialysierende Oberfläche sowie die rasche Erneuerung des Wassers ist große Dialysiergeschwindigkeit gewährleistet. Die Möglichkeit des Sterilisierens des mit einem Wattestopfen verschließbaren Apparates verwirklicht eine Dialyse unter sterilen Bedingungen.

Eine ähnliche Apparatur zur Durchführung der Dialyse unter Luftabschluß und unter sterilen Verhältnissen ist auch von A. GUTBIER und E. SAUER<sup>2</sup> angegeben worden.

#### d) Dialysator nach W. KÜHNE.

Zur Vergrößerung der dialysierenden Oberfläche benutzt W. KÜHNE Dialysier-

Abb. 4.  
Dialysator nach  
A. WROBLEWSKI.

schläuche aus Pergamentpapier, in die man die der Dialyse zu unterwerfende Lösung einfüllt.

Der U-förmig in einen hohen Zylinder gehängte Schlauch (Abb. 3) wird durch Zubinden mit einem Faden oder durch Zusammenpressen mit einem Gummiring verschlossen. Durch ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr fließt

<sup>1</sup> Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N.

<sup>2</sup> A. GUTBIER u. E. SAUER: Kolloid-Zeitschr. 1919, 25, 153.

zur kontinuierlichen Erneuerung das Wasser zu und durch die seitliche Ansatzröhre ab<sup>1</sup>.

Um die Dialyse mit destilliertem Wasser unter Ausschluß der Gefahr einer Infektion ausführen zu können, hat A. WROBLEWSKI<sup>2</sup> die Apparatur nach W. KÜHNE<sup>3</sup> verändert. Aus einer hoch gestellten MARIOTTESchen Flasche *A* (Abb. 4) mit keimdichtem Verschuß *B* fließt das sterile Dialysierwasser über das mit Regulierhahn versehene Rohr *C* mit angesetztem Schlauch in ein unteres Glasröhrchen *D*, das luftdicht in den auf den Zylinder *E* aufgeschliffenen Deckel *F* eingesetzt ist. Im Zylinder hängt der gefüllte Dialysierschlauch. Der Abfluß wird durch den Hahn des Abflußrohres *G* geregelt<sup>4</sup>. Das mit dem herausdiffundierten echt gelösten Stoffe beladene

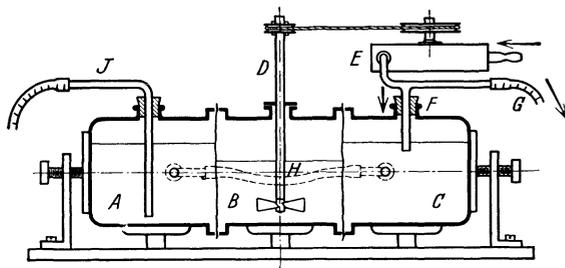


Abb. 5. Dialysator nach M. SIEGFRIED.

Wasser sinkt zu Boden und fließt ab. Dadurch kommt eine der Anordnung nach W. KÜHNE gegenüber etwas raschere Dialysierwirkung zustande.

e) Dialysator nach M. SIEGFRIED. Die geringe Widerstandsfähigkeit der Dialysierschläuche (Knicken und Undichtwerden) sowie die Unmöglichkeit einer fortwährenden Beobachtung der zu dialysierenden Flüssigkeit hat M. SIEGFRIED<sup>5</sup> zu einer veränderten Konstruktion geführt. Drei Glasgefäße (Abb. 5) *A*, *B* und *C*, deren beide äußere die Form eines Exsiccators besitzen, während das innere *B* nur ein Glasring ist, sind mittels der angeschmolzenen, geschliffenen Krempe unter Zwischen-spannung je einer Pergamentmembran und dichtender Gummiringe aufeinander befestigt (seitliche Preßschrauben). Der mittlere Raum *B* nimmt die zu dialysierende Lösung auf, die durch den mit der Wasserturbine *E* betriebenen Rührer *D* gerührt wird. Durch die Öffnung *F* wird das Turbinenwasser in den Raum *C* eingeleitet; der Überschuß fließt durch *G* ab. Der Raum *C* steht durch das Verbindungsrohr *H* mit dem Raum *A* in Verbindung. Das Dialysierwasser bewegt sich also von *C* nach *A* und fließt dann durch die Öffnung *I* ab. Soll am Schluß mit destilliertem Wasser dialysiert werden, dann leitet man dasselbe bei *F* ein und läßt das Turbinenwasser wegfließen.

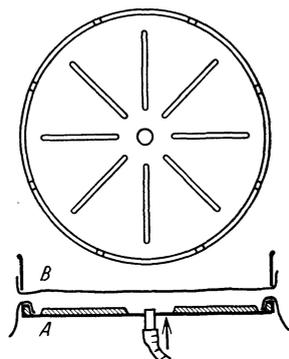


Abb. 6. Sterndialysator nach R. ZSIGMONDY und R. HEYER.

f) Sterndialysator nach R. ZSIGMONDY und R. HEYER<sup>6</sup>. Vergrößerung der dialysierenden Oberfläche sowohl hinsichtlich der Membran als auch hinsichtlich

<sup>1</sup> Die oft mangelhafte Beschaffenheit der käuflichen Pergamentschläuche macht die Prüfung auf Dichtheit in der schon beschriebenen Weise zur Pflicht.

<sup>2</sup> A. WROBLEWSKI: Zeitschr. angew. Chem. 1894, 7, 692.

<sup>3</sup> Die Dialysatoren nach W. KÜHNE sowie A. WROBLEWSKI werden geliefert von C. Desaga-Heidelberg.

<sup>4</sup> Wenn man die MARIOTTE-Flasche bei *B* mit einem Wasserverschluß versieht, kann der Zufluß des Wassers selbsttätig auf den Abfluß eingestellt werden.

<sup>5</sup> M. SIEGFRIED: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1898, 31, 1825. Die Apparatur wird geliefert von F. HUGERSHOFF-Leipzig.

<sup>6</sup> W. ZSIGMONDY u. R. HEYER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1910, 68, 169; Kolloid-Zeitschr. 1911, 8, 123.

der zu dialysierenden Flüssigkeit sowie Einhaltung des größtmöglichen Konzentrationsunterschiedes zwischen Außenwasser und Innenflüssigkeit bei gleichzeitiger relativ geringem Wasserverbrauch, das sind die Grundsätze, die bei der Konstruktion des Sterndialysators<sup>1</sup> begleitend gewesen sind.

Ein Hartgummiteller *A* (Abb. 6) von 20—40 cm Durchmesser besitzt in der Mitte die angedeutete Wasserzuführung. Acht schmale, 3—4 mm hohe radiale Wülste, die bis auf 1 cm an den aufgebogenen Tellerrand heranreichen, regeln die Verteilung des Wassers. Auf diesen Rand stellt man einen gleich dicken (4—5 mm) Hartgummiring *B* (etwa 4 cm hoch), der unten von der Dialysiermembran (Pergament, Fischblase, Kollodium) verschlossen ist.

Die erforderliche Kollodiummembran stellt man etwa folgendermaßen her. Man setzt den Hartgummiring auf eine glatte Glasplatte, gießt in die dadurch abgegrenzte Fläche eine ausreichende Menge von 4—10%igem Kollodium und sorgt für gleichmäßige Verteilung. Dann hebt man den Ring leicht an, wodurch etwas Kollodium nach außen fließt.

Schließlich bestreicht man den Ring von außen am unteren Ende mit Kollodium. Nach langsamem Trocknen gießt man etwas Wasser in den Ring, der sich dann meist leicht zusammen mit der Membran von der Glasplatte abheben läßt.

Zwischen Membran und Tellerboden entsteht ein 3—4 mm hoher Zwischenraum. Befindet sich nun im Ring die Lösung, deren niedrige Schichtdicke sehr günstig ist, so wird durch das in der Mitte des Tellers durch die Bohrung zugeführte und durch die radialen Wülste nach außen geleitete Wasser eine sehr rasche Erneuerung desselben und damit auch rasche Dialyse erreicht. Das verbrauchte Wasser — man braucht in 24 Stunden nur etwa 10 bis 20 l — fließt durch die in Abb. 6 angedeuteten Einkerbungen im Tellerrand ab. Da

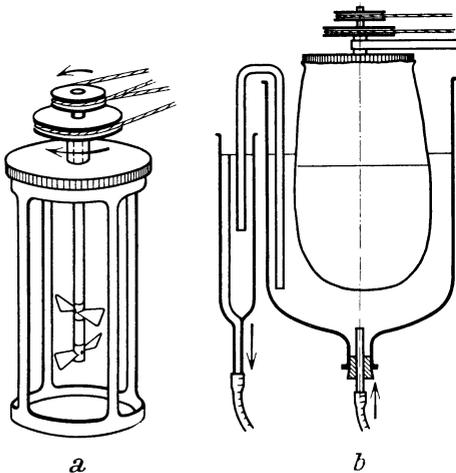


Abb. 7. Schnelldialysator nach A. GUTBIER, J. HUBER und W. SCHIEBER.

das gleichmäßige Abfließen durch Horizontalstellung des Tellers nur schwer zu erreichen ist, legt man zwischen Ring und Tellerrand Streifen von Filterpapier ein, die als Saugheber dienen.

g) Schnelldialysator nach A. GUTBIER, J. HUBER und W. SCHIEBER<sup>2</sup>. Zur Steigerung der Dialysiergeschwindigkeit wird die Membrankammer in der Außenflüssigkeit gedreht (Erhöhung des Konzentrationsgefälles), während die Innenflüssigkeit selbst durch einen Rührer zur Steigerung der Wirkung in der entgegengesetzten Richtung bewegt wird. Der Apparat ist in Abb. 7 schematisch dargestellt.

Das drehbare, mit Rührer versehene Glasgestell *a* wird z. B. mit Pergament umspannt; es enthält die zu dialysierende Flüssigkeit. Dann setzt man es in die mit Wasserzufluß (von unten) und -abfluß ausgestattete Glasglocke ein (Abb. 7, *b*). Durch eine in die Außenflüssigkeit eingelegte Heiz- oder Kühleisenschlange kann die Dialyse bei erhöhter oder bei erniedrigter Temperatur ausgeführt werden.

<sup>1</sup> Bezugsquelle: R. Mittelbach-Göttingen.

<sup>2</sup> A. GUTBIER, J. HUBER u. W. SCHIEBER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1922, 55, 1518; Chem.-Ztg. 1923, 47, 109. Die durch D.R.P. geschützte Apparatur ist zu beziehen durch Dr.-Ing. W. SCHIEBER-Bopfingen in Württ.

Eine verkleinerte Form dieses Dialysators wurde von A. GUTBIER und B. OTTENSTEIN<sup>1</sup> angegeben; später wurde der Schnelldialysator von A. GUTBIER und R. FAHR<sup>2</sup> verbessert. H. J. FUCHS<sup>3</sup> schlägt unter Anwendung des gleichen Prinzipes die Benutzung von Dialysierhülsen der Firma C. Schleicher und Schüll vor.

h) Gleitdialysatoren nach H. THOMS<sup>4</sup>. In etwas anderer Weise erreicht H. THOMS eine Steigerung der Dialysiergeschwindigkeit durch dauerndes Rotieren von zwei durch eine Membran getrennte Kammern, deren eine mit der zu dialysierenden Flüssigkeit, deren andere mit dem reinen Lösungsmittel beschickt ist. Hierdurch werden ein regelmäßiges Hinweggleiten beider Flüssigkeiten über die Membran und damit eine große Dialysiergeschwindigkeit erzielt. Die Konstruktion solcher Apparaturen entsprang dem praktischen Bedürfnis, haltbare Fruchtextakte herzustellen, die die Aromastoffe und Fermente unzersetzt enthalten, aber möglichst frei von Fruchtsäuren sind.

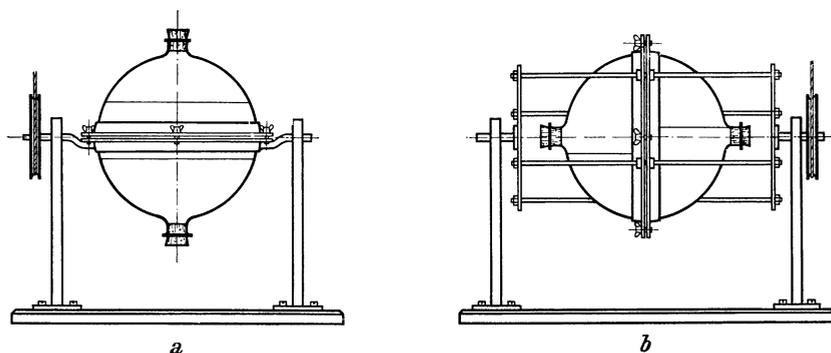


Abb. 8. Gleitdialysatoren nach H. THOMS.

In einfachster Form kann man einen solchen Dialysator herstellen durch Zusammenfügen zweier mit Schliff versehener, gleich großer, tubulierter Exsiccatorendeckel, zwischen denen die mit Gummiringen abgedichtete Dialysiermembran eingespannt ist. Durch Klemmschrauben werden die Deckel aufeinander gepreßt und in einen Rahmen eingesetzt, der seinerseits an einer rotierenden Achse befestigt werden kann. Beide Kammern dürfen, damit das notwendige Gleiten der Flüssigkeiten möglich ist, nur zur Hälfte gefüllt sein.

Bewegt man den Gleitdialysator in der Weise, daß die Membran (Abb. 8, a) quer zur Bewegungsrichtung steht, dann hat sie das Gewicht der Flüssigkeiten zu tragen, wird also beansprucht, und man kann nur mit kleineren Flüssigkeitsmengen arbeiten. Um diesen Mangel abzustellen, hat H. THOMS noch eine andere Konstruktion (Abb. 8, b) angegeben, bei der die Dialysiermembran senkrecht steht, wodurch die Gefäßwände die Belastung übernehmen.

Die Gleitdialyse bedeutet auf Grund eingehender Messungen bei Flüssigkeiten, die nicht zu reich an Molekulardispersionen sind, eine Steigerung der Dialysiergeschwindigkeit gegenüber der gewöhnlichen Dialyse um 170—250%. Schlammabsetzende Flüssigkeiten können, was sehr wichtig ist, die Membran durch die dauernde Bewegung nicht verstopfen.

<sup>1</sup> A. GUTBIER u. B. OTTENSTEIN: Biochem. Zeitschr. 1926, **169**, 427.

<sup>2</sup> A. GUTBIER u. R. FAHR: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1926, **157**, 345.

<sup>3</sup> H. J. FUCHS: Biochem. Zeitschr. 1929, **207**, 405.

<sup>4</sup> H. THOMS: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1917, **50**, 1235. Bezugsquelle: P. Altmann-Berlin SW.

i) **Dialysator nach A. GOLODETZ**<sup>1</sup>. Die Apparatur erstrebt die quantitative Erfassung nicht nur des kolloiden Anteiles, sondern auch der im Dialysat gelösten Stoffe<sup>2</sup>. Letzteres fließt aus dem Dialysierzylinder in einen Siedekolben und wird dort verdampft. Nach dem Kondensieren strömt das Destillat zum Dialysieren wieder in den Zylinder zurück. Im Prinzip gründet sich die Apparatur also auf die SOXHLETSche Extraktionsanordnung. Das Dialysiersäckchen ist mit der zu dialysierenden Flüssigkeit dort eingelegt, wo sich sonst die Extraktionshülse befindet. Die große dialysierende Oberfläche ermöglicht im Verein mit der raschen Erneuerung des reinen Dialysiermittels, das nach der Wiederverdichtung außerdem meist eine Temperatur von 40—50° besitzt, eine rasche Dialyse. Nach 5—7 Stunden erhält man meist 98—99% der gesamten dialysierbaren Substanz.

Schließlich sei noch erwähnt, daß von H. MANN<sup>3</sup> eine einfache, auf dem Prinzip von A. GOLODETZ beruhende Apparatur zur Dialyse im Vakuum bzw. in indifferenten Gasatmosphäre angegeben worden ist.

#### IV. Apparaturen für Elektrodialyse.

Unter Verzicht auf eine Aufzählung der insbesondere von Graf BOTHO SCHWERIN für die Zwecke der Praxis entwickelten Konstruktionen seien nur drei für Laboratoriumsversuche in Betracht kommende Apparaturen beschrieben.

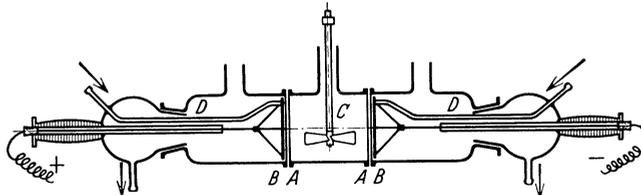


Abb. 9. Elektrodialysator nach Wo. PAULI.

Man hat zwei Haupttypen zu unterscheiden, solche mit vertikal gestellter Membran und solche mit sackförmiger Membran.

a) **Elektrodialysator nach Wo. PAULI**<sup>4</sup>. Es handelt sich, wie in Abb. 9 schematisch dargestellt, um einen liegenden Apparat mit zwei senkrecht gestellten Membranen A, denen die (Platin-) Elektroden B nahe gegenüberstehen. Der Dialysierinnenraum C ist mit einem Rührer ausgestattet. Das den beiden Außenkammern D zuzuleitende Wasser wird mittels der Röhren bis an die Membran herangeführt.

Auf dem Prinzip der Ultrafiltriergeräte nach BECHHOLD-KÖNIG<sup>5</sup> fußend, ist die Apparatur nach Wo. PAULI dadurch verändert worden, daß man als Scheidewände zwischen der Innen- und den beiden Außenkammern SCHOTTsche Glasfilterdiaphragmen einschmilzt, die als Träger für die anzuwendende Membran dienen und deren Haltbarkeit wesentlich steigern.

<sup>1</sup> A. GOLODETZ: Chem.-Ztg. 1913, **37**, 259. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu auch die Apparatur nach C. O. OLDFELDT: Biochem. Zeitschr. 1932, **251**, 235; ferner G. W. DANCKWORTH u. E. PFAU: Arch. Pharmaz. 1927, **265**, 65.

<sup>3</sup> H. MANN: Journ. Biol. Chem. 1920, **44**, 207; C. 1921, II, 533. — F.-V. VON HAHN: Kolloid-Zeitschr. 1922, **31**, 200.

<sup>4</sup> Wo. PAULI: Biochem. Zeitschr. 1924, **152**, 355. Hersteller: F. Köhler-Leipzig.

<sup>5</sup> H. BECHHOLD u. L. GUTLOHN: Zeitschr. angew. Chem. 1924, **37**, 494.

b) **Elektrodialysator nach L. REINER**<sup>1</sup>. In Abb. 10 ist der Apparat schematisch dargestellt.

Zwei ineinander gesteckte Kollodiumsäcke enthalten im Raum *A* die zu dialysierende Flüssigkeit sowie einen Rührer *R*. Im inneren Säckchen befindet sich die aus Platin bestehende Anode *P*; zwei Rohre sorgen für Wasserzufluß und -abfluß. Die Anordnung ist in das Becherglas *B* eingesenkt, das als Außenkammer dient und gleichfalls mit Wasserzufluß und -abfluß ausgestattet ist; hier befindet sich die aus Kupferdrahtnetz bestehende Kathode *K*. Die Wasserzufuhr in die beiden Elektrodenkammern ist regulierbar. Beim Dialysieren von Eiweißlösungen arbeitet man z. B. mit 110 Volt (Regulierwiderstand, Milliampereometer [bis 500 Milliampere]). Man beginnt bei etwa 50 Volt Spannung mit höchstens 400—500 Milliampere und beendet bei 110 Volt und 3—4 Milliampere. Bei einem Serum, 1 : 4 verdünnt, soll die Elektrodialyse in etwa drei Stunden vollzogen sein.

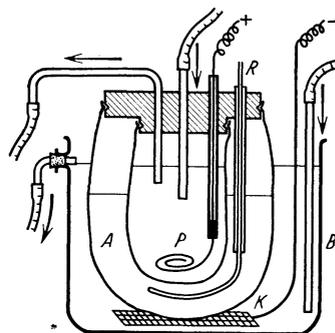


Abb. 10. Elektrodialysator nach L. REINER.

Auf dem Prinzip der Anordnung von L. REINER sind von A. TOTH<sup>2</sup> sowie von E. BAER<sup>3</sup> Apparate für mikropräparatives Arbeiten entwickelt worden. Neuartige Tauchelektroden für die Elektrodialyse geben J. LINDNER und N. FIGALA<sup>4</sup> an.

c) **Elektro-Ultrafiltration nach H. BECHHOLD**<sup>5</sup>. Die Verknüpfung der Elektrodialyse mit der Ultrafiltration bietet grundsätzliche Vorteile. Unter sonst gleichen Bedingungen erreicht dabei der Entsalzungseffekt bei einer kolloiden Lösung, der bei der gewöhnlichen Dialyse für Kochsalz den Relativwert gleich 1 besitzen soll, für die Elektrodialyse (Spannungsabfall 40 Volt/qcm) den Wert von 168, für Elektroultrafiltration (Spannungsabfall 40 Volt/qcm) den Wert von 182.

Das Verfahren, dessen Anordnung demjenigen der Elektrodialyse sehr ähnlich ist, unterscheidet sich davon insofern, als man in den beiden Außenkammern absaugt. Hierdurch wird die elektrische Überführung der Elektrolyte beschleunigt und ergänzt. In Abb. 11 ist eine solche Apparatur dargestellt.

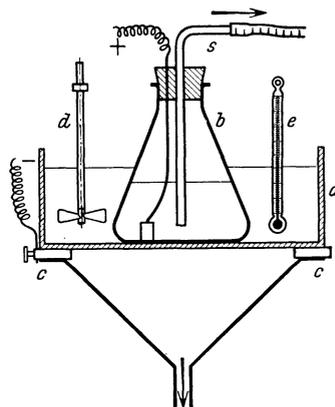


Abb. 11. Apparat zur Elektro-Ultrafiltration nach H. BECHHOLD.

Der Ultrafiltrertiegel *a* enthält die zu reinigende Lösung. Es wird sowohl nach unten als auch durch das eingehängte ballonförmige Ultrafilter *b* durch *s* nach oben gesaugt. Bei *c* ist die Kathode, in *b* die Anode angelegt. Ein Rührer *d* sorgt für Durchmischung; die Spannung wird der Temperatur entsprechend (Thermometer *e*) reguliert.

<sup>1</sup> L. REINER: Kolloid-Zeitschr. 1926, 40, 123.

<sup>2</sup> A. TOTH: Biochem. Zeitschr. 1927, 189, 270. Hersteller: F. Fischer und Röwer in Stützerbach i. Thür.

<sup>3</sup> E. BAER: Kolloid-Zeitschr. 1928, 46, 176.

<sup>4</sup> J. LINDNER u. N. FIGALA: Kolloid-Zeitschr. 1931, 55, 3.

<sup>5</sup> H. BECHHOLD u. A. ROSENBERG: Biochem. Zeitschr. 1925, 157, 85; Zeitschr. Elektrochem. 1925, 31, 496.

**Buch-Literatur.**

H. FREUNDLICH: Capillarchemie, 4. Aufl. Bd. 1. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1930.

Wo. OSTWALD: Grundriß der Kolloidchemie, 7. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1923.

P. H. PRAUSNITZ u. J. REITSTÖTTER: Elektrophorese, Elektrosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten. Dresden: Theodor Steinkopff 1931.

H. RHEINBOLDT: Dialyse und Ultrafiltration. In J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, Allgem. Teil, S. 465. Leipzig: Georg Thieme 1925.

H. THOMS: Methoden zur Trennung der dispersen Phase vom Lösungsmittel durch Zentrifugieren und durch Dialyse. In E. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Phys.-chem. Methoden, Teil B, H. 2, S. 351. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1922.

# Oberflächenspannung<sup>1</sup>, Adsorptionserscheinungen und Capillaranalyse.

Von

Professor **DR. K. TÄUFEL**-München.

Mit 2 Abbildungen.

## 1. Vorgänge an Grenzflächen.

Die Grenzflächen sich berührender Phasen stellen Gebiete dar, die sich durch charakteristische Eigenschaften von den anstoßenden Phasen unterscheiden. Besonders scharf tritt dieses unterschiedliche Verhalten hervor, wenn die Phasengrenzflächen, wie z. B. bei kolloiddispersen Systemen, eine außerordentlich beträchtliche Ausdehnung besitzen. Bei den 4 Phasenpaaren: gasförmig/flüssig, gasförmig/fest, flüssig/flüssig und flüssig/fest sind im Rahmen der hier durchzuführenden Betrachtungen vor allem die Oberflächen- oder Grenzflächen-spannung sowie die darauf beruhenden Erscheinungen der Capillarität und der Adsorption in der Grenzfläche ins Auge zu fassen; die analoge Behandlung des Phasenpaares fest/fest scheidet wegen der Starrheit der Grenzflächen dieses Systems aus.

**Oberflächenspannung.** Im Innern einer Flüssigkeit unterliegt jedes einzelne Teilchen der gleichen Beeinflussung von allen Seiten her (Binnendruck) und ist daher frei beweglich<sup>2</sup>. Die in der Oberfläche liegenden Moleküle aber erfahren wohl eine Anziehung aus dem Innern heraus, vom Gasraum her dagegen sind praktisch anziehende Kräfte nicht vorhanden. Der einseitig zur Geltung gelangende Binnendruck äußert sich in einer in der Flüssigkeitsoberfläche verlaufenden Kraft, die das Bestreben hat, möglichst viele Teilchen in das Innere zu ziehen, d. h. die Oberfläche soweit wie angängig zu verkleinern. Diese Kraft bezeichnet man als Oberflächen- oder Grenzflächenspannung ( $\sigma$ ).

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Beförderung eines Teilchens aus dem Innern an die Oberfläche einer Flüssigkeit, d. h. die Vergrößerung der Oberfläche, eine Arbeit<sup>3</sup> erfordert, die gegen die in der Oberfläche vorhandene freie Oberflächenenergie ( $E$ ) geleistet werden muß. Letztere ist als das Produkt aus Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) und Oberflächengröße ( $w$ ) definiert:

$$E = \sigma \cdot w. \quad (1)$$

Die Gleichung (1) bringt zum Ausdruck, daß sich in der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) die Natur des Stoffes, die Temperatur und die sonst Einfluß nehmenden Faktoren auswirken, daß also ( $\sigma$ ) im Zusammenhang mit den sog. molekularen

<sup>1</sup> Hierunter soll auch die Grenzflächenspannung allgemein verstanden werden.

<sup>2</sup> Ist ein Teilchen allen anziehenden Kräften entzogen, dann ist es verdampft.

<sup>3</sup> Die Oberflächenspannung des Wassers beträgt bei 20° rund 73 Dyn/cm; es sind also 73 Erg aufzuwenden, um eine Wasseroberfläche von 1 qcm auszubilden. Dies bedeutet, daß eine beliebig lange, 1 cm breite Wasserlamelle mit ihren zwei Oberflächen in senkrechter Stellung ein an der Breitseite aufgehängtes Gewicht von  $2 \cdot \frac{73}{981} = 0,149$  g zu tragen vermag.

Eigenschaften der Stoffe stehen muß. Man benutzt solche Beziehungen in der Regel von EÖTVÖS sowie bei der Bestimmung des „Parachor“ nach S. SUGDEN<sup>1</sup> zur Ermittlung des Molekulargewichtes sowie zur Aufklärung der Konstitution.

Nach einem bekannten thermodynamischen Gesetz strebt jede freie Energie einem Minimum zu. Im Falle der freien Oberflächenenergie wird dies bei einheitlichen Flüssigkeiten durch eine Oberflächenverkleinerung erreicht. Diese Überlegungen machen verständlich, daß eine der Erdanziehung entzogene Flüssigkeit (z. B. ein Öltropfen, in einem spezifisch gleich schweren Gemisch aus Wasser und Alkohol schwimmend) Kugelgestalt annimmt, da bei gegebenem Volumen unter allen möglichen Oberflächenformen die Kugeloberfläche die kleinste Ausdehnung hat. Dies erklärt auch, warum eine in einen Gasraum langsam aus einem Rohr ausströmende Flüssigkeit sich zu Tropfen formt, also zu einer infolge der Gravitation noch unvollkommenen Kugel.

Oberflächenspannung einiger bekannter Stoffe<sup>2</sup>.

Art des Stoffes	Versuchs-	Ober-
	temperatur ° C	flächen- spannung Dyn/cm
Wasser, gegen feuchte Luft . . .	20	72,8
Glycerin, gegen Luft . . . . .	18	64,7
Essigsäure . . . . .	20	23,5
Buttersäure . . . . .	16	25,0
Chloroform . . . . .	10	27,6
Äthyläther . . . . .	20	16,5
Äthylalkohol . . . . .	20	22,0
Quecksilber, gegen Wasserstoff .	20	465,0
Kupfer, gegen Kohlendioxyd . .	1080	etwa 1000
Natriumchlorid, gegen Luft . . .	801	114,0
Bariumchlorid, gegen Luft . . .	960	180,0
Kohlendioxyd, flüssig . . . . .	15,2	1,8

Die Oberflächenspannung ist unabhängig von der Größe und Gestalt der Grenzfläche; bei steigender Temperatur erfolgt durchwegs ein langsames Absinken. So nimmt die Oberflächenspannung bei Wasser für 1° um etwa 2‰ ab. Über die Größe dieser Kraft bei einigen Stoffen unterrichtet die nebenstehende Tabelle.

Dazu kann allgemein gesagt werden, daß ge-

schmolzene Metalle, geschmolzene Salze große Werte zeigen; auch Wasser und hydroxylreiche organische Flüssigkeiten besitzen noch relativ große Oberflächenspannung, während die andern Substanzen, vor allem die verflüssigten Gase, sich meist in erheblich niedrigerer Größenordnung bewegen. Man kann näherungsweise die Regel aussprechen, daß die Oberflächenspannung durchgehends groß ist, wenn man bei Zimmertemperatur bei einer Flüssigkeit noch weit von ihrem Siedepunkt entfernt ist und umgekehrt.

Was vorstehend für das Beispiel der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig ausgeführt wurde, gilt in entsprechender Weise auch für die Grenzfläche zwischen zwei nicht völlig miteinander mischbaren Flüssigkeiten. Die Werte der Grenzflächenspannung sind meist etwas kleiner als diejenigen beim Phasenpaar gasförmig/flüssig. So beträgt z. B. für Wasser/Benzol bei 19°  $\sigma = 34,4$ , für Wasser/Äthyläther bei 18°  $\sigma = 10,6$ . Es leuchtet ein, daß die Verteilung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten ineinander (Emulgierung<sup>3</sup>) infolge der notwendigen sehr erheblichen Grenzflächenvergrößerung einen beträchtlichen Arbeitsaufwand erfordert, der gemäß Gleichung (1) durch Herabsetzung der Spannung ( $\sigma$ ) verkleinert werden kann. In der Praxis wendet man deshalb sog. Emulgatoren<sup>4</sup> an.

<sup>1</sup> Vgl. A. STAPPEL: Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 849, 873.

<sup>2</sup> Hier ist, wenn nichts anders angegeben, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen ihren Dampf zu verstehen.

<sup>3</sup> E. HEYMANN: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1932, 29, 389.

<sup>4</sup> Ihre Rolle als Stabilisatoren steht hier zunächst nicht zur Betrachtung.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei jenen Systemen, bei denen die Grenzfläche fest auftritt. Ihre Starrheit unterbindet die leichte Beweglichkeit der Teilchen, wodurch auch die Möglichkeit der gewöhnlichen einfachen Messung der Oberflächenspannung entfällt. Aus diesem Grunde erübrigt es sich hier, die Frage der Benutzung der Grenzflächenspannung als analytischen Behelf bei den Phasenpaaren fest/flüssig und fest/gasförmig weiter zu erörtern. Dagegen ist späterhin bei den Erscheinungen der Adsorption darauf zurückzukommen. Daß aber auch bei Beteiligung fester Stoffe eine Grenzflächenspannung vorhanden ist, geht daraus hervor, daß sich z. B. feine Beschläge von Krystallen im Vakuum allmählich zu größeren Körpern vereinigen. Ursache hierfür ist die bei kleineren Teilchen infolge größerer Oberflächenenergie vorhandene etwas höhere Dampfspannung.

Analytisch wertvoll wird die Messung der Oberflächenspannung vor allem dadurch, daß ihre Werte durch andere Stoffe, oft schon bei spurenweiser Anwesenheit, stark verändert werden können. Wie schon erwähnt, strebt ein System immer danach, seine Oberfläche mit dem geringst möglichen Betrag an Energie aufzubauen. Ist nun bei einer reinen Flüssigkeit die einzige Möglichkeit hierfür die maximale Verkleinerung der Oberfläche, so wird bei einer Lösung noch ein zweiter Weg gangbar. Es werden hier in die Grenzschicht vornehmlich diejenigen Molekel entsendet, die die Grenzflächenspannung herabsetzen. Dadurch kann nicht allein schon bei geringer Konzentration des Zusatzstoffes eine erhebliche Änderung der Oberflächenspannung eintreten, sondern es muß sich, wie gleich zu erörtern ist, in der Zusammensetzung der Oberfläche und des Innern der Lösung ein Konzentrationsunterschied ausbilden. Auf Grund ihres Verhaltens bezeichnet man die Stoffe, die in Lösung die Oberflächenspannung stark beeinflussen, als capillaraktiv [z. B. die Lösung vieler organischer Stoffe (Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren usw.)], und im Gegensatz dazu die Stoffe geringer Wirkung als capillarinaktiv (z. B. die Lösung anorganischer Salze in Wasser, die Lösung vieler organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln). Ein in dem einen Lösungsmittel capillaraktiver Stoff kann in einem andern capillarinaktiv werden und umgekehrt.

Die bekanntesten Äußerungen der Oberflächen- oder Grenzflächenspannung sind die Erscheinungen der Capillarität und der Adsorption.

**Capillaritätserscheinungen.** Sie bestehen darin, daß Flüssigkeiten je nach ihrer Beschaffenheit in eingetauchten engen Röhren (Capillaren) entweder selbsttätig bis auf ein bestimmtes Niveau hochsteigen (bei benetzenden Flüssigkeiten) oder unter dem Flüssigkeitsspiegel zurückbleiben (bei nicht benetzenden Flüssigkeiten).

Wählt man für den Versuch z. B. das benetzende Wasser, so wird sich die ganze innere Oberfläche der eingetauchten Capillare mit einer dünnen Feuchtigkeitshaut überziehen. Dies bedeutet aber, daß dadurch eine im Verhältnis zur benetzenden Flüssigkeitsmenge sehr große an den Gasraum grenzende Oberfläche zustande kommt, die entsprechend den früheren Erörterungen auf ein Minimum verkleinert werden muß. Dies wird durch Hochsteigen des Wassers im Haarröhrchen erreicht. Die nach oben ziehenden Grenzflächenkräfte wirken solange, bis ihnen das Gewicht der gehobenen Flüssigkeitsmenge gleichkommt. Die Steighöhe ist ein Maß für die Größe der Oberflächenspannung und kann analytisch ausgewertet werden (s. Abschnitt 2).

**Adsorptionserscheinungen.** Ihr Zustandekommen wurde im vorangehenden schon erörtert. Bei Lösungen, wozu z. B. auch einheitliche Flüssigkeiten mit Molekeln verschiedenen Polymerisationsgrades zu rechnen sind, wird dem Bestreben zum Aufbau einer Oberfläche kleinster Energie dadurch entsprochen, daß vor allem die Teilchen kleinster Oberflächenenergie in die Grenzfläche

entsendet werden. Der dadurch ausgebildete Konzentrationsunterschied zwischen den oberflächlichen und den inneren Schichten ist im Gleichgewicht, wenn die freie Oberflächenenergie der bei der Änderung der Zusammensetzung zu leistenden osmotischen Arbeit ausgeglichen gegenübersteht. Die auf diese Weise herbeigeführte räumliche Veränderung des Gehaltes einer Lösung nennt man Adsorption oder kurz Sorption. Man spricht von positiver Adsorption, wenn die Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche erhöht, von negativer Adsorption, wenn sie erniedrigt wird.

Von W. GIBBS wurde, was auf Grund der voranstehenden Betrachtungen ohne weiteres verständlich ist, auf thermodynamischem Wege folgender Satz abgeleitet: Ein gelöster Stoff, der die Oberflächenspannung erniedrigt, wird in der Grenzschicht angereichert (positiv adsorbiert), ein Stoff, der die Oberflächenspannung erhöht, wird aus der Grenzfläche verdrängt (negativ adsorbiert).

Die auf die Kräfte der Oberflächenspannung zurückgehenden Adsorptionserscheinungen stellen Vorgänge dar, die einem reversiblen Gleichgewicht zustreben. Die adsorbierte Stoffmenge nimmt mit steigender Temperatur durchwegs ab, mit steigendem Druck zu, aber langsamer als dieser. Der Einfluß des Lösungsmittels ist im allgemeinen grundsätzlicher Art. Als empirische Regel kann gelten, daß Stoffe, die selbst gut adsorbiert werden, meist ein schlechtes Adsorptionsmedium darstellen. Über die gleichzeitige Adsorption verschiedener Stoffe ist wenig bekannt.

Bei heterogenen Systemen (z. B. fest/gasförmig, fest/flüssig) zeigte H. FREUNDLICH<sup>1</sup>, daß bei bestimmter Temperatur zwischen der adsorbierten Substanzmenge ( $a$ ) und der Konzentration ( $c$ ) der Lösung [bzw. dem Druck ( $p$ ) der beteiligten Gasphase] nach Einstellung des Gleichgewichtes die folgende, in der Adsorptionisotherme graphisch zum Ausdruck kommende mathematische Beziehung besteht. Man bezieht bei festen Adsorbentien, z. B. Kohle, bei denen es sehr schwierig ist, die Größe der Grenzfläche Kohle/Flüssigkeit zu bestimmen, meist auf 1 g Substanz. Die adsorbierte Stoffmenge ( $a$ ) ergibt sich dann als:

$$a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{oder} \quad a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}},$$

worin  $\alpha$  und  $\frac{1}{n}$  zwei für das betrachtete System charakteristische Konstanten sind. Diese Exponentialgleichungen zeigen, daß bei kleinerer Konzentration (bzw. kleinerem Druck) relativ mehr adsorbiert wird als bei höherer. Die Beziehungen gelten für einen weiten Konzentrationsbereich. Bei konzentrierteren Lösungen aber werden die Verhältnisse undurchsichtig, wohl vor allem auch wegen der gleichzeitig erfolgenden Adsorption des Lösungsmittels.

Es sei hinzugefügt, daß für die Adsorptionserscheinungen außer der Oberflächenspannung noch andere Ursachen in Betracht kommen. Nach Wo. OSTWALD wird man zu der Vorstellung geführt, daß jedes an einer Grenzfläche vorhandene Energiepotential, das sich durch Konzentrationsänderungen verkleinern läßt, zu Adsorptionen führen kann. Neben thermischen und elektrischen Einflüssen sind in diesem Zusammenhang besonders chemische Wechselwirkungen zwischen Adsorbendum und Adsorbens zu nennen, die bei den sog. irreversiblen, bei den selektiven sowie den gerichteten Adsorptionen wohl im Spiele sein dürften. Hierzu ist vor allem auch die sog. Austausch-

<sup>1</sup> Die schon erwähnte, von W. GIBBS auf thermodynamischem Wege abgeleitete Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentrationsänderung läßt sich auf die Adsorptionserscheinungen übertragen, wenn auch die bei den Phasenpaaren fest/flüssig und fest/gasförmig meist nicht oder nur unzulänglich bekannten Größen der Grenzflächen die Sachlage wenig durchsichtig machen.

adsorption zu rechnen, wie man sie bei Elektrolyten beobachtet. Einem gewissen „polaren“ Bau des Adsorbens entspricht die bevorzugende Adsorption des entsprechend geladenen Ions, an dessen Stelle ein anderer Bestandteil in die Lösung übergehen muß.

Von der bei Nichtelektrolyten auftretenden, mehr oder weniger unspezifischen apolaren Adsorption führt eine stetige Reihe über den noch losen Anlagerungskomplex der polaren Adsorption zur valenzchemischen Bindung. Nähere Ausführungen über die präparative und analytische Anwendung der Adsorptionerscheinungen sind in Abschnitt 3 gemacht.

**Capillaranalyse.** Die von F. SCHÖNBEIN<sup>1</sup> angeregte und von seinem Schüler F. GOPPELSROEDER<sup>2</sup> ausgearbeitete Capillaranalyse gründet sich auf die systematische Ausnutzung der Erscheinungen der Capillarität und der Adsorption. Durch ihr Zusammenwirken können in einem System Konzentrationsveränderungen erfolgen, die unter Umständen zu einer analytisch auswertbaren räumlichen Verschiebung der Komponenten führen. Die Capillaranalyse erblickt ihr Hauptziel einmal in der Schaffung der hierfür optimalen Bedingungen, zum andern in der rationellen Auswertung der dabei gewonnenen Versuchsergebnisse. Hierüber wird im Abschnitt 4 berichtet.

## 2. Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung.

Es gibt eine relativ große Anzahl von Arbeitsverfahren zur Ermittlung der Grenzflächenspannung bei den praktisch vor allem wichtigen Phasenpaaren flüssig/gasförmig und flüssig/flüssig. Die Einteilung führt zu zwei Hauptgruppen<sup>3</sup>, nämlich:

a) den statischen Methoden: Messung der Oberflächenkrümmung, der Steighöhe einer Flüssigkeit in einer Capillare, Methode des Blasendruckes, des Filmabreißens;

b) den dynamischen Methoden: Methoden der schwingenden Strahlen, der schwingenden Tropfen, der Oberflächenwellen (Phasenpaar flüssig/gasförmig), Bestimmung der Zahl oder des Gewichtes fallender Tropfen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Verfahren unter Benutzung der dafür entwickelten Apparate jedes für sich zwar mehr oder weniger gut reproduzierbare Ergebnisse liefern, daß aber die Werte untereinander vielfach zu Abweichungen führen, welche die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler überschreiten. Von anderen Umständen abgesehen, ist die wichtigste Ursache hierfür, daß die Größe der Oberflächenspannung vom Bewegungszustand der Oberfläche abhängt. Das Auftreten von Unterschieden zwischen den Ergebnissen nach einer dynamischen Methode, bei der die immer wieder neu ausgebildete Oberfläche den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht zu haben braucht, und denen nach einer statischen Methode mit vollendeter Oberflächenausbildung nimmt unter diesen Umständen nicht wunder. Gerade die Beobachtung solcher Differenzen bei kolloiden Lösungen mit ihrer vielfach wesentlich unterschiedlichen Zusammensetzung der inneren und der oberflächlichen Schichten ist Stütze für diese Anschauung.

Für die Zwecke der Analyse sowie der Praxis kommen aus den Gruppen der vorerwähnten Verfahren vor allem die nachstehend behandelten 3 Methoden in Betracht.

<sup>1</sup> F. SCHÖNBEIN: Zeitschr. analyt. Chem. 1862, 1, 212.

<sup>2</sup> F. GOPPELSROEDER: Capillaranalyse. Dresden: Theodor Steinkopff 1910.

<sup>3</sup> Vgl. H. FREUNDLICH: Capillarchemie, 4. Aufl. Bd. 1. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930.

### a) Capillarimetrie (Steighöhe-Verfahren).

Diese statische Methode, die bei stärker viscosen Flüssigkeiten nicht anwendbar ist, liefert bei relativ einfacher Versuchsanordnung unter Einhaltung der gebotenen Vorsichtsmaßregeln recht zuverlässige Werte. Die hierzu benötigten Apparate, Capillarimeter<sup>1</sup> genannt, besitzen als wesentlichen Bestandteil ein Haarröhrchen, das vor einer in halbe Millimeter eingeteilten Milchglasskala befestigt ist. Letztere ist unten halbkreisförmig ausgeschnitten. Die dadurch entstehenden beiden seitlichen Spitzen, die gleichzeitig den Nullpunkt der Skala darstellen, ermöglichen mittels einer auf dem Haltestativ laufenden Feinstellschraube ein sehr genaues Einstellen auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit, die sich in einem Standgefäß befindet (vgl. Abb. 1, a).

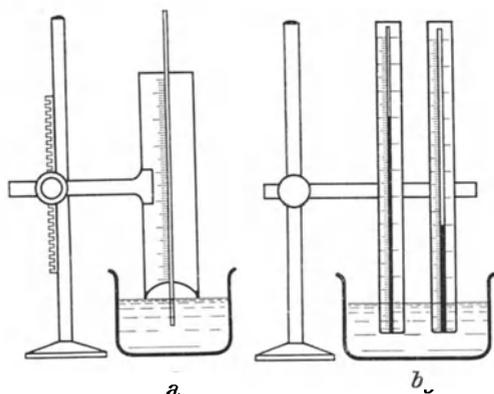


Abb. 1. Capillarimeter.

Unter Umständen ist es bequem, wenn man einen Apparat benutzt, bei dem das Capillarrohr mit einem Durchmesser von etwa 0,25 mm U-förmig an ein weiteres, die Flüssigkeit enthaltendes Rohr angeschmolzen ist. Die ganze Apparatur kann dann, an einer Skala befestigt, aufgehängt werden. Relative Messungen werden nach L. MICHAELIS<sup>2</sup> (vgl. Abb. 1, b) vorteilhaft in zwei fest miteinander verbundenen, verschieden weiten Capillaren ausgeführt, die zusammen in die Flüssigkeit eintauchen. Wie leicht einzusehen,

ist der Höhenunterschied der Flüssigkeitsspiegel in den beiden Röhrchen der Oberflächenspannung proportional.

Bei der Ausführung der Bestimmung saugt man nach sorgfältigster Reinigung<sup>3</sup> der Haarröhrchen und nach der Nulleinstellung des Apparates die Untersuchungsflüssigkeit einige Male bis etwas über die zu erwartende Steighöhe an, um vollständige Benetzung zu gewährleisten. Man stellt den Stand mit der Lupe nach einer Wartezeit von  $\frac{1}{2}$ —1 Minute fest. Das Ergebnis ist unter häufiger Erneuerung der Oberfläche durch öftere Wiederholung des Versuches sicherzustellen. Hierbei ist es unter Umständen zweckmäßig, die Ablesung in der Weise vorzunehmen, daß man den Meniscus einmal fallend, zum andern steigend seine Ruhestellung erreichen läßt; in Zweifelsfällen bevorzugt man die nach ersterem Verfahren erhaltenen Werte. Der Durchmesser der Capillare (mikroskopische Ausmessung) muß an der Stelle des Flüssigkeitsspiegels sehr genau bekannt sein.

<sup>1</sup> J. TRAUBE: Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 380. Bezugsquelle z. B. C. Gerhardt in Bonn. Eine andere Apparatur für kleine Flüssigkeitsmengen wurde von C. C. KIPLINGER angegeben in Journ. Amer. Chem. Soc. 1920, **42**, 472; C. 1920, IV, 453. Vgl. auch die Anordnung von RÖNTGEN u. SCHNEIDER: Wiedemanns Annalen der Physik 1886, **29**, 202. Wegen der Abhängigkeit der Steighöhe vom Werkstoff benutzt man bei der Schmiermittelprüfung auch den Aufstieg zwischen auswechselbaren Metallplatten.

<sup>2</sup> L. MICHAELIS: Praktikum der physikalischen Chemie, S. 62. Berlin: Julius Springer 1921.

<sup>3</sup> Man spült zunächst mehrmals mit destilliertem Wasser aus, dann mit heißer Kalilauge (Fett!) und legt hernach in ein nötigenfalls erwärmtes Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat; hernach spült man gründlich mit Wasser aus und trocknet entweder mittels eines gereinigten Luftstromes, oder man spült zur Verdrängung des Wassers wiederholt mit der Untersuchungsflüssigkeit.

Für praktische Zwecke genügt es im allgemeinen, die ermittelte Steighöhe unter Zugrundelegung einer festgesetzten Versuchstemperatur auf diejenige einer Vergleichsflüssigkeit, z. B. Wasser, Äthylalkohol usw., zu beziehen. Vielfach ist noch eine Umrechnung der Ergebnisse unter Bezug auf eine Capillare vom Radius 1 mm erwünscht. Hierzu dient die angenäherte Formel:

$$a^2 = r \cdot h,$$

worin ( $a^2$ ) die Steighöhe in einer Capillare vom Radius 1 mm (Capillaritätskonstante), ( $r$ ) den Radius des benutzten Haarröhrchens und ( $h$ ) die abgelesene Steighöhe bedeuten.

Der Zusammenhang zwischen Steighöhe und Oberflächenspannung ist bei einer benetzenden Flüssigkeit in einfacher Weise gegeben. Die in einer Capillare vom Radius ( $r$ ) nach oben ziehende Kraft wird, da die Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) auf die Einheit der Oberfläche bezogen ist, durch den Ausdruck ( $2r \cdot \pi \cdot \sigma$ ) dargestellt. Das Gewicht der auf die Höhe ( $h$ ) angestiegenen Flüssigkeitssäule beträgt ( $r^2 \cdot \pi \cdot h \cdot s$ ); ( $s$  = Spez. Gewicht der Flüssigkeit). Im Gleichgewicht ist also:

$$\begin{aligned} 2r \cdot \pi \cdot \sigma &= r^2 \cdot \pi \cdot h \cdot s \\ \sigma &= \frac{1}{2} r \cdot h \cdot s \text{ g/cm.} \end{aligned}$$

Zur Umrechnung auf das absolute Maßsystem multipliziert man mit dem Wert der Erdbeschleunigung:

$$\sigma = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot s \cdot 981 \text{ Dyn/cm.}$$

Bei einer nicht benetzenden Flüssigkeit ist die Betrachtung ganz entsprechend.

### b) Stalagmetrie (Tropfen-Verfahren).

Eine langsam aus einer vertikal stehenden, unten eben geschliffenen und gut benetzbaren Capillarröhre ausströmende Flüssigkeit formt sich, wie schon erwähnt, unter dem Einfluß der Oberflächenspannung zu einem Tropfen. Dieser wird solange festgehalten, bis ihn die die Überhand gewinnende Schwerkraft abreißt. Je größer die Oberflächenspannung ist, um so schwerer wird der Tropfen sein. Die Beziehung zwischen Tropfengewicht, Peripherie der Tropfenbasis sowie Oberflächenspannung ist von TATE<sup>1</sup> erstmals abgeleitet und später von TH. LOHNSTEIN genauer formuliert worden. Gewicht oder Volumen bzw. Zahl der Tropfen, in die sich ein gegebenes Flüssigkeitsvolumen bei gleicher Abtropffläche zerteilt, stehen danach in einer einfachen Beziehung zur Oberflächenspannung: letztere ist dem Tropfengewicht oder Tropfenvolumen direkt, der Tropfenzahl aber umgekehrt proportional.

Die auf diese Tatsache gegründeten Verfahren der sog. stalagmetrischen Ermittlung der Oberflächenspannung haben den Vorzug großer Einfachheit, leiden aber an dem wesentlichen Mangel, daß niemals der Tropfen vollständig abfällt, sondern daß eine von den obwaltenden Bedingungen abhängige Flüssigkeitsmenge zurückbleibt. Das durch Wägen der abfallenden Tropfen ermittelte Tropfengewicht ist daher zu klein. Da weiterhin der hängenbleibende Anteil dem gesamten Gewicht nicht genau proportional ist, so sind die auf der Grundlage dieser Versuchswerte errechneten Ergebnisse der Oberflächenspannung mit gewissen Fehlern behaftet. Anstatt nun aber das Gewicht des hängenden Tropfens festzustellen, was für die wissenschaftliche Bestimmung Erfordernis, aber etwas umständlich wäre, begnügt man sich bei praktischen Messungen meist mit der Ermittlung des abgefallenen Tropfens. Wenn das Tropfmundstück gut definiert ist, verhalten sich die Gewichte des hängenden Tropfens zum abgefallenen nahezu wie 5 : 4. Unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses

<sup>1</sup> TATE: Philos. Magazine (4) 1864, 27, 176.

sind dann recht gute Resultate zu erzielen. Man steigert die Genauigkeit dadurch, daß man nicht einen, sondern mehrere Tropfen zusammen wägt. Die Auswertung der mit dem nachstehend beschriebenen Stalagmometer (Abb. 2) erhaltenen Ergebnisse erfolgt nach den beiden Gleichungen:

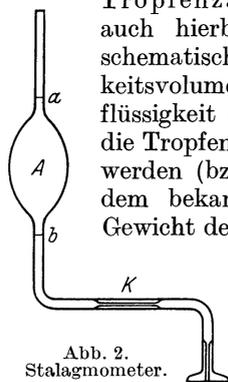
$$g = 2r \cdot \pi \cdot \alpha, \quad g_1 = 2r \cdot \pi \cdot \alpha_1.$$

Hierin bedeuten ( $g$ ) das Tropfengewicht des Wassers, ( $\alpha$ ) seine als bekannt vorauszusetzende Oberflächenspannung, ( $r$ ) den Radius; ( $g_1$ ) das Tropfengewicht der Untersuchungsflüssigkeit, ( $\alpha_1$ ) dessen Oberflächenspannung. Man findet durch Umformung:

$$\alpha_1 = g_1 \cdot \frac{1}{2r \cdot \pi} = g_1 \cdot \frac{\alpha}{g}.$$

Der Ausdruck ( $\alpha/g$ ) stellt für jeden Apparat eine Konstante dar und wird durch Eichung mit Wasser ermittelt. Durch Multiplikation des Ergebnisses mit der Erdbeschleunigung (981) rechnet man wieder auf Dyn/cm um.

Fast noch einfacher als die Ermittlung des Tropfengewichtes ist die besonders von J. TRAUBE durchgebildete Methode der Bestimmung der Tropfenzahl. Wie bei dem Tropfengewichtsverfahren benutzt man auch hierbei die sog. Stalagmometer. Sie stellen, wie Abb. 2 schematisch veranschaulicht, pipettenartige, auf ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen geeichte Röhre<sup>1</sup> dar. Man füllt mit der Untersuchungsflüssigkeit durch Ansaugen bis über die Marke  $a$  hinaus an und zählt die Tropfen, die beim Ausfließen zwischen den Marken  $a$  und  $b$  gebildet werden (bzw. wägt eine bestimmte Anzahl der Tropfen direkt). Aus dem bekannten Volumen  $A$  des Stalagmometers, dem Spezifischen Gewicht der Flüssigkeit sowie der Tropfenzahl ergibt sich das Gewicht des einzelnen Tropfens. Bei  $K$  ist in die Apparatur ein Stück Capillarrohr eingesetzt, damit die Flüssigkeit unter Ausschaltung kinetischer Einflüsse langsam genug zur Tropfenbildung gelangt; die Zeit bis zur Bildung eines Tropfens soll mindestens etwa 2 Sekunden betragen<sup>2</sup>. Die Ergebnisse kann man bei relativen Messungen unmittelbar



in der Tropfenzahl angeben (gleichzeitige Angabe des Wasserwertes im gleichen Stalagmometer), oder aber man rechnet, wie vorher ausgeführt, auf mg/mm bzw. g/cm oder Dyn/cm um. Hinsichtlich sonstiger Einzelheiten beim Gebrauch der in verschiedener Ausführung angefertigten Stalagmometer sei auf das einschlägige Schrifttum<sup>3</sup> verwiesen. Bemerkt sei noch, daß das Stalagmometer immer gründlichst zu reinigen ist.

### c) Methode des maximalen Blasendruckes<sup>4</sup>.

Man führt hierbei die Ermittlung der Oberflächenspannung auf eine Messung des Druckes zurück, die mit sehr großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Wenn man an dem eben abgeschnittenen Ende einer in eine Flüssigkeit eintauchenden Röhre sich eine Blase, z. B. Luftblase, ausbilden läßt, so nimmt die Krümmung der Grenzfläche zu, bis eine Halbkugel entstanden ist.

<sup>1</sup> Zur Messung der Grenzflächenspannung nicht mischbarer Flüssigkeiten, z. B. Wasser/Öl, benutzt man Stalagmometer, deren Abtropffläche nach oben gebogen ist; vgl. J. L. R. MORGAN: Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, **32**, 349.

<sup>2</sup> Die geeignetsten Stalagmometer sind solche mit etwa 80 Tropfen.

<sup>3</sup> J. TRAUBE: Journ. prakt. Chem. 1886, **34**, 297, 515. — W. KOPACZEWSKI: Compt. rend. Paris 1921, **172**, 23; C. 1921, IV, 842. — J. TRAUBE: Biochem. Zeitschr. 1921, **120**, 106; 1922, **130**, 476. — F. ESCHBAUM: Über ein neues Stalagmometer bzw. Guttameter. Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges. 1921, **31**, 211.

<sup>4</sup> F. M. JAEGER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1917, **101**, 1.

Dementsprechend ist auch ein allmählich steigender Druck aufzuwenden. Wird letzterer noch weiter erhöht, wodurch die Blase über die Halbkugelform hinauswächst, dann verringert sich der capillare Gegendruck und die Vergrößerung der Blase erfolgt bei gleich bleibendem Luftdruck von selbst weiter bis zu ihrer Ablösung von der Basis. Der ermittelte maximale Druck ( $p$ ) steht in einfacher Beziehung zur Oberflächenspannung ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \frac{1}{2} p \cdot r.$$

Dieses statische Verfahren, das infolge der Messung im Innern der Flüssigkeit die durch Verdunstung, Verunreinigung der Grenzfläche usw. möglichen Fehler ausschaltet, hat sich bewährt. Ein zweckentsprechender Apparat, eine Bläschendruckapparatur, wird von der Firma Ströhlein & Co. in Braunschweig geliefert<sup>1</sup>.

Erwähnt sei hier noch kurz die dem vorstehend beschriebenen Verfahren etwas verwandte „Abreißmethode“ nach LENARD<sup>2</sup>. Man zieht dabei einen an einem Waagebalken hängenden Bügel nur so hoch aus der Flüssigkeit, in die er eintaucht, bis das Gewicht der daran hängenden Flüssigkeit ein Maximum erreicht. Nach den von CANTOR abgeleiteten Beziehungen kann dann die Oberflächenspannung aus dem gefundenen maximalen Gewicht berechnet werden.

#### d) Praktische Anwendungen.

Die Messung der Oberflächenspannung stellt ein außerordentlich feines und empfindliches Arbeitsverfahren dar. Schon Spuren capillaraktiver Stoffe [z. B. Quecksilberchlorid in einer Farbstofflösung in der Verdünnung 1 : 3000000 (J. TRAUBE)] lassen sich auf diese Weise erkennen. Auch physikalisch-chemische Änderungen einer Lösung: Gleichgewichtsverschiebungen mit dem Auftreten neuer Stoffe, Polymerisationen und Depolymerisationen, Isomerisierungen usw., können sich oft in einer Änderung der Oberflächenspannung äußern. Leider sind — das trifft vor allem auf das Untersuchungsmaterial des Lebensmittelchemikers zu — die Verhältnisse vielfach so verwickelt, daß die unmittelbare Auswertung der Versuchsergebnisse nicht oder nur lückenhaft möglich ist; man muß sich dann mit einer relativen, einer vergleichenden Beurteilung begnügen.

Ein wichtiger Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und molekularen Eigenschaften der Stoffe spricht sich in der Regel nach J. TRAUBE<sup>3</sup> aus. Danach nehmen die Steighöhen bei Stoffen einer homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht ab, die Tropfenzahlen also zu. Um die gleiche Wirkung zu erzielen, braucht man jeweils vom nächst höheren Glied der Reihe nur etwa ein Drittel der Konzentration des vorhergehenden. Der Einfluß der Isomerie tritt nicht eindeutig hervor. Für gewisse chemische Eingriffe in die Molekel (Additions-, Substitutionsreaktionen) hat man eine Reihe formaler Gesetzmäßigkeiten ermittelt. Es wurde schon erwähnt, daß anorganische Salze die Oberflächenspannung Flüssigkeit/Dampf meist wenig verändern. Ordnet man die Ionen nach der Größe ihres Einflusses auf diese physikalische Konstante, so erhält man eine Stufenfolge, die man als lyotrope Reihe der Ionen bezeichnet; beginnend mit dem Ion, das am stärksten erhöht, lauten z. B. die Reihen: Li > Na > K; SO<sub>4</sub> > Cl > Br > J > SCN. Die lyotrope Reihe ist bei Quellung, Hydratation, Aussalzung usw. von Wichtigkeit.

Als Stoffe, deren Nachweis mittels der Methoden der Messung der Oberflächenspannung aussichtsreich erscheint, sind vor allem die capillaraktiven

<sup>1</sup> Beschreibung und Handhabung siehe H. CASSEL: Chem.-Ztg. 1929, 53, 479.

<sup>2</sup> LENARD: Ann. Physik (4) 1924, 74, 381.

<sup>3</sup> J. TRAUBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1884, 17, 2294; Ann. Chem. 1891, 205, 27.

zu betrachten. Hierzu gehören in wäßriger Lösung, wie schon erwähnt, Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Ester, Äther, Ketone, Amine, Terpene usw. Unbeeinflusst von den andern, inaktiven Begleitstoffen wirken sie sich in einer starken, oft charakteristischen Erniedrigung der Oberflächenspannung aus. Nach J. TRAUBE<sup>1</sup> sind z. B. in einer Capillare vom Radius 0,34 mm das Isobutylbutyrat in wäßriger Lösung in einer Verdünnung von 1 : 15000, das Isoamylisovalerianat in einer solchen von 1 : 60000 noch deutlich nachweisbar.

Lebensmittelchemisch von Interesse ist der Nachweis der capillaraktiven Fuselöle im Alkohol bzw. in alkoholischen Flüssigkeiten mittels des Steighöhenverfahrens<sup>2</sup>. Stalagmometrisch untersuchte J. TRAUBE<sup>3</sup> Flüssigkeiten auf Alkohol, Essigsäure, ferner Alkohol auf Fuselöle sowie Essig auf Alkohol. Bei toxiologischen Untersuchungen kann man hochdisperse Farbstoffe (Nachtblau, Wollviolett) verwenden, deren Oberflächenspannung durch gewisse stark giftige Stoffe (Aconitin, Atropin, Cocain) erheblich herabgesetzt wird; man hat darauf einen Giftnachweis gegründet. Weiter sei auf die Messung der Oberflächenspannung für die Zwecke der Alkalitäts- und Aciditätsbestimmung<sup>4</sup> sowie auf eine tropfenanalytische Titration unter Benutzung geeigneter Farbstoffe<sup>5</sup> hingewiesen. Theoretisch und praktisch gleich wichtig ist dieses Untersuchungsverfahren ferner für die Vorstellungen über das Schäumen und die Schaumbildung (Seife, Bier, Brauselimonaden usw.), für die Beurteilung der Wirkung der Schmierung zwischen Gleitflächen durch Öle, beim Aufstieg von Leuchtölen in Dochten usw. Was die Milch anlangt, so liegen Untersuchungen von K. TEICHERT<sup>6</sup> vor; hiernach setzen die Eiweißarten und eiweißähnlichen Stoffe die Oberflächenspannung herab. Das Neutralfett hat keinen Einfluß: Rahm und Magermilch haben etwa gleiche Werte.

### 3. Adsorptionserscheinungen als präparativer und analytischer Behelf. Entfärben von Flüssigkeiten.

Die grundlegenden Vorstellungen über das Zustandekommen der auf Äußerungen der Oberflächenspannung zurückzuführenden Adsorptionserscheinungen wurden schon erörtert. Diesen Vorgängen hat sich neuerdings aus theoretischen und praktisch-technischen Gründen ein gesteigertes Interesse<sup>7</sup> zugewandt. Es leuchtet die Anschauung ein, daß die große Wirkung gewisser Stoffe in sehr kleiner Konzentration (Enzymwirkung, Entfaltung einer desinfizierenden, toxischen, pharmakologischen Wirkung usw.) auf die außerordentlich starke Anreicherung in der Grenzschicht zurückgeht. So könnte sich ein primär rein physikalischer Vorgang der Adsorption sekundär zur chemischen Umsetzung entwickeln. Das technologisch und biologisch so wichtige Gebiet der heterogenen Katalyse ist an der Fortentwicklung dieser Gedankengänge auf das lebhafteste interessiert, und Untersuchungen über den Bau der Grenzschicht sowie das Verhalten der darin enthaltenen Moleküle nehmen gegenwärtig einen breiten Raum ein. Die adsorbierten Molekeln liegen nach den jetzigen

<sup>1</sup> J. TRAUBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1884, 17, 2315.

<sup>2</sup> J. TRAUBE: Zeitschr. analyt. Chem. 1889, 28, 26. Die Methode wird durch die von seiten der ätherischen Öle sich ergebenden Störungen beeinträchtigt.

<sup>3</sup> J. TRAUBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1887, 20, 2644, 2824, 2829, 2831; ferner Zeitschr. analyt. Chem. 1888, 27, 655.

<sup>4</sup> J. TRAUBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1915, 48, 947; ferner W. WINDISCH u. W. DIETRICH: Biochem. Zeitschr. 1919, 97, 135; 100, 130; 101, 82; 1920, 106, 92.

<sup>5</sup> J. TRAUBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1911, 44, 556.

<sup>6</sup> K. TEICHERT: Milchw. Zentralbl. 1926, 55, 81.

<sup>7</sup> Vgl. z. B. E. HEYMANN: Über die Bedeutung von Vorgängen an Grenzflächen. Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1932, 29, 389.

Anschauungen einmal in gewisser Orientierung [bei Ölsäure auf Wasser z. B. die hydrophile Carboxylgruppe dem Wasser, die am andern Ende stehende Methylgruppe der Luft zugekehrt (J. LANGMUIR und W. D. HARKINS)], zum andern auch in einem „aktivierten“ Zustand vor.

In mannigfacher Weise kann die Adsorption zu eigentümlichen Erscheinungen Anlaß geben. So beruht darauf das „Tränen“ des Weines. Im benetzten Teile eines damit gefüllten Glases wird der capillaraktive Alkohol angereichert und unterliegt infolge der großen Oberfläche vermehrter Verdunstung. Entweicht er aber, so steigt die Oberflächenspannung an, was sich in einem Zusammenziehen der Restflüssigkeit zu Tropfen äußert, die an der Wandung herabfließen. Fernerhin muß hier die Konzentrationssteigerung capillaraktiver Stoffe in der Grenzschicht und die damit verbundene Einhüllung anderer Moleküle erwähnt werden, wodurch an und für sich labile Systeme stabilisiert werden können: Wirkung des Schutzkolloides (Stabilisators) bei Emulsionen (Milch usw.).

#### a) Grenzfläche fest/gasförmig.

Adsorption von Gasen an festen Stoffen sind weniger für laboratoriums-mäßiges Arbeiten, als vielmehr für die Technik sehr wertvoll, sei es zur katalytischen Einleitung von Gasreaktionen, sei es zur Entfernung von verdampften Stoffen (z. B. der Lösungsmittel Alkohol, Benzol, Benzin usw.) aus einer Gasphase zwecks Rückgewinnung, sei es zur Vervollständigung der Evakuierung von Röntgenröhren, sei es, wie in den Gasmasken, zur Unschädlichmachung von Giftgasen. Als Adsorptionsmedien kommen solche von sehr großer Oberflächenentwicklung in Betracht (Kohlearten, Kieselsäure-Gele, Kieselgur, Meer-schaum usw.).

#### b) Grenzfläche fest/flüssig.

Dieser Fall umfaßt ein sehr großes Gebiet von analytischem und praktischem Interesse. Es sei hingewiesen auf die bei der Fällung von Niederschlägen erfolgende störende Adsorption von Fremdstoffen, ein Vorgang, der zur Umfällung oder zu andern Vorsichtsmaßnahmen zwingt<sup>1</sup>; ferner seien erwähnt die Blaufärbung der Stärke durch Adsorption von Jod, die adsorptionskatalytischen Vorgänge in Lösung (z. B. Zersetzung von Hydroperoxyd durch Braunstein), die Entfärbung von Flüssigkeiten durch Anreicherung des färbenden Stoffes auf einem geeigneten Medium sowohl im laboratoriums-mäßigen wie im technischen Ausmaße usw.

Die zur Adsorption benutzten Substanzen müssen eine zweckentsprechende Oberfläche von sehr großer Ausdehnung besitzen, wo sich also die freie Oberflächenenergie deutlich entfalten kann (Näheres vgl. im Abschnitt c: Entfärben von Flüssigkeiten). In zahlreichen Versuchen hat man sich bemüht, das Wesen des Adsorbens im Hinblick auf seine Anreicherungswirkung zu erschließen. Die Vielheit der Einfluß nehmenden Faktoren aber macht das ganze Gebiet sehr unübersichtlich, und so nimmt es nicht wunder, daß die z. B. von A. FRUMKIN, von N. SCHLOW, von M. DUBININ, von H. R. KRUYT u. a. entwickelten theoretischen Vorstellungen bisher eine allgemeine Anerkennung nicht finden konnten<sup>2</sup>.

Als allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die auch für die Praxis von Wichtigkeit sind, lassen sich folgende Leitsätze aufstellen:

α) Bei kleiner Konzentration wird verhältnismäßig mehr adsorbiert als bei größerer. Die Sättigungsmenge strebt einem bestimmten Sättigungswert zu, der bei erhöhter Konzentration wieder abnehmen kann.

<sup>1</sup> Vgl. J. IMRE: Zeitschr. angew. Chem. 1930, 43, 875. — H. FISCHER: Zeitschr. angew. Chem. 1930, 43, 919.

<sup>2</sup> Vgl. G. LINDAU u. K. SÖLLNER: Fortschritte der Capillar- und Kolloidchemie seit 1923. Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 391, 541.

β) Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt vor allem von der Beschaffenheit des Adsorbens ab. Die dichte Cocosußkohle erreicht den Sättigungswert erst nach einigen Stunden, was bei andern Kohlen schon nach einigen Minuten der Fall ist.

γ) Der Zusammenhang der Adsorption mit der Oberflächenspannung macht sich in der Gültigkeit der schon erwähnten Regel nach J. TRAUBE geltend: Die Adsorption nimmt bei den capillaraktiven Stoffen regelmäßig zu, wenn man aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe unter gleichen Bedingungen untersucht.

δ) Säuren, Basen und Salze werden in wäßriger Lösung ebenso wie die stark hydroxylhaltigen organischen Verbindungen (Zuckerarten) im allgemeinen schwach adsorbiert.

ε) In Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung ist die Adsorption im Gegensatz zu solchen mit geringer Oberflächenspannung meist stark; es besteht die abnehmende Reihe: Wasser, Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform.

ζ) Leicht oxydierbare Stoffe sind vorsichtig zu behandeln, da bei der Adsorption, z. B. mit aktiver Kohle<sup>1</sup>, die Gefahr einer Oxydation (Autoxydation) gegeben ist.

η) Die in einem Lösungsmittel schwer löslichen Stoffe werden meist stärker adsorbiert als die leichter löslichen.

θ) Kolloide sind im allgemeinen stärker adsorbierbar als Krystalloide; allerdings kann das Verhalten mit dem des Adsorptionsmediums wechseln.

Eine besondere Betrachtungsweise macht die sog. Austauschadsorption erforderlich, bei der sich gegensätzliche, polare Einflüsse auswirken. Das Adsorbens Kaolin nimmt z. B. aus Lösungen von Methylenblau (meist wird das Chlorid benutzt) vor allem das gefärbte, nicht kolloide Kation auf, während das Chloranion in nahezu unveränderter Konzentration hinterbleibt. Die „apolare“ Kohle wirkt beim gleichen Beispiel nicht selektiv. Man erklärt diese auswählende Adsorption in der Weise, daß im Falle des Kaolins als Adsorbens das ihm zugehörige Calciumion in die Lösung entsandt wird und an seiner Stelle das Farbstoffkation unter Adsorption in das Kaolinskelett übertritt. Praktisch wichtige Austauschadsorbentien sind die Zeolithe und Humusstoffe sowie die künstlich hergestellten Permutite; die beiden ersteren spielen bekanntlich im Ackerboden und im Moor (Bademoor), die letzteren bei der Wasserenthärtung eine Rolle.

Von der im nachstehenden Abschnitt näher behandelten Entfärbung abgesehen, sind hier folgende Beispiele der Heranziehung der Adsorption in der analytischen Praxis zu erwähnen:

Untersuchungsflüssigkeiten klärt man oder befreit sie von kolloiden Bestandteilen z. B. mit Bleiessig, Bleizucker, mit molybdänsaurem oder phosphorsaurem Natrium, mit Ferrocyankalium und Zinksulfat<sup>2</sup> usw. Der auf diese Weise im System erzeugte<sup>3</sup> Niederschlag adsorbiert auf seiner Oberfläche die zu entfernenden Stoffe.

Die im Gegensatz zu den Krystalloiden meist starke Adsorbierbarkeit der Kolloide gibt die Möglichkeit zur Unterscheidung dieser beiden Lösungszustände an die Hand. Dies hat H. WISLICENUS<sup>4</sup> zur Grundlage eines für technische

<sup>1</sup> Aktive Kohle ist bekannt (O. WARBURG, O. MEYERHOFF u. a.) als positiver Katalysator für Oxydationsprozesse von physiologisch wichtigen Substanzen (Autoxydation!).

<sup>2</sup> Vgl. J. GROSSFELD u. G. HOLLATZ: Z. 1930, 59, 216.

<sup>3</sup> Sind mit der entfärbten Lösung, wie das in der Lebensmittelchemie oft der Fall ist, quantitative Bestimmungen auszuführen, so muß ausdrücklich festgestellt werden, daß bei der Entfärbung neben den färbenden Stoffen nicht auch der zu bestimmende echtgelöste Stoff mehr oder weniger weit mitentfernt wird.

<sup>4</sup> H. WISLICENUS: Zeitschr. f. Chem. u. Industrie d. Kolloide 1908, 2, Suppl. 2, 11; C. 1908, I, 1580. Der benötigte Apparat ist von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin zu beziehen.

Zwecke geeigneten Verfahrens bei der Untersuchung von Lösungen auf adsorbierbare (kolloide) und nicht adsorbierbare (krystalloide) Stoffe gemacht. Als Adsorbens verwendet er die sehr wirksame „Fasertonerde“<sup>1</sup>; deren Gewichtszunahme bei der Adsorption ist das Maß für den Gehalt an Kolloiden.

Die Mitwirkung elektrochemischer Kräfte bei der Adsorption stellt mitunter ein Hilfsmittel zur raschen Informierung über den Ladungssinn eines Kolloids dar, da positive Adsorbenzen vor allem negative Kolloide anlagern und umgekehrt. Auf diese Weise kann auch der Charakter eines Farbstoffes ermittelt werden<sup>2</sup>. Die Adsorptionsanalyse hat sich ferner bei der Reinigung und Isolierung der Enzyme nach den von R. WILLSTÄTTER und seiner Schule ausgestalteten Methoden sehr bewährt. Schließlich muß hier auch das von M. TSWETT<sup>3</sup> begründete, auf Adsorption beruhende Verfahren der „chromatographischen“ Adsorptionsanalyse erwähnt werden [Trennung des Rohchlorophylls in seine Komponenten, Trennung des Carotins in seine Isomeren (R. KUHN und seine Schule)].

### e) Entfärben von Flüssigkeiten.

Als Adsorptionsmedien kommen sehr oberflächenreiche Capillargebilde in Betracht, die entweder auf der Grundlage von Kohlenstoff oder auf jener von Kieselsäureverbindungen beruhen<sup>4</sup>. Die erste Gruppe liefert die aktiven Adsorptionskohlen, die letztere eine ganze Reihe von Präparaten: Hydrierte Kieselsäure (Osmosil, Silicagel, Siloxan usw.) und Bleicherden.

Die durch Verkohlung organischer Materialien erhaltenen Kohlen<sup>5</sup> sind zunächst nicht oder nur wenig wirksam. Man aktiviert sie entweder durch Erhitzen mit gespanntem Wasserdampf bei 1000°, oder man setzt Alkalicarbonat<sup>6</sup> zu und erhitzt dann unmittelbar auf 1000°. Man kann auch so vorgehen, daß man das Ausgangsmaterial erst mit den Chemikalien tränkt und dann zur Verkohlung schreitet. Je nach der Herkunft unterscheidet man Knochenkohle, Blutkohle, Zuckerkohle, Holzkohle usw.; besonders zubereitete Präparate erscheinen im Handel unter mannigfachen Phantasienamen (Norit, Esbit, Carboraffin usw.). Je nach ihrer Bestimmung unterscheidet man Entfärbungskohle, medizinische Kohle, Kondensationskohle, Kontaktkohle, Gasmaskenkohle. Das Herstellungsverfahren ist auf den Verwendungszweck eingestellt.

Die Entfärbung einer Flüssigkeit kann man in zweierlei Weise ausführen. Man trägt die Kohle entweder unmittelbar in das zu behandelnde Gut ein, verrührt innig, läßt entsprechende Zeit stehen<sup>7</sup> und trennt dann vom Bodenkörper durch Dekantieren oder Filtrieren ab. Oder aber man läßt die Flüssigkeit entsprechend langsam durch ein Kohlefilter fließen<sup>8</sup>.

Was die Bleicherden anlangt, so benutzt man sie entweder direkt im rohen Zustand (Fullererde, Floridaerde, Bleichton), oder man bereitet sie (Aufschluß durch Erhitzen mit Salzsäure) zu aktiven Bleicherden mit erhöhter Wirkung auf (Tonsil, Terrana, Clarit usw.). Man bleicht und entfärbt mit diesen

<sup>1</sup> Bezugsquelle: E. Merck in Darmstadt.

<sup>2</sup> H. RHEINBOLDT u. E. WEDEKIND: Kolloidchem. Beih. 1923, 17, 115.

<sup>3</sup> M. TSWETT: Ber. Deutsch. botan. Ges. 1906, 24, 316, 384; C. 1906, II, 1286.

<sup>4</sup> Die für besondere Zwecke hergestellten Oxyde und Hydroxyde des Aluminiums, Eisens usw. sind praktisch weniger wichtig.

<sup>5</sup> F. KRZYL: Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Herstellung von aktiver Kohle. Kolloid-Zeitschr. 1932, 59, 109.

<sup>6</sup> Bei der Entfärbungskohle „Carboraffin“ verwendet man Zinkchlorid.

<sup>7</sup> Bei den Entfärbungen im Laboratorium ist es üblich, die zu entfärbende Flüssigkeit mit der Kohle eine gewisse Zeit lang im Sieden zu erhalten; auf diese Weise kommt man etwas rascher zum Ziele.

<sup>8</sup> Gebrauchte Kohle wird durch Erhitzen wieder regeneriert.

Produkten, indem man eine entsprechende Menge in das Gut (z. B. Öl) einträgt, verrührt und eine geeignete Zeitlang auf etwa 85—95° erwärmt.

Zur Messung der Wirkung dieser Adsorptionsmedien sind verschiedene Verfahren<sup>1</sup> angegeben worden; bei den Kohlesorten verwendet man meist die Adsorption von Methyleneblau oder Jod.

G. JOACHIMOGLU<sup>2</sup> teilt z. B. folgende Werte mit:

	1 g adsorbieren:		
Carbo animalis (MERCK) . . . . .	10,6 ccm	0,1 N-Jodlösung	
Blutkohle, gereinigt (KAHLBAUM) . . . . .	13,0 „	0,1 „	„
Knochenkohle, gepulvert (KAHLBAUM) . . . . .	7,7 „	0,1 „	„
Buchenholzkohle (KAHLBAUM) . . . . .	9,4 „	0,1 „	„
Lindenkohle (KAHLBAUM) . . . . .	4,9 „	0,1 „	„

Die Erfahrung hat gelehrt<sup>3</sup>, daß auf den Adsorptionsvorgang Einfluß nehmen:

- Größe der Oberfläche je Gewichtseinheit der adsorbierenden Substanz,
- Größe der Capillarräume je Gewichtseinheit der adsorbierenden Substanz,
- Querschnitt der Capillaren,
- Teilchengröße,
- Chemischer Charakter der Oberfläche,
- Natur des zu adsorbierenden Stoffes,
- Anwesenheit anderer Stoffe.

Von großem Interesse für das Verständnis des Verhaltens der zu 80—90% aus Kohlenstoff und im übrigen aus einem mineralischen Skelet bestehenden aktiven Kohlen ist ferner eine Beobachtung von A. FRUMKIN<sup>4</sup>. Er zeigte, daß der Gasgehalt der Kohle eine sehr große Rolle spielt. Mit Wasserstoff oder Sauerstoff beladen, verhält sie sich in einer Elektrolytlösung wie eine Gaselektrode, entsendet also auf Kosten des adsorbierten Gases Ionen in die Lösung. Dadurch kommt eine Aufladung zustande, die entgegengesetzt geladene Teilchen oder Ionen anzieht. Das Hereinspielen solcher Ladungseinflüsse gibt eine Erklärung dafür, daß Kohlen hergestellt werden können, die einmal Alkali, aber keine Säure, zum andern Säure, aber kein Alkali, zum dritten Säure und Alkali gleichzeitig zu adsorbieren vermögen.

Die Vielheit dieser nebeneinander hergehenden Faktoren macht verständlich, daß die verschiedenen Entfärbungsmittel je nach der Sachlage eine sehr unterschiedliche Wirkung besitzen können. Von Fall zu Fall muß infolgedessen das günstige Medium ausgewählt werden.

Die Adsorption (Entfärbung) ist das Ergebnis eines komplizierten Zusammenwirkens von physikalischen und chemischen Kräften, die zwischen Adsorbens, Adsorbendum und Lösungsmittel zur Entfaltung kommen.

## 4. Auf Capillarität und Adsorption beruhende Capillaranalyse.

### a) Methodik der Capillaranalyse.

Voraussetzung für die Durchführung einer solchen Analyse ist gemäß den früheren Ausführungen das Vorhandensein eines Mediums, dem sowohl capillare wie auch adsorptive Eigenschaften zukommen. Nicht geeignet sind z. B. vollständig gereinigte Glashaarröhrchen, die praktisch ohne Adsorptionswirkung sind,

<sup>1</sup> O. ECKART u. A. WIEZMÜLLER: Die Bleicherde, ihre Gewinnung und Verwendung. Braunschweig: Serger u. Hempel 1925. — B. NEUMANN u. S. KOBER: Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 337.

<sup>2</sup> G. JOACHIMOGLU: Biochem. Zeitschr. 1916, 77, 1.

<sup>3</sup> Vgl. W. MECKLENBURG: Zeitschr. angew. Chem. 1924, 37, 873.

<sup>4</sup> A. FRUMKIN: Kolloid-Zeitschr. 1930, 51, 123; vgl. auch Zeitschr. physikal. Chem. 1930, 150 A, 421.

bei denen sich also nur Capillaritätskräfte auswirken. Auf der andern Seite scheiden alle jene aktiven Adsorptionsmittel aus, die nicht die Möglichkeit eines capillaren Aufstiegs bieten. Infolgedessen wählt man nach dem Vorschlage von F. GOPPELSROEDER<sup>1</sup> meist ein geeignetes Filtrierpapier<sup>2</sup>. Es können aber auch Pergamentpapier, Baumwoll-, Woll-, Seiden- und Leinengewebe verwendet werden; sie dürfen jedoch von der Fabrikation herrührende Fremdstoffe (Appretur-, Imprägniermittel usw.) nicht enthalten.

Hängt man einen solchen Capillarstreifen in eine Flüssigkeit ein, so erfolgt der capillare Aufstieg, der sowohl für das Lösungsmittel wie für den gelösten Stoff eine charakteristische Größe darstellt. Diesem Aufstieg wirkt die Adsorption in gesetzmäßiger Weise entgegen. Der Adsorptionsisotherme gemäß nimmt die adsorbierte Menge nicht proportional der sinkenden Konzentration ab, sondern sie bleibt in verdünnter Lösung noch verhältnismäßig groß. Dadurch steigen die Stoffe meist bis zu scharf begrenzten Zonen auf, deren Höhe über dem Flüssigkeitsspiegel durch die chemische Natur der Substanz bedingt ist.

Zum Capillarisieren schneidet man sich aus Filtrierpapier<sup>3</sup> — gut geeignet ist das Papier Nr. 598 der Firma C. Schleicher & Schüll — in der Längsrichtung<sup>4</sup> entsprechend lange, etwa 0,5—2,0 cm breite Streifen aus. Man befestigt sie an einem waagrechten Glasstab und läßt sie etwa 3—5 cm tief in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen<sup>5</sup>. Zum Schutze gegen Verstaubung und gegen zu rasche Verdunstung (Luftbewegung) arbeitet man unter Glaskästen oder Glasglocken. Man kann aber nach F. GOPPELSROEDER die Streifen Filtrierpapier auch zwischen zwei aufeinander liegende Glaslineale bringen, deren vorderes mit einer Millimeterskala versehen ist. Die Papierstreifen müssen schmaler als die Glaslineale sein und sollen unten etwa 4—6 cm herausragen, damit zwar die Streifen, nicht aber das Doppelglaslineal in die Lösung eintauchen. Der Abstand des letzteren vom Flüssigkeitsspiegel soll mindestens 1 cm

<sup>1</sup> Des historischen Interesses wegen sind nachstehend die wichtigsten Arbeiten von F. GOPPELSROEDER zusammengestellt: a) Über ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen. Verhandl. naturforsch. Ges. Basel, 1861. — b) Note sur une méthode nouvelle propre à déterminer la nature d'un mélange de principes colorants. Bull. Soc. ind. Mulhouse, 1862. — c) Zur Infektion des Bodens und Bodenwassers, S. 16 u. 17. Methode zur Nachweisung von Farbstoffspuren in der Erde. Programm der Baseler Gewerbeschule, 1872. — d) Über die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse. Kap. VII: Über den Nachweis der bei der Elektrolyse nebeneinander entstehenden und miteinander gemischten Farbstoffe. Zeitschr. f. Österr. Wollen- u. Leinenind. 1884/85. — e) Über Capillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Mitt. k. k. Technolog. Gewerbemuseums in Wien, Sekt. f. chem. Gewerbe, 1888, H. 3 u. 4; 1889, H. 1—4. Dazu 78 Seiten Beilagen. Mülhausen i. E. 1889. — f) Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen. Mit dem Schlußkapitel: Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Verhandl. naturforsch. Ges. Basel 1901, 14; 545 Seiten, 58 lithographische Tafeln, 1 Lichtdruck. — g) Studien über die Anwendung der Capillaranalyse: I. bei Harnuntersuchungen, II. bei vitalen Tinktionsversuchen. Verhandl. naturforsch. Ges. Basel 1904, 17; 198 Seiten, 130 lithographische Tafeln, 21 Lichtdruckbilder. — h) Anregung zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Capillaranalyse. 239 Seiten. Basel: Helbing u. Lichtenhahn 1906. — i) Neue Capillar- und capillaranalytische Untersuchungen. Verhandl. naturforsch. Ges. Basel 1907, 19; 81 Seiten Text, 52 Tafeln Textbeil. Basel: Georgs Verlagsbuchh.

<sup>2</sup> Nach N. SAHLBOM sollen die Poren des Filtrierpapiers Nr. 598 von der Firma C. Schleicher & Schüll rund 0,05 mm weit sein. Kolloidchem. Beih. 1910, 2, 113.

<sup>3</sup> Um den Einfluß des Papiers auszuschalten, ist es ratsam, die gleiche Sorte wenigstens für eine Versuchsreihe beizubehalten.

<sup>4</sup> D. h. in der Richtung, wie das Papier auf der Maschine fabriziert wurde, da in dieser Richtung die Saugkraft am stärksten ist.

<sup>5</sup> Genaue Anweisungen über eine Apparatur gibt H. PLATZ: Über die Capillaranalyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Laboratorium. Leipzig: Dr. W. Schwabe 1922.

groß sein. Als Lösungsmittel dient beim Capillarisieren vor allem Wasser, seltener Alkohol. Je nach den besonderen Umständen können sich aber auch Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther usw. als vorteilhaft erweisen. Die Reinheit des Lösungsmittels ist jeweils sicherzustellen.

Es leuchtet ein, daß die Steighöhe, wenn sich die Streifen zwischen den Glaslinealen befinden, eine größere ist, als wenn sie frei aufgehängt sind. In einer größeren Steighöhe aber liegt insofern ein Vorteil für die Capillaranalyse, als dadurch die Änderung der Konzentration der Komponenten eines Systems ebenfalls vergrößert wird. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, hat R. RAPP<sup>1</sup> mit seinen Mitarbeitern versucht, langgezogene Capillarbilder zu gewinnen.

Art der Flüssigkeit	Steighöhen nach der Anordnung von F. GOPPELSROEDER	R. RAPP	Zu diesem Zwecke stellt er einen in der Hälfte umgefaltzten, etwa 56 cm langen Papierstreifen (aus geripptem Papier) in ein entsprechend weites Glasrohr, das in die
Wasser . . . .	13,0 cm	16,5 cm	
Äthylalkohol . .	8,0 „	12,0 „	
Äther . . . . .	7,5 „	16,5 „	

zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht und oben mit einem Stopfen verschlossen wird. Die auf diese Weise erzielte Vergrößerung der Steighöhe ist nach der vorstehenden Zusammenstellung erheblich. Es sei darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von angefeuchteten Capillarstreifen sowie beim Arbeiten im luftverdünnten Raum ebenfalls vergrößerte Steighöhen zustande kommen.

Eine wertvolle Möglichkeit, den Verlauf der Analyse zu beeinflussen, liegt darin, daß man die Capillarstreifen mit gewissen Stoffen vorbehandelt (mit Metalloxyden, Eiweißlösungen usw.). Dadurch kann das Steigvermögen z. B. verringert, die Adsorptionskraft erhöht werden. R. RAPP hält die in einer Lösung befindlichen Farbstoffe (Chlorophyll, Blutfarbstoff) dadurch vor dem capillaren Aufstieg zurück, daß er den Streifen an der Eintauchzone mit einer Aufschwemmung von aktiver Kohle, von Bleicherde oder von kolloider Kieselsäure behandelt. Ein mit etwas Ammoniak an der Eintauchzone getränkter Capillarstreifen verhindert das Aufsteigen gelöster Alkaloide.

Was die Versuchsdauer anlangt, so stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Man stellt entweder sog. Zeitbilder her, indem man die Streifen eine bestimmte Zeitlang in die Lösung eintauchen läßt; oder aber man erzeugt sog. Erschöpfungsbilder, die in der Weise zustande kommen, daß man den Versuch bis zur vollständigen Aufsaugung der Flüssigkeit fortsetzt.

Unter Umständen bedeutet eine Wiederholung des Capillarisierens einen Vorteil. Man kann etwa so vorgehen, daß man das Erschöpfungsbild einer wäßrigen Lösung nach dem Trocknen im Schutzglasrohr z. B. in Alkohol eintauchen läßt. Dieser steigt rasch hoch und kann, je nach der Löslichkeit und dem Adsorptionsverhalten der anwesenden Stoffe, erneut eine räumliche Differenzierung verursachen.

### b) Auswertung der Capillarbilder.

Bei der Auswertung der Capillarbilder ist auf eine ganze Reihe von Einzelheiten zu achten, deren wichtigste nachstehend kurz besprochen sind:

α) Die Eintauchzone des Capillarstreifens ist insofern charakteristisch, als sich hier viele organische (nicht steigende) Bestandteile der Untersuchungslösung niederschlagen. Aber auch Komponenten im kolloiden Zustand können in dieser Zone abgeschieden sein, sei es, daß sie hier adsorbiert, sei es, daß sie beim Capillarisieren koaguliert worden sind. F. FICHTER und N. SAHLBOM<sup>2</sup>

<sup>1</sup> R. RAPP: Pharmaz. Ztg. 1928, 73, 1585. — C. A. ROTHENHEIM: Pharmaz. Ztg. 1929, 74, 1604. — J. DEININGER: Pharmaz. Ztg. 1930, 75, 247.

<sup>2</sup> F. FICHTER u. N. SAHLBOM: Kolloid-Zeitschr. 1911, 8, 1.

zeigten, daß das beim capillaren Aufstieg des Wassers sich negativ aufladende Filtrierpapier die positiven Kolloide an der Eintauchgrenze zur Ausfällung bringt, während die negativ geladenen ungehindert hochsteigen.

β) Die obere Endzone zeigt bei vielen Capillarbildern schwach gelbliche Farbtöne, die, auf Verunreinigungen des Papiers oder der Lösung beruhend, die Festlegung der Maximalsteighöhe auch beim getrockneten Streifen ermöglichen. Fehlt diese leicht gefärbte Endzone, dann muß man die Höhengrenze rechtzeitig (z. B. durch Einschneiden) markieren.

γ) Hinsichtlich des sonstigen Aussehens der Capillarbilder können allgemein gültige Aussagen nicht gemacht werden. Es sind, je nach der Art der beteiligten Substanzen, alle Möglichkeiten gegeben. Manche gelösten Stoffe steigen fast ohne Abstand zusammen mit dem Lösungsmittel hoch; andere bleiben hinter ihm mehr oder minder weit zurück. Wieder andere geben sich durch eine charakteristische Steighöhe zu erkennen.

δ) Die bei der Capillaranalyse erfolgende Verteilung der Bestandteile der Lösung auf gewisse Zonen kann sich im Falle von Farbstoffen oder farbigen Stoffen ohne weiteres zu erkennen geben<sup>1</sup>. Bei ungefärbten Substanzen aber müssen andere analytische Hilfsmittel herangezogen werden. Hierfür kommen neben den üblichen chemischen Reaktionen auch physikalische Methoden in Betracht. So kann die Auswertung von Capillarbildern, abgesehen von den spektroskopischen Verfahren, wesentlich durch eine Untersuchung im ultravioletten Licht gefördert werden<sup>2</sup>, wobei charakteristische Lumineszenzerscheinungen auftreten können (Analysenquarzlampe).

ε) Die Empfindlichkeit der Capillaranalyse ist außerordentlich groß. F. GOPPELSROEDER konnte an den Capillarbildern noch einwandfrei nachweisen:

Fuchsin in einer Verdünnung von 1 :	185 000 000,
Eosin „ „ „ „	1 : 58 000 000.

Bei den Alkaloiden, die farblose Capillarstreifen liefern, sucht man zunächst die Steighöhe (Anreicherungszone) des Alkaloids und führt hier den Nachweis an Hand spezieller Farbreaktionen. Bei Strychninhydrochloridlösungen war auf diese Weise noch eine Verdünnung von 1 : 96 000 000 identifizierbar, bei Brucinhydrochlorid eine solche von 1 : 9 600 000.

Kaliumhydroxyd war im Capillarstreifen in einer Länge von 15 cm mit Lackmus oder Curcuma noch nachweisbar in einer Verdünnung von 1 : 3300, Kaliumnitrit mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Schwefelsäure in einer solchen von 1 : 300 000.

Man könnte annehmen, daß die große Empfindlichkeit der Capillaranalyse dadurch etwas beeinträchtigt wird, daß man relativ viel Flüssigkeit braucht. Dies kann man vermeiden, wenn man an Stelle eines Streifens Filtrierpapier nur einen Woll- oder Baumwollfaden oder gar nur dünne Cellulosefasern benutzt. Der Versuch ist unter Umständen noch mit 1 Tropfen Untersuchungsflüssigkeit ausführbar.

Wie schon wiederholt betont, ist die Capillaranalyse kein selbständiges analytisches Verfahren. Ihre auf capillaren und adsorptiven Wirkungen beruhende, mehr oder weniger weitgehende Komponententrennung erhält erst in Verbindung mit charakteristischen chemischen Umsetzungen ihren vollen Wert. Sind solche Reaktionen nicht zur Verfügung oder ist das zu untersuchende Stoffsystem zu kompliziert, dann muß man sich mit dem Vergleich mit Testbildern

<sup>1</sup> In einem Gemisch aus Methylenblau und Eosin erhält man eine untere blaue und darüber eine rein rote Zone.

<sup>2</sup> P. W. DANCKWORTT: Luminescenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht, 2. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1929; vgl. ferner dieses Handbuch S. 439.

begnügen, die man sich durch Capillarisieren einer nach Art und Herkunft einwandfreien und bekannten Untersuchungssubstanz verschafft. Was die konstitutionellen Zusammenhänge zwischen Art des Stoffes und Aussehen des Capillarbildes (Filtrierpapier) anlangt, so sind nur einige wenige Gesetzmäßigkeiten bekannt, deren wichtigste nachstehend aufgezählt sind:

α) Wasser besitzt sehr großes Steigvermögen. Seine Adsorption ist meist geringer als die der darin gelösten Stoffe; infolgedessen eilt es diesen voran.

β) Die durch das Zusammenwirken von Capillarität und Adsorption verursachte räumliche Scheidung der Komponenten eines Systems ist bei verdünnteren Lösungen meist weitergehend als bei stärkeren.

γ) Chemisch verwandte Stoffe ähneln bei äquimolekularer Konzentration im allgemeinen einander in der Steighöhe. Letztere nimmt in homologen Reihen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit steigendem Molekelgewicht zu. Mitunter tritt bei einem Vertreter der Reihe ein Maximum ein. Isomere unterscheiden sich bisweilen durch ihre Steighöhe.

δ) Salze<sup>1</sup> steigen meist höher als die ihnen zugrunde liegenden Säuren und Basen. Je stärker die Säure oder Base ist, um so geringer wird im allgemeinen die Steighöhe. Die Salze lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Deren eine umfaßt die Alkali- und Erdalkalisalze, die fast so hoch wie Wasser steigen. Wesentlich geringere Steighöhe erreichen die Vertreter der zweiten Gruppe, zu der z. B. die Aluminium- und Schwermetallsalze gehören.

ε) Positiv geladene Kolloide in wäßriger Lösung werden, wie oben erwähnt, an der negativ geladenen Eintauchgrenze des Filtrierpapiers zurückgehalten und ausgefällt, während negative Kolloide ungehindert aufsteigen. Ähnliches gilt für die negativ geladenen sauren sowie für die positiv geladenen basischen Farbstoffe. Substantive Farbstoffe haben infolge ihrer ausgesprochen passiven Adsorption meist geringe Steighöhe.

### c) Anwendung der Capillaranalyse in der Lebensmittelchemie.

Untersuchung von Wasser. Sehr geringe Gehalte an Eisen geben sich durch eine mit dem Wasser sehr hoch gestiegene, schmale ockergelbe Zone (Nachweis als Berlinerblau) zu erkennen. Der Abdampfdruckstand eines Wassers mit organischen Bestandteilen liefert einen alkoholischen Auszug, der zu charakteristisch gefärbten Zonenbildern führt.

Untersuchung von Bier und Wein. Die natürlichen, aus dem Malz stammenden Farbstoffe des Bieres unterscheiden sich im Capillarbild durch Lage und Farbe der Zonen von Erzeugnissen mit Zusatz von künstlichen Färbemitteln. Zur Analyse dampft man das Bier bis zur Sirupkonsistenz ein, stellt einen Auszug mit absolutem Alkohol her und capillarisiert. Die Auswertung erfolgt an Hand von Teststreifen, wobei die Heranziehung der Analysenquarzlampe sehr wertvoll sein kann.

Die bei Wein erhaltenen Capillarstreifen zeigen meist farbige Zonen — das trifft auch auf Rotwein zu — von recht geringer Lebhaftigkeit. Dies stellt, abgesehen von den differierenden Steighöhen, einen wesentlichen Unterschied gegenüber Weinen mit künstlicher Färbung dar (Anilinfarben, Farbextrakte aus Blumen, Hölzern, Wurzeln, Beeren<sup>2</sup>). Über die Natur der künstlichen Farbstoffe kann eine Untersuchung der Capillarzone Aufschluß geben<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. SKRAUP u. Schüler: Vgl. insbesondere Monatsh. Chem. 1909, 30, 675, 773; 1910, 31, 753, 1067; 1911, 32, 353. — Vgl. auch R. KRULLA: Zeitschr. physikal. Chem. 1909, 66, 307.

<sup>2</sup> Die schwarzroten Beeren des in die Familie der lindenartigen Gewächse gehörigen chilenischen Strauches *Aristotelia Maqui* sollen einem dünnen roten Landwein Farbe, Geschmack und Gepräge eines bordeauxähnlichen Rotweins geben.

<sup>3</sup> Vgl. R. DUBRISAY u. X. ROCQUES: Ann. Falsif. 1914, 7, 341; C. 1914, II, 735.

Untersuchung von Fruchtzubereitungen. Ähnliche Betrachtungen wie für Wein und Bier gelten auch für die Fruchtzubereitungen (Säfte, Gelees, Marmeladen, Obstkraut usw.). Auch die Farbe des Essigs ist einer capillaranalytischen Auswertung zugänglich.

Untersuchung von Fetten und Ölen<sup>1</sup>. Die Heranziehung der Capillaranalyse (Steighöhe) zur Untersuchung und Identifizierung von Fetten liefert nur sehr wenig Anhaltspunkte<sup>2</sup>. Dagegen geben sich mitunter gewisse darin enthaltene Begleitstoffe (Farbstoffe usw.) zu erkennen. Man capillarisiert Fette am besten in Lösung von Aceton, Äther, Benzin usw. (Verdünnung 1:10 ist gut geeignet<sup>3</sup>). Dies gilt insbesondere für die Untersuchung der Butter (am besten alkoholischer Auszug) zur Feststellung, ob natürliche oder künstliche Färbung vorliegt. Lebertran soll deutlich am Verhalten des Capillarstreifens im ultravioletten Licht zu erkennen sein<sup>4</sup>.

Untersuchung von Gewürzen. Besonders bei der Echtheitsbestimmung von Safran ist die Capillaranalyse wertvoll geworden<sup>5</sup>. Der echte Farbstoff gibt nach F. GOPPELSROEDER nur mehr oder weniger dunkel orangefarbige oder schwach gelbliche Zonen.

Bei der Untersuchung von Fleisch- und Wurstwaren, Gemüse und Gemüsekonserven, Kaffee, Tee usw. wird man aus der Capillarisation entsprechender Auszüge in vielen Fällen Anhaltspunkte für eine Bewertung und Beurteilung erlangen.

Insbesondere von Interesse ist auch der capillaranalytische Nachweis von Konservierungsmitteln. Die aus Extrakten von Lebensmitteln im Capillarstreifen sehr hoch ansteigende Salicylsäure läßt sich mittels der Ferrichloridreaktion deutlich erkennen. Die den Fetten zugesetzte Benzoe- oder Salicylsäure liefern aus einer passenden Lösung Capillarstreifen, die unter der Analysenquarzlampe in charakteristischer Weise aufleuchten<sup>6</sup>.

Untersuchung von Milch. An der Eintauchzone kommt es zu einer Ausscheidung von Butterfett, dessen Menge je nach dem Fettgehalt der Milch (Rahm, Vollmilch, Magermilch) wechselt. Löst man das Fett mittels Äthers ab, so hinterbleibt ein weißer Rückstand von vorzugsweise Mineralstoffen. Die Steighöhen nehmen mit der Verdünnung der Milch zu. Die entfetteten Streifen geben in der entsprechenden Zone eine deutliche Reaktion auf Eisen. Das unter der Eisenzone liegende Gebiet ist stark eiweißhaltig (Reaktion mit Reagens nach MILLON). Das Chlorion der Milch steigt mit dem Wasser sehr hoch an und ist im wäßrigen Extrakt des entfetteten Streifens nachweisbar. Die Reaktion auf Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (nach Veraschen der einzelnen Zonen) ist sehr stark positiv in der Eintauchzone und nimmt mit der Steighöhe allmählich ab.

#### d) Sonstige Anwendungen der Capillaranalyse.

Um zu einer abgerundeten Vorstellung über die analytische Bedeutung der Capillaranalyse zu gelangen, sind nachstehend noch einige auf andern Gebieten liegende praktische Beispiele kurz angeführt. Es sei hingewiesen auf die

<sup>1</sup> Die capillaranalytische Untersuchung von Harzen ist besonders von E. STOCK ausgeführt worden (C. 1926, II, 1206).

<sup>2</sup> Vgl. L. UBBELOHDE: Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. 1, S. 357. Leipzig: S. Hirzel 1908.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. C. A. ROTHENHEIM: Pharmaz. Ztg. 1929, 74, 1604.

<sup>4</sup> C. A. ROTHENHEIM u. L. LETTENMAYER: Pharmaz. Ztg. 1930, 75, 862.

<sup>5</sup> E. VINASSA: Arch. Pharmaz. 1892, 230, 353. — R. KAYSER: Über die Verwendung der Capillaranalyse bei den Untersuchungen des Safrans. Forschungsber. über Lebensmittel 1894, 1, 430; C. 1894, II, 898.

<sup>6</sup> J. DENNINGER: Pharmaz. Ztg. 1930, 75, 247.

Anwendung zur Trennung von Bakterien<sup>1</sup> sowie von Enzymen, auf die Benutzung (oft in Verbindung mit der Lumineszenzanalyse) in der Pharmazie<sup>2</sup> zur Prüfung von Herkunft, Reinheit und Identität arzneilicher Zubereitungen (z. B. Unterscheidung der Originalpräparate von nachgemachten Erzeugnissen, Unterscheidung von Digitalispräparaten, Prüfung der Haltbarkeit von Alkaloidlösungen). Bei Tinkturen kann die Capillaranalyse sogar oft die einzige Möglichkeit sein, um festzustellen, ob die Herstellung auf dem Wege der Perkolation oder der Maceration erfolgt ist.

Eine sehr interessante und aussichtsreiche Anwendung hat schließlich die Capillaranalyse in neuester Zeit bei der von F. FEIGL<sup>3</sup> begründeten Tüpfelanalyse gefunden.

Anstatt die Capillaritätsversuche in der von F. GOPPELSROEDER vorgeschlagenen Art mit hängenden Papierstreifen auszuführen, benutzt TH. BAYLEY<sup>4</sup> ein Stück Filtrierpapier in horizontaler Lage. Das selektive Adsorptionsverhalten für Wasser und gelösten Stoff wirkt sich dann beim Aufbringen eines Tropfens der Lösung durch Bildung konzentrischer Kreise aus, deren äußerster meist aus dem in den Capillaren rasch fortstrebenden reinen Wasser besteht, während sich die gelösten Stoffe in Kreiszone geringerem Durchmessers anreichern. Ein Tropfen Methylenblaulösung auf Filtrierpapier liefert z. B. einen innern gefärbten Kreis, der konzentrisch von einer ungefärbten Wasserzone umgeben ist; sehr charakteristisch macht sich der Einfluß der Capillaritätskräfte auch bei den acidimetrisch-alkalimetrischen Indicatorpapieren bemerkbar<sup>5</sup>. F. FEIGL benutzt diese Erscheinungen in systematischer Weise in der „Tüpfelanalyse“. Die auf die Wirkung der capillaren Kräfte zurückgehenden Konzentrationsänderungen bedeuten eine Empfindlichkeitssteigerung der Identifizierungsreaktionen. Erfolgt fernerhin eine mehr oder minder weitgehende räumliche Trennung der anwesenden Komponenten, dann ist bei der Tüpfelanalyse in einfachster Weise der Nachweis verschiedener Stoffe nebeneinander ausführbar.

### Buch-Literatur.

R. VON DALLWITZ-WEGENER: Neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. Berlin u. München: Oldenburg 1919. — H. FREUNDLICH: Capillarchemie, 4. Aufl. Bd. 1. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. — O. KAUSCH: Die aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung. Ergänzungsband. Halle (Saale): W. Knapp 1932. — L. MICHAELIS: Praktikum der Physikalischen Chemie. Berlin: Julius Springer 1921. — W. OSTWALD: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. u. 10. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1927. — OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl., herausgegeben von C. DRUCKER. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931. — H. RHEINOLDT: Capillar- und Adsorptionsanalyse; in J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, Allgem. Teil, S. 291. Leipzig: Georg Thieme 1925. — L. SINGER: Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden: Theodor Steinkopff 1929.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Arch. Hygiene 1920, 89, 71; C. 1920, I, 389; Kolloid-Zeitschr. 1920, 27, 205.

<sup>2</sup> H. KUNZ-KRAUSE in H. THOMS: Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. 2, S. 139. Untersuchungsmethoden. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1925.

<sup>3</sup> F. FEIGL: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931.

<sup>4</sup> TH. BAYLEY: Journ. Chem. Soc. London 1878, 33, I, 304; C. 1878, 453, 627. — Nach TH. BAYLEY ist diese Tropfenmethode angewendet worden z. B. von L. REED (Chem. News 1901, 67, 261) sowie von H. TREY (Zeitschr. analyt. Chem. 1898, 37, 743); bei letzterem auch Angabe einer einfachen Apparatur, um capillare Tropfen gleichmäßig auf das Papier zu bringen.

<sup>5</sup> I. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch der Farbenindikatoren, 3. Aufl. S. 345. Berlin: Julius Springer 1926.

# Löslichkeit.

Von

Professor DR. A. BÖMER und DR. R. GRAU-Münster i. W.

Mit 15 Abbildungen.

**Theoretisches:** Löst sich ein Stoff in einem Lösungsmittel, so entsteht eine Lösung, die homogen ist und im Gegensatz zu Suspensionen und kolloidalen Lösungen als eine wahre Lösung bezeichnet wird, d. h. der gelöste Stoff ist in der Lösung in molekularer Verteilung vorhanden. Die in der Lösung befindliche Menge an gelöstem Stoff ist ihre Konzentration. Die Unterscheidung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist bei Lösungen zweier Flüssigkeiten ineinander oft schwierig, mitunter undurchführbar. Ist Wasser der eine Bestandteil der Lösung, so spricht man von wässrigen Lösungen.

Besteht Gleichgewicht zwischen dem gelösten Stoff und der Lösung, nimmt also die Lösung keine weiteren Mengen von dem zu lösenden Stoff auf, so ist sie gesättigt. Hierbei ist es gleichgültig, ob das Gleichgewicht von der einen Seite, den reinen Stoffen, oder von der anderen Seite, der bei höherer Temperatur gesättigten Lösung, erreicht wird (GAY-LUSSAC). Dieses Gleichgewicht wird am besten erreicht durch Schütteln des Lösungsmittels mit einem Überschuß an zu lösendem Stoff, der nach Erreichung der Sättigung als Bodenkörper vorhanden sein muß. Ungesättigt ist eine Lösung, die noch Substanz aufzunehmen vermag, übersättigt, wenn sich aus ihr die Substanz wieder auszuschcheiden beginnt. Hierbei ist zu beachten, daß übersättigte Lösungen mehr oder weniger dazu neigen, metastabile Gleichgewichte zu bilden.

Die Löslichkeit wird definiert als Gramm gelösten Stoffes in 100 g Lösung ( $L_1$ ). **RAOULT** gibt die Löslichkeit an in Gramm gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel ( $L_2$ ). Schließlich ist noch die Raumlöslichkeit von **ARRHENIUS** zu nennen, die wiedergegeben wird durch Gramm Substanz in 100 cem Lösung ( $L_3$ ). Da man in der Literatur alle drei Angaben vorfindet, mag hier eine Umrechnungsformel gute Dienste leisten:

$$L_1 = \frac{L_2}{1 + L_2} = \frac{L_3}{d}.$$

Für die Umrechnung von  $L_3$  in  $L_1$  ist also das Spezifische Gewicht  $d$  der Lösung in Rechnung zu setzen. Bei sehr verdünnten Lösungen ist  $L_1 = L_2$ ; handelt es sich um wässrige, sehr verdünnte Lösungen, so ist ohne großen Fehler  $L_1 = L_2 = L_3$ . Die in der Literatur oft anzutreffende Bezeichnung „Molenbruch“ der gesättigten Lösung ist das Verhältnis der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes zu der in der Lösung vorhandenen Gesamtmenge an Molekülen Lösungsmittel + gelöster Substanz.

**Abhängigkeit der Löslichkeit von verschiedenen Komponenten:** Die Löslichkeit ist in starkem Maße von der Natur der beiden Bestandteile und von der Temperatur abhängig.

Sehr unwesentlich hingegen ist der Druckeinfluß. Da nach dem Gesetz vom kleinsten Zwange (**LE CHATELIER-BRAUNSCHE**s Prinzip) eine Drucksteigerung mit einer Volumverminderung verbunden ist, das Volumen der Lösung bei der Auflösung der meisten Stoffe also kleiner wird, so wird die Löslichkeit mit steigendem Druck zunehmen. Der Einfluß ist aber, abgesehen von sehr hohen Drucken, außerordentlich gering. Er kommt also bei den gewöhnlichen Druckschwankungen praktisch nicht in Frage.

Wegen der starken Abhängigkeit der Löslichkeit von der Natur des zu lösenden Stoffes ist es unbedingt erforderlich, die Beschaffenheit des Stoffes, der sich mit der Lösung im Gleichgewicht befindet, also des Bodenkörpers, zu beachten. Jede Änderung in seiner chemischen Zusammensetzung oder in seinen physikalischen Eigenschaften bedingt eine Änderung der Löslichkeit.

Die Löslichkeitsangaben müssen sich, der großen Temperaturabhängigkeit wegen, immer auf diejenige Temperatur beziehen, bei der die Löslichkeitsbestimmung ausgeführt ist. Zahlen ohne Temperaturangaben sind wertlos. Für gewöhnlich steigt die Löslichkeit mit der Temperatur an. Es sind aber auch Substanzen bekannt, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt (Calciumchromat und -citrat, verschiedene Flüssigkeiten). Die Änderung der Löslichkeit je Temperaturgrad wird als der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bezeichnet. Er ist in den meisten Fällen positiv, extrem klein beim Natriumchlorid, d. h. die Löslichkeit des Natriumchlorids in Wasser ist von der Temperatur fast unabhängig. Für die Wiedergabe von Löslichkeitsangaben wählt man neben der zahlenmäßigen Darstellung gern die graphische Methode (Abb. 1).

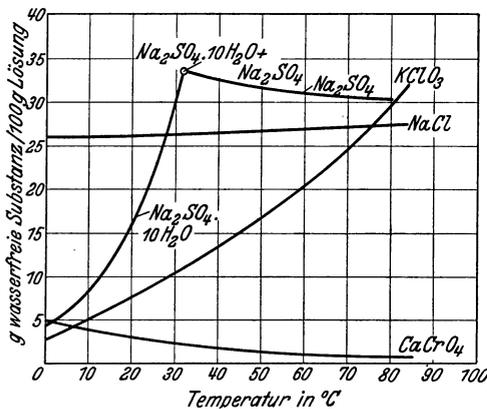


Abb. 1. Löslichkeitskurven.

den Lehrbüchern das Natriumsulfat angeführt, umwandelt:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Erwähnt sei noch, daß eine Vorausbestimmung der Löslichkeit aus anderen physikalischen Werten noch nicht möglich ist. Wohl aber sind gewisse Regeln aufgefunden worden. So ist die chemische Ähnlichkeit des zu lösenden Stoffes mit dem Lösungsmittel günstig für die Löslichkeit. In Wasser lösen sich organische Stoffe mit Hydroxylgruppen gut und zwar um so besser, je mehr Hydroxyle vorhanden sind. Andererseits vermindert die Anreicherung von Kohlenstoffatomen und Halogenen die Löslichkeit in Wasser. Bei der Löslichkeit von Isomeren zeigt sich ein Zusammenhang mit den Schmelzpunkten insofern, als die niedrigerschmelzende Form die größere Löslichkeit besitzt.

## I. Allgemeines zur Bestimmung der Löslichkeit.

### 1. Feste Stoffe.

Feste Stoffe sind möglichst fein zu pulvern, da die kleinen Krystalle wegen der Mitwirkung der Oberflächenenergie eine größere Löslichkeit besitzen als die größeren Krystalle.

Unterhalb von  $2\ \mu$  spielt die Korngröße eine wesentliche Rolle; die Löslichkeit ist hier gegenüber der normalen größer. Ein nicht ganz gleichmäßig zerriebener Stoff kann daher zu Fehlern im Ergebnis Anlaß geben. Da zuerst eine Auflösung der kleinen Teilchen stattfindet, würden in der Nähe des Sättigungspunktes, wo die Auflösungsgeschwindigkeit sehr langsam geworden ist, in der Lösung nur noch die größeren Krystalle vorhanden sein. Um diesen Fehler zu vermeiden, geht man am besten von einer mit größeren Krystallen annähernd gesättigten Lösung aus, die man dann mit einem Überschuß feingepulverter Substanz bis zu ihrer Sättigung weiter behandelt. Da die Sättigung je nach der Art des Stoffes mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, ist ein Anhalt für die Dauer der

Einwirkung bis zur Sättigung nicht von vornherein zu geben. Hier muß ein Vorversuch entscheiden. Wohl aber läßt sich die Geschwindigkeit der Auflösung steigern durch ständige Bewegung, wie Schütteln und Rühren.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit muß die Bestimmung im Thermostaten erfolgen, der auf die gewünschte Temperatur eingestellt und durch Thermoregulatoren lange konstant gehalten werden kann.

Bei der Ausführung überzeugt man sich durch wiederholte Konzentrationsbestimmungen in Zwischenräumen von der Sättigung der Lösung. Sicherer, aber nicht notwendig, ist die Erreichung des Gleichgewichts von beiden Seiten her, die dasselbe Resultat ergeben müssen.

Die Bestimmung der Löslichkeit kann auf analytischem und auf synthetischem Wege erfolgen.

a) Analytisch: Hier wird die Temperatur konstant gehalten und die sich einstellende Konzentration ermittelt. Das kann geschehen durch Schütteln des im Überschuß vorhandenen festen Stoffes mit dem Lösungsmittel bis zur Sättigung oder durch Herstellen einer bei höherer Temperatur als der Versuchstemperatur gesättigten Lösung, die bei der Versuchstemperatur mit einem Überschuß des Stoffes in Berührung gehalten wird, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

b) Synthetisch: Bei diesem Verfahren ist die Konzentration gegeben; es wird die Temperatur ermittelt, bei der die Sättigungskonzentration erreicht ist, es wird also die Temperatur bestimmt, bei der sich die vorher gewogenen Stoffe gerade auflösen.

Das analytische Verfahren ist das genauere und wird bei festen Stoffen allgemein angewandt. Die synthetische Methode hingegen ist mehr für die Bestimmung der Löslichkeiten von Flüssigkeiten geeignet. Jedoch findet man in der Literatur auch die Anwendung auf feste Stoffe. Vorgezogen wird sie dort, wo es sich um Lösungsmittel handelt, die der Luft nicht ausgesetzt werden dürfen, da das Verfahren die Benutzung zugeschmolzener Gefäße gestattet.

## 2. Flüssigkeiten.

Bei Flüssigkeiten ist die Bestimmung der Löslichkeit selbstverständlich nur nötig, wenn es sich um eine teilweise Löslichkeit handelt. Jeder Temperatur entspricht eine ganz bestimmte Löslichkeit der einen Flüssigkeit in der anderen und umgekehrt. Wird die Temperatur gesteigert, so nähert sich in den meisten Fällen die Zusammensetzung der beiden Lösungen, bis sie im „kritischen Lösungspunkt“ identisch werden, d. h. es tritt vollkommene Mischbarkeit ein. Es kommt aber auch vor, daß beide Löslichkeiten mit steigender Temperatur abnehmen oder schließlich steigt die eine Löslichkeit, während die andere fällt, wie es bei dem System Wasser—Äther der Fall ist.

Das Volumen einer Lösung ist nie gleich der Summe der Teilvolumen; meistens findet eine Zusammenziehung statt. Die Bestimmung geschieht in der Regel nach der synthetischen Methode: Man stellt die Temperatur fest, bei der die zu lösende Flüssigkeit aus der klaren Lösung als feine Trübung erscheint, bzw. die Trübung wieder verschwindet. Diese „kritische Trübung“ darf nicht verwechselt werden mit der Ausscheidung zweier Phasen. Durch wiederholtes Einengen des kritischen Trübungspunktes kann die Temperatur genau festgestellt werden. In Gebrauch, wenn auch seltener, ist aber auch die analytische Methode, die in der Bestimmung der Volumen beider Flüssigkeiten zu einem ganz brauchbaren Verfahren ausgearbeitet ist.

### 3. Gase.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wird nach W. OSTWALD definiert als das Verhältnis des gelösten Gasvolumens  $V_g$  zu dem Volumen der absorbierenden Flüssigkeit  $V_f$ :

$$\alpha = \frac{V_g}{V_f}.$$

Früher gebrauchte man den BUNSENSchen Absorptionskoeffizienten, der die Kubikzentimeter gelösten Gases, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, in der Volumeneinheit der Lösung angab.

Die Löslichkeit der Gase ist, im Gegensatz zu der fester und flüssiger Stoffe, in starkem Maße vom Drucke abhängig. Für diese Druckabhängigkeit gilt das HENRYsche Gesetz, welches aussagt, daß die von einer Flüssigkeit absorbierte Gasmenge dem Druck, unter dem das Gas steht, bei sonst gleichen Bedingungen, proportional ist.

Da das HENRYsche Gesetz von den Gasgesetzen abhängig ist, gehorchen die bei hohen Drucken bestimmten Löslichkeiten dem Gesetze nicht mehr. Weitere Ausnahmen bilden die Löslichkeiten derjenigen Gase, die mit dem Lösungsmittel chemische Reaktionen eingehen.

Die Löslichkeit der Gase ist weiterhin von der Temperatur abhängig: Bei den meisten Gasen nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Angaben der Löslichkeit von Gasen müssen daher stets unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur erfolgen.

Der Gleichgewichtszustand wird bei Gasen wesentlich schneller erreicht als der fester und flüssiger Stoffe mit der Lösung. Übersättigungen treten wohl leichter auf als bei festen Körpern, lassen sich aber ebenso leicht wieder aufheben, wie durch Einleiten anderer Gase, durch Stoß, Einführen fester, poröser Stoffe usw.

## II. Verfahren der Löslichkeitsbestimmung.

### 1. Schüttelapparaturen.

Die innige Berührung des zu lösenden Stoffes mit dem Lösungsmittel wird entweder durch intensive Rührung oder durch längeres Schütteln erreicht.

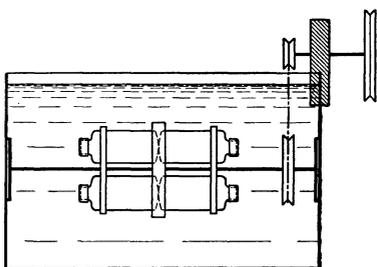


Abb. 2.  
Schüttelapparat im Thermostaten.

Das Rühren erfolgt meistens entweder durch einen mechanischen Rührer in rotierender oder in Auf- und Abbewegung durch den Motor. Die Auf- und Abbewegung des Rührers erzielt in der Regel eine bessere Wirkung als ein rotierender, mit Flügeln versehener Rührer. Zur Ausführung des Schüttelns kann jede beliebige Schüttelvorrichtung gewählt werden, vorausgesetzt, daß sie in einen Thermostaten paßt. Gut geeignet ist der von A. A. NOYES<sup>1</sup> angegebene Apparat, bei dem die Substanz mit dem Lösungsmittel in Flaschen im Thermostaten geschüttelt wird

(Abb. 2). Die Flaschen werden sorgfältig verschlossen, entweder mit Glas- oder besser mit Gummistopfen und übergezogener Gummikappe. Besser jedoch als dieses, immer nur in einer Richtung stattfindende Schütteln ist das Herumwirbeln durch geeignete Schüttelapparate<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> A. A. NOYES: Zeitschr. physikal. Chem. 1892, 9, 606.

<sup>2</sup> Die Firma Franz Hegershoff in Leipzig bringt einen Schüttelapparat in den Handel, bei dem die Richtung der Bewegung anhaltend und schnell wechselt, so daß ein Quirlen entsteht.

## 2. Abpipettieren der gesättigten Lösung.

Von großer Bedeutung ist die richtige Entnahme der klaren, gesättigten Lösung. Hat man mittels Schüttelns eine gesättigte Lösung erhalten, so läßt

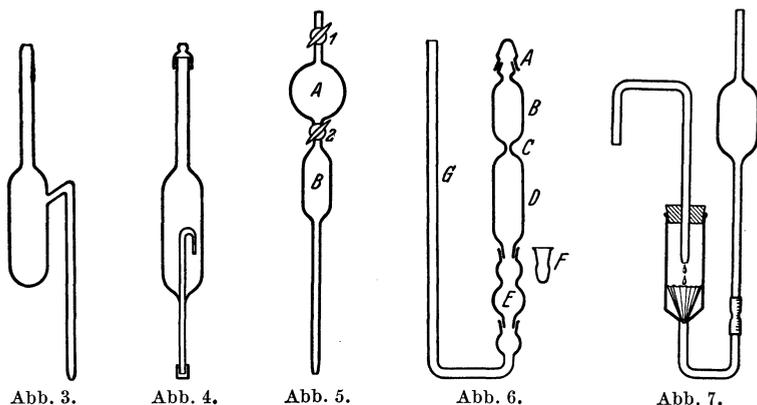


Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 5.

Abb. 6.

Abb. 7.

Pipetten für Löslichkeitsbestimmungen.

man im Thermostaten den Bodenkörper sich absetzen und entnimmt dann mit einer geeigneten Pipette die Lösung. Um zu verhindern, daß Bodenkörper mit aufgenommen wird, muß die Lösung filtriert werden. Dies geschieht in einfacher Weise durch Vorschalten eines mit Watte, Asbest, Glaswolle od. dgl. gefüllten Glasröhrchens mittels eines Gummischlauches vor dem Ausfließende der Pipette. Dadurch verhindert man gleichzeitig ein Verdampfen des Lösungsmittels und ein Auskrystallisieren der gelösten Substanz, da ja die Filtration im Thermostaten erfolgt. Entweder kann man nun, je nach der Art der Angabe der Löslichkeit den Rauminhalt oder das Gewicht der bis zu einem Eichstrich gefüllten Pipette feststellen.

Am einfachsten ist die Anwendung einer gewöhnlichen Pipette. Will man aber das Gewicht der entnommenen Lösung kennen, so muß man besondere Pipetten verwenden.

Die Abb. 3 und 4 zeigen solche Formen. Eine andere Art gibt Abb. 5. Es ist eine mit zwei Hähnen versehene Pipette. Die Glaskugel *A* wird bei geöffnetem Hahn *1* über einer Flamme erwärmt. Hierbei dehnt sich die Luft aus. Schließt man nun den Hahn *1*, so entsteht beim Abkühlen in *A* ein Vakuum, das beim Eintauchen der Pipette in die Lösung und Öffnen des Hahnes *2* die Lösung in *B* hineinsaugt. VAN'T HOFF und MEYERHOFFER<sup>1</sup> geben eine Pipette an, wie sie Abb. 6 zeigt. *BD* ist die Pipette, die eine Länge von 10 cm hat und bei *C* verengt ist; diese Verengung erleichtert das Aufhängen für die Wägung. *A* und *F* sind Glasstöpsel, die nach dem Füllen aufgesetzt werden können. *E* ist mit Asbest oder einem anderen Filtermaterial gefüllt. Ist die zu entnehmende Lösung mit einer Ölschicht bedeckt, so dient das mit der Pipette verbundene Rohr *G* zur Einführung derselben. Rohr *G* wird dann unterhalb der Ölschicht abgenommen. Alle Teile schließen mit Schliffen zusammen.

Ist der Bodenkörper in zu feiner Verteilung vorhanden, muß also ein Verstopfen des Wattleilters befürchtet werden, so kann die Entnahme nach ROTHMUND<sup>2</sup> auch durch ein kleines Faltenfilterchen bewerkstelligt werden (Abb. 7). — Einen recht einfachen Apparat beschreibt auch J. SCHRÖDER<sup>3</sup>.

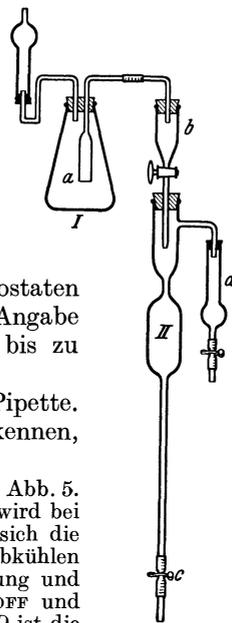


Abb. 8. Apparat zur Löslichkeitsbestimmung unter Ausschluß von Kohlensäure.

<sup>1</sup> VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER: Zeitschr. physikal. Chem. 1898, 27, 75.

<sup>2</sup> ROTHMUND: Zeitschr. physikal. Chem. 1909, 69, 523.

<sup>3</sup> J. SCHRÖDER: Zeitschr. analyt. Chem. 1909, 48, 351.

Ist die Abhaltung der Kohlensäure der Luft erforderlich, so kann man nach dem Verfahren von EKECRANZ und PALME<sup>1</sup> arbeiten (Abb. 8). Die beiden Trockenröhren sind mit Natronkalk gefüllt. Zunächst wird bei geschlossenem Rohr *d* kohlenstofffreie Luft durch den Apparat gesaugt. In *I* befindet sich die Lösung. Das mit Baumwolle gefüllte Rohr *a*, das sich zunächst oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befand, wird jetzt in die Flüssigkeit getaucht; in *b* befindet sich ein chemisch reines Filter. Ist der Apparat kohlenstofffrei, wird Hahn *c* geschlossen und bei *d* gesaugt. Dadurch wird die Flüssigkeit in die Pipette *II* überführt. Um Fehler, die durch Absorption kleiner Mengen gelöster Substanz durch Baumwolle und Filter entstehen, zu vermeiden, wird der erste Anteil der abgesehenen Lösung verworfen. Diese Apparatur läßt sich auch mit Vorteil bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln verwenden, da die Filtration in einem vollständig geschlossenen Raume vor sich geht.

Da, wie oben (S. 78) ausgeführt, die Zusammensetzung des Bodenkörpers für die Löslichkeit von Bedeutung ist und in manchen Fällen seine Analyse angebracht erscheint, ist es notwendig, auch den Bodenkörper zu isolieren. TOURNEUX und PERNOT<sup>2</sup> saugen Krystalle mit der Mutterlauge durch einen Heber ab und bringen beides in ein auf die Temperatur der Lösung vorgewärmtes Zentrifugiergefäß. Nach dem Zentrifugieren wird die Flüssigkeit dekantiert, die Krystalle werden gewogen und analysiert.

### 3. Analyse der Lösung.

Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Analyse der richtig abpipettierten Lösung, d. h. die Bestimmung ihrer Konzentration. Die Ausführung der Analyse richtet sich ganz nach der Natur des betreffenden gelösten Stoffes.

a) Direkte Bestimmungen: In sehr vielen Fällen genügt ein einfaches Abdunsten oder Abdampfen des Lösungsmittels mit nachfolgendem Trocknen und Wägen des Rückstandes. Das Entfernen des Lösungsmittels kann geschehen durch Überleiten von Luft oder inerten Gasen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, durch offenes Abdunstenlassen oder Eindampfen im Exsiccator oder Trockenofen bei gewöhnlichem oder geringerem Druck. Die Entscheidung für diese oder jene Art des Entfernens des Lösungsmittels ist abhängig von dem gelösten Stoff, der die Behandlungsart vorschreibt.

b) Indirekte Bestimmungen: Hier lassen sich chemische und physikalische Methoden unterscheiden.

Die Konzentrationsbestimmungen auf chemischem Wege werden sich auf gewichts- und maßanalytische Verfahren beschränken.

Von großer Bedeutung sind die physikalischen Methoden, die dann angewandt werden, wenn die vorher genannten Methoden versagen; sei es, daß der gelöste Stoff beim Verdunsten des Lösungsmittels irgendwelche Veränderungen erfährt — Oxydation, Zersetzung, Sublimation, Verflüchtigung durch zu großen Dampfdruck —, sei es, daß die Konzentration der Lösung zu gering ist, also eine Wägung des Rückstandes oder die Ausführung chemischer Methoden mit zu großen Fehlern behaftet wäre.

α) Optische Verfahren: Die Konzentrationsbestimmung kann erfolgen durch die Bestimmung der Brechungsindices<sup>3</sup>. Zur Verwendung kommen Refraktometer (S. 261) und Interferometer (S. 293)<sup>4</sup>. Besonders letzteres Verfahren wird bei sehr verdünnten Lösungen gern verwendet. MITCHELL<sup>5</sup>, CHÉNEVEAU<sup>6</sup>, OSAKA<sup>7</sup> sowie GETMANN und WILSON<sup>8</sup> messen ebenfalls die Brechungsindices der Lösung und des Lösungsmittels.

β) Capillarimetrische Verfahren: Nach einer Beobachtung von TRAUBE beeinflussen viele Nichtelektrolyte, die in geringster Menge in Wasser gelöst sind, dessen capillare

<sup>1</sup> EKECRANZ u. PALME: Zeitschr. analyt. Chem. 1912, 51, 292.

<sup>2</sup> TOURNEUX u. PERNOT: Bull. Soc. chim. France 1927, (4) 41, 397; C. 1927, I, 2930.

<sup>3</sup> Bei optisch aktiven Substanzen leistet die Bestimmung des Drehwinkels gute Dienste.

<sup>4</sup> Näheres hierüber mag in den einschlägigen Büchern nachgesehen werden, z. B.

W. A. ROTH, Physikalisch-chemische Übungen. Leipzig: Leopold Voß.

<sup>5</sup> MITCHELL: Journ. chem. Soc. London 1926, 1333.

<sup>6</sup> CHÉNEVEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 1922, 174, 815; C. 1922, IV, 104.

<sup>7</sup> OSAKA: Mem. Coll. Eng. Kyoto 1909, 1, 290; C. 1909, II, 93.

<sup>8</sup> GETMANN u. WILSON: Amer. Chem. Journ. 1909, 41, 344.

Steighöhe oft außerordentlich. Es sind für eine Reihe von Stoffen, wie Alkohole, Fettsäuren, Ester usw. gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden: Die Erniedrigung der Capillaritätskonstanten des Wassers wird durch eine gleiche Anzahl von Molekeln gelöster Substanz von Glied zu Glied mit zunehmendem Molekulargewicht im Verhältnis  $1:3:3^2:3^3 \dots$  wachsen. So erniedrigt 1 Mol Amylalkohol die Steighöhe des Wassers ebenso stark wie  $3^4 = 81$  Mole Methylalkohol in verdünnter Lösung. Diese Eigenschaft benutzt S. MOTYLEWSKI<sup>1</sup> zur Löslichkeitsbestimmung verschiedener organischer Substanzen.

γ) Elektrische Verfahren: Handelt es sich bei den gelösten Stoffen um elektrolytisch dissoziierte Substanzen, versagen andererseits die einfachen Bestimmungsarten wegen zu geringer Löslichkeit des Stoffes, so können elektrische Methoden mit großer Genauigkeit zum Ziele führen. In Frage kommen die spezifische Leitfähigkeit der Lösung (S. 257) und die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte durch Herstellen von Ketten (S. 136). Besonders das letztere Verfahren erlaubt die Messung kleinerer Löslichkeiten, als sie durch jedes andere Verfahren gemessen werden können.

δ) Andere Verfahren: Sehr häufig führen auch die Bestimmung der Dichte und colorimetrische Verfahren zum Ziele.

#### 4. Herstellung gesättigter Lösungen.

##### a) Feste Stoffe.

Für die Löslichkeitsbestimmung nach der analytischen Methode<sup>2</sup> sind die weitaus meisten Apparate erdacht worden, die in ihrer oft eleganten Anordnung bestechend wirken. Eine Vorrichtung für das Isolieren der klaren gesättigten Lösung bei der Badtemperatur ist den meisten Apparaten eigen.

α) Denkbar einfach arbeitet F. J. WARD<sup>3</sup>, der in einem Reagenzrohre Substanz und Lösungsmittel  $10-20^{\circ}$  über die Temperatur erhitzt, bei der die Löslichkeit bestimmt werden soll. Unter dauerndem Schütteln wird eine gesättigte Lösung hergestellt, d. h. es muß nach Erreichung des Gleichgewichtes Bodenkörper vorhanden sein. Das Rohr wird alsdann unter wiederholtem Schütteln in Wasser getaucht, das die gewünschte Temperatur besitzt. Ist Gleichgewicht bei dieser Temperatur eingetreten, so wird in das Rohr ein Faltenfilter mit der Spitze nach unten eingeführt. Aus dem Innern des Filters entnimmt man eine bestimmte Menge der klaren Lösung, dampft ein und wägt.

β) Apparat von V. MEYER<sup>4</sup>: Der erste Apparat (Abb. 9), in dem auch die Filtration der Lösung vorgenommen werden kann, ist von V. MEYER erdacht worden.

In *a* ist die feste Substanz und das Lösungsmittel mit Rührer und Glasstab, der den Raum *a* von dem Filterraum *b*, der mit Glaswolle, Papierfilter oder ähnlichem versehen ist, abtrennt. Ist die Sättigung der Lösung erreicht, so wird der Glasstab gelüftet, die Lösung tritt durch das Filter in das Wägegläschen *d* ein. Die Filtration läßt sich durch Saugen an dem Rohre *e* noch beschleunigen. Der ganze Apparat befindet sich in einem Thermostaten. Durch Wiederholung der Entnahme und anschließende Analyse der Lösung nach einer oder mehreren Stunden kann man sich von der Sättigung der Lösung überzeugen. Da hier sowohl Lösung als auch Substanz gewogen werden, ist die Löslichkeit in 100 g Lösung bzw. in 100 g Lösungsmittel gegeben. Durch Ermittlung der Dichte der Lösung würde sich die Löslichkeit auch in 100 ccm Lösung angeben lassen.

Der Apparat von V. MEYER ist noch heute vielfach in Gebrauch. Er ist in der Folge mannigfach abgeändert worden, so von L. TH. REICHER und CH. M. VAN DEVENTER,

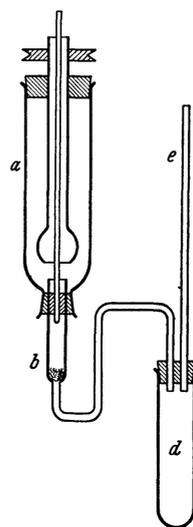


Abb. 9. Apparat zur Herstellung gesättigter Lösungen nach V. MEYER.

<sup>1</sup> S. MOTYLEWSKI: Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. 1904, **38**, 410.

<sup>2</sup> Die synthetischen Methoden, z. B. die von J. CHIPMAN (Journ. Amer. Chem. Soc. 1924, **46**, 2446), A. SMITH und H. E. EASTLACK (daselbst 1916, **38**, 1261) und E. COHEN (Zeitschr. physikal. Chem. 1923, **104**, 323) für höhere Drucke kommen weniger zur Anwendung.

<sup>3</sup> F. J. WARD: Analyst 1919, **44**, 137.

<sup>4</sup> V. MEYER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1875, **8**, 998.

H. GOLDSCHMIDT, BR. PAWLEWSKI, W. R. FORBES<sup>1</sup>, H. KOEHLER<sup>2</sup>, H. GÖCKEL<sup>3</sup>, H. CANTONI<sup>4</sup>, P. v. WEIMARN<sup>5</sup>, P. KUSNEZOW<sup>6</sup>.

γ) Apparat von BR. PAWLEWSKI<sup>7</sup>: Der Apparat (Abb. 10) ist sehr einfach in der Herstellung und im Gebrauch und besonders für Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen geeignet.

In das 10 cm lange und 2 cm weite Probierröhr *A*, in welchem sich der zu untersuchende Stoff und das Lösungsmittel befinden, reicht das Röhr *C*, dessen Mündung mit einem Gaze- oder Leinwandfilter umwickelt ist. Das Röhr *A* steht mit dem tarierten Wägglase *B* zur Aufnahme der bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösung in Verbindung. Bei flüchtigen Lösungsmitteln sind bei *D* und *E* kleine Kühler angebracht.

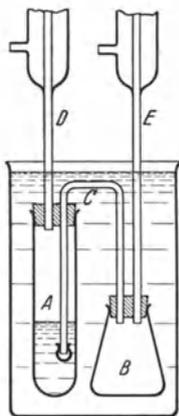


Abb. 10.  
Nach PAWLEWSKI.  
Apparate zur Herstellung gesättigter  
Lösungen.

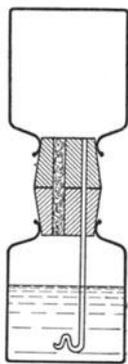


Abb. 11.  
Nach CAMPBELL.  
Apparate zur Herstellung gesättigter  
Lösungen.

Durch die beiden Röhrchen *D* und *E* kann zur Mischung des Stoffes mit dem Lösungsmittel in *A* und zur Übertreibung der gesättigten Lösung von *A* nach *B* Luft in der einen oder der anderen Richtung durchgesaugt werden. Nach der Überführung der filtrierten gesättigten Lösung nach *B* wird das Temperaturbad entfernt, *B* nach dem Abkühlen gewogen und das Lösungsmittel verdampft.

δ) Apparat von A. N. CAMPBELL<sup>8</sup>: Der Apparat (Abb. 11) zeichnet sich ebenfalls durch eine äußerst einfache Anordnung aus.

Er besteht aus zwei senkrecht aufeinanderstehenden, durch Gummistopfen miteinander verbundenen, weithalsigen Flaschen. Durch die Stopfen führen zwei Bohrungen; durch die eine Bohrung geht ein 3 mm weites, mit Glaswolle gefülltes Glasrohr, das als Filter dient, durch die zweite Bohrung ein Glasrohr, das capillar und in S-Form endigt. Im unteren Gefäß befindet sich die zu lösende Substanz mit dem Lösungsmittel. Das Schütteln erfolgt natürlich bei aufrechtstehender unterer Flasche an einer horizontalen

Welle. Nach Eintritt des Lösungsgleichgewichtes wird der Apparat im Thermostaten herumgedreht. Die Lösung fließt jetzt durch das weite Röhr in das vorher gewogene, leere Gefäß, die Luft dieses Gefäßes entweicht durch das enge Röhr. Das S-förmige, capillare Ende verhindert das Eindringen fester Substanz.

Weitere gut arbeitende, aber komplizierte Apparate haben D. TYRER<sup>9</sup>, L. TSCHUGAJEW und W. CHLOPIN<sup>10</sup>, E. COHEN<sup>11</sup>, A. KLEMENC und M. Löw<sup>12</sup> angegeben, auf die hier nur verwiesen werden kann.

## b) Flüssige Stoffe.

α) Analytische Methode: Die Analyse durch Wägung des Rückstandes erfolgt nur selten; in den meisten Fällen wird die Konzentration auf physikalischem Wege ermittelt.

Am gebräuchlichsten ist die volumetrische Methode, die das Volumen des einen oder beider Stoffe zu Beginn und am Schluß des Versuches fest-

<sup>1</sup> W. R. FORBES: Chem. News 1912, 106, 300; C. 1913, I, 582.

<sup>2</sup> H. KOEHLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1879, 18, 239.

<sup>3</sup> H. GÖCKEL: Forsch.-Ber. über Lebensmittel 1897, 4, 173.

<sup>4</sup> H. CANTONI: Ann. chim. analyt. appl. 1904, 9, 81; C. 1904, I, 1103

<sup>5</sup> P. v. WEIMARN: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1906, 38, 228; C. 1906, II, 701.

<sup>6</sup> P. KUSNEZOW: Iswestija des Donschen Polytechn. Inst. 1912, (2), 1, 399; C. 1913, I, 765.

<sup>7</sup> BR. PAWLEWSKI: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 1040.

<sup>8</sup> A. N. CAMPBELL: Journ. chem. Soc. London 1930, 179.

<sup>9</sup> D. TYRER: Journ. chem. Soc. London 1910, 97, 1778.

<sup>10</sup> L. TSCHUGAJEW u. W. CHLOPIN: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1914, 46, 1659; Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. 1914, 86, 154.

<sup>11</sup> E. COHEN: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 112, 150.

<sup>12</sup> A. KLEMENC u. M. Löw: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1930, 49, 629.

stellt. Für diese Bestimmungsart gibt A. REX<sup>1</sup> ein anschauliches Verfahren. Bekannte Volumen des Lösungsmittels und der zu lösenden Flüssigkeit — um in der Terminologie wie bei den festen Stoffen zu bleiben — werden miteinander in besonderen Gefäßen (Abb. 12) geschüttelt. *I* zeigt das Gefäß für Flüssigkeiten mit höherem, *II* das für solche mit niedrigerem Spezifischem Gewicht, als es das betreffende Lösungsmittel besitzt.

Der graduierte Raum, der das Ablesen der Volumen der Flüssigkeit gestattet, wird genau mit Quecksilber kalibriert. In den Raum *b* kommen 150—200 ccm Lösungsmittel. Das Einbringen der Flüssigkeiten geschieht durch ein feines Capillarrohr. In beiden Fällen wird das Gefäß nach dem Füllen zugeschmolzen. Ein kleiner zurückbleibender Luftraum erleichtert das Durchschütteln wesentlich. Ist die Löslichkeit nur gering, die Volumendifferenz vor und nach dem Schütteln also so klein, daß die Ablesung mit erheblichen Fehlern verbunden ist, so kann nicht etwa ein engeres Lumen des capillaren Teiles Abhilfe schaffen — hier würden die Oberflächenkräfte stark mitwirken —, sondern nur eine Vergrößerung des Raumes *b*. Auf einen etwaigen Meniskusfehler, der durch das über der Flüssigkeit lagernde Lösungsmittel hervorgerufen werden kann, wird in der betreffenden Arbeit leider nicht aufmerksam gemacht. Das Ganze wird, mit einem kurzen Thermometer versehen, in einem starkwandigen Gefäße bei der betreffenden Temperatur geschüttelt.

Diese und die nachfolgenden synthetischen Methoden erfassen nur die Löslichkeit des einen Stoffes im „Lösungsmittel“, was in vielen Fällen auch vollkommen ausreicht. Wünscht man jedoch auch die Löslichkeit des Lösungsmittels in der Flüssigkeit zu erfahren, so verfährt man nach J. KABLUKOW und V. MALISCHEWA<sup>2</sup> folgendermaßen: Gewogene Mengen beider Flüssigkeiten werden in einem graduierten Gefäß geschüttelt.

Aus Versuchen mit verschiedenen Einwaagen werden die Volumen beider Schichten ermittelt und hieraus die Konzentrationen beider Komponenten berechnet.

β) Synthetische Methode: Am häufigsten wird die Bestimmung der Löslichkeit nach der synthetischen Methode ausgeführt, die auf der Feststellung des kritischen Trübungspunktes — E. JAFFE<sup>3</sup> nennt ihn unschön „Desolubilisationstemperatur“ — beruht. Diese Methode ist von ALEXEJEV ausgearbeitet worden und umgeht das oft langwierige Schütteln.

In einem Glasröhrchen (Abb. 13) werden mittels eines capillaren Trichters — E. GROSCHUFF<sup>4</sup> gebraucht eine capillare, in 0,005 ccm eingeteilte Pipette — die beiden abgewogenen Flüssigkeiten eingefüllt. Danach wird das Gefäß an der verengten Stelle zugeschmolzen. Man erhitzt das Röhrchen in einem Wasser- oder Paraffinbade solange, bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann kühlt man bis unter den Löslichkeitspunkt ab. Durch Ausscheidung der einen Phase bildet sich ein feiner Nebel. Die Temperatur, bei der dieser Nebel erscheint, wird zunächst annähernd festgestellt. Nun wird wieder alles gelöst und dann das Röhrchen in ein Bad gebracht, dessen Temperatur dem erwarteten Löslichkeitspunkt entspricht. Verschwindet der Nebel in etwa 10—15 Minuten nicht oder bilden sich gar tropfenförmige Ausscheidungen, so muß der Versuch wiederholt werden. Schließlich gelingt durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen die Einengung der Temperaturgrenzen und damit die Bestimmung des Löslichkeitspunktes.

Etwas anders verfahren A. R. COLETT und J. JOHNSTON<sup>5</sup>. Sie richten die Temperatur eines Thermostaten so ein, daß sie um 0,1° in jeder Minute ansteigt bis zu dem Punkt, wo die letzte Substanz verschwunden ist. Der Versuch wird mit langsamerer Steigerung der Temperatur — 0,05°/min. — wiederholt.

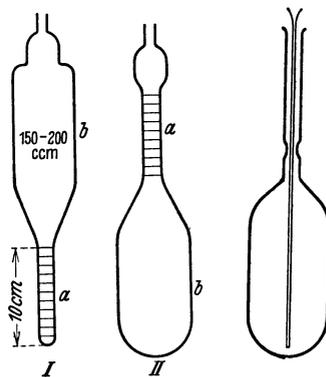


Abb. 12.                      Abb. 13.  
Apparate zur Herstellung gesättigter  
Lösungen von flüssigen Stoffen.

<sup>1</sup> A. REX: Zeitschr. physikal. Chem. 1906, 55, 355.

<sup>2</sup> J. KABLUKOW u. V. MALISCHEWA: Journ. Amer. chem. Soc. 1925, 47, 1553.

<sup>3</sup> E. JAFFE: Ann. Chim. analyt. appl. 1932, 22, 667.

<sup>4</sup> E. GROSCHUFF: Zeitschr. Elektrochemie 1911, 17, 348.

<sup>5</sup> A. R. COLETT u. J. JOHNSTON: Journ. physical. Chem. 1926, 30, 70; C. 1926, I, 2770.

γ) Andere Methoden: Man kann auch unter gänzlicher Ausschaltung der gesättigten Lösungen, auf die sich alle anderen vorher besprochenen Methoden beziehen, zu einer Kenntnis der Löslichkeit gelangen; man kann diese mit einigem Recht als „indirekte Methoden“ bezeichnen.

I. M. KOLTHOFF<sup>1</sup> bestimmt z. B. die Löslichkeit schwerlöslicher Alkaloide mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes und der Dissoziationskonstanten. Die Alkaloide sind schwache Basen, die in wässriger Lösung in ihre Ionen zerfallen. Nach dem Massenwirkungsgesetz steht das Produkt der abgespaltenen Ionen  $[\text{Alk}^+] \cdot [\text{OH}^-]^2$  zum ungespaltenen Anteil  $[\text{AlkOH}]$  in einem bestimmten Verhältnis:

$$k = \frac{[\text{Alk}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{AlkOH}]}$$

Die Konstante  $k$  ist dabei die Dissoziationskonstante. Das Löslichkeitsprodukt  $L$  ist durch das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen gegeben:

$$L = [\text{Alk}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

In Verbindung mit der ersten Gleichung wird

$$L = k \cdot [\text{AlkOH}] \quad \text{oder} \quad [\text{AlkOH}] = \frac{L}{k}$$

KOLTHOFF verfährt nun folgendermaßen: Zu einer Alkaloidsalzlösung, z. B. Cocainchlorid, werden steigende und genau bekannte Mengen Lauge hinzugefügt, so daß in den Lösungen neben dem Alkaloidsalzüberschuß freies Alkaloid vorhanden ist. Nachdem die Lösungen längere Zeit — einen oder mehrere Tage — gestanden haben, werden die Lösungen, in denen keine Fällung (von Alkaloid) eingetreten war, wo also  $[\text{AlkOH}]$  noch unterhalb des Löslichkeitsproduktes gelegen ist, mit einem kleinen Krystall des Alkaloids, das einer ausgefallenen Lösung entnommen ist, angeimpft und wieder stehen gelassen. Diejenige Lösung nun, die gerade getrübt ist — es läßt sich diese Feststellung mit guter Genauigkeit durchführen — ist in bezug auf das Alkaloid gesättigt. Diese Beobachtung ist der synthetischen Methode gleichzusetzen. Durch  $p_{\text{H}}$ -Messung dieser Lösung<sup>1</sup> läßt sich  $[\text{OH}^-]$  errechnen. Da auch die Zusammensetzung der Lösung bekannt ist, kann das Löslichkeitsprodukt ermittelt werden. Ist die Dissoziationskonstante des Alkaloids bekannt<sup>2</sup>, so läßt sich mit Hilfe der obigen Gleichung  $[\text{AlkOH}]$  berechnen. Bei unbekannter Dissoziationskonstante ist diese zu bestimmen<sup>4</sup>.

Ist die Dissoziation des Alkaloids zu vernachlässigen, so kann  $[\text{AlkOH}]$  der totalen Konzentration gleichgesetzt werden. Sind aber die Ionenkonzentrationen zu berücksichtigen, so wird dieser Anteil zu  $[\text{AlkOH}]$  hinzuaddiert. Die totale Löslichkeit ist mithin allgemein:  $[\text{AlkOH}] + \sqrt{L}$ .

Eine andere Art der indirekten Bestimmung geben H. SOBOTKA und J. KAHN<sup>5</sup> an. Sie untersuchten die Löslichkeit von Äthylestern gesättigter normaler Mono- und Dicarbonsäuren. Aus einer Mikrobürette lassen sie den Ester in Wasser bekannten Volumens und bekannter Temperatur tropfen; dem Wasser sind einige Milligramm Sudan IV zugesetzt, das sich in Wasser zum Teil mit schwach roter Färbung löst, zum Teil in Form fester Partikelchen auf der Wasseroberfläche schwimmt. Das Bild ändert sich jedoch in dem Augenblick, wo kein Ester mehr vom Wasser gelöst wird. Die festen Farbstoffteilchen werden augenblicklich von den Estertropfen aufgenommen. Die Forscher geben die Genauigkeit dieser Methode zu  $\pm 0,001\%$  (!) an.

### c) Gase.

α) Analytische Methode: Resultiert eine durch chemische Analyse zu bestimmende Lösung des Gases, so kann entweder das Gas mit einer gegebenen Menge Flüssigkeit geschüttelt werden oder das Gas wird durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet. Die Analyse erfolgt je nach der Art der entstehenden Lösung auf verschiedene Weise.

β) Volumetrische Methode: Dieses Verfahren ist in der Anwendung einfacher und auch allgemeiner in Gebrauch. Man benutzt hierzu einen zuerst

<sup>1</sup> I. M. KOLTHOFF: Biochem. Zeitschr. 1925, 162, 296.

<sup>2</sup> Die eckigen Klammern deuten Konzentrationen an;  $[\text{OH}^-]$  ist zu lesen: Konzentration der OH-Ionen.

<sup>3</sup> Physikalisch-chemische Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL. Berlin: Julius Springer.

<sup>4</sup> In der Arbeit von KOLTHOFF ist dieses Verfahren angegeben.

<sup>5</sup> H. SOBOTKA u. J. KAHN: Journ. Amer. chem. Soc. 1931, 53, 2935.

von BUNSEN angegebenen Apparat, der im Laufe der Zeit von vielen Forschern verbessert worden ist. Abb. 14 gibt einen dieser Apparate. *C* ist das Absorptionsgefäß, *A* eine Bürette, *B* ein Niveaurohr, *1* und *2* sind Dreiweghähne, *3* ist ein gewöhnlicher Hahn. Für genauere Messungen benutzt man ein feststehendes Niveaurohr mit einem beweglichen Quecksilbergefäß. Das Absorptionsgefäß ist bei den neueren Apparaten durch eine Glasspirale mit der Bürette verbunden. Dadurch wird das unliebsame Kitten beweglicher Stahl- oder Bleirohre, die bei früheren Apparaten die Verbindung zwischen *C* und *A* bewerkstelligten, ausgeschaltet. Die Beweglichkeit einer solchen Glasspirale ist sehr gut. Bürette und Niveaurgefäß werden in der Regel in einem mit Wasser gefüllten Glasmantel auf derselben Temperatur gehalten, während das Absorptionsgefäß in einem Thermostaten geschüttelt wird. Die im Absorptionsgefäß befindliche Flüssigkeit wird vorher durch Kochen im Wasserstrahlvakuum gasfrei gemacht.

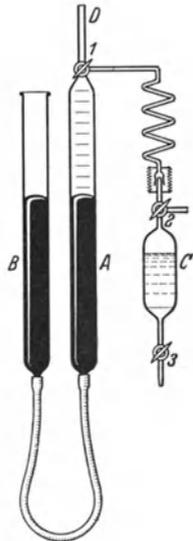


Abb. 14. Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen.

Am Anfang des Versuches wird die Bürette *A* ganz mit Quecksilber gefüllt. Alsdann werden die beiden Hähne *1* und *2* so gestellt, daß das mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigte, durch *D* eintretende Gas nur die Spirale füllt (Abb. 15 *I*). Durch Stellung der Hähne, wie sie Abb. 15 *II* angibt, wird die Bürette *A* durch Senken des Niveauröhres bzw. des Quecksilbergefäßes mit dem Gas gefüllt. Hierauf wird der Hahn *1* geschlossen und das Gasvolumen in der Bürette festgestellt. Abb. 15 *III* gibt die weitere Stellung der beiden Hähne an. Durch langsames Heben des Niveauröhres bzw. des Quecksilbergefäßes und Öffnen des Hahnes *3* (Abb. 14) wird eine bestimmte Menge Gas in das Absorptionsgefäß hinübergedrückt. Die dabei ausfließende Menge Flüssigkeit wird hinsichtlich ihres Volumens oder ihres Gewichtes genau festgestellt. Das Gefäß *C* wird nun bei derselben Stellung der Hähne *1* und *2* und geschlossenem Hahn *3* im Thermostaten geschüttelt. Hierbei folgt man mit dem Quecksilbergefäß solange, bis das Niveau der Quecksilbersäulen sich nicht mehr ändert; dann ist die Sättigung erreicht. Schließlich wird der Barometerstand, die Temperatur der Bürette und das in ihr befindliche Gasvolumen abgelesen.

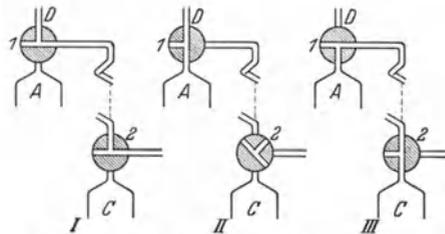


Abb. 15. Stellung der Dreiweghähne bei Löslichkeitsbestimmungen von Gasen.

Die Berechnung der Löslichkeit erfolgt auf Grund der festgestellten Werte: Ist  $V_1$  das zu Anfang des Versuches in der Bürette abgelesene Gasvolumen,  $V_2$  dasjenige am Ende des Versuches,  $V_a$  das Volumen der aus dem Absorptionsgefäß abgelassenen Flüssigkeit, so ist  $V_1 - V_2 - V_a$  die absorbierte Gasmenge. Bezeichnet man mit  $V_f$  das Volumen der absorbierenden Flüssigkeit, so ist die Löslichkeit nach der oben (S. 80) gegebenen Definition:

$$\alpha = \frac{V_1 - V_2 - V_a}{V_f}$$

Diese Formel ist unter der Voraussetzung richtig, daß die Temperatur und der Druck während des Versuches konstant bleiben. Ist dies nicht der Fall, so muß eine Umrechnung der einzelnen Volumina auf Druck und Temperatur des Absorptionsgefäßes nach den Gasgesetzen erfolgen.

# Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Von

Professor **DR. A. BÖMER** und **DR. R. GRAU**-Münster i. W.

Mit 28 Abbildungen.

Die Bestimmung dieser Punkte geschieht durch Beobachtung des Schmelz- und Siedevorganges und Ablesung der Temperatur am **Thermometer**. Benutzt werden meistens Quecksilberthermometer, die entweder als gewöhnliche Stab- bzw. mit Stickstoff gefüllte Thermometer oder in Form von verkürzten Thermometern mit verschiedenen Temperaturintervallen (Thermometersatz) Verwendung finden.

F. MICHEL<sup>1</sup> hat ein dem BECKMANNschen Thermometer ähnliches konstruiert, das auf jede beliebige Temperatur eingestellt werden kann. In einigen Fällen werden auch Thermolemente verschiedenster Zusammensetzung gebraucht. Da diese vor dem Gebrauch geeicht werden, ist eine weitere Korrektur nicht mehr nötig. Anders dagegen liegt der Fall bei den Quecksilberthermometern, deren aus dem Heizbade herausragender Faden einer Korrektur unbedingt bedarf. Zunächst ist bei neu in Gebrauch zu nehmenden Thermometern auch eine Eichung notwendig. Hierzu werden gewisse Fixpunkte benutzt, wie schmelzendes Eis, das ziemlich unabhängig vom äußeren Luftdruck bei 0° schmilzt. Ferner ist der Siedepunkt reinen Wassers, auch in seiner Abhängigkeit vom Atmosphärendruck durch genaueste Untersuchungen bekannt, ein solcher Fixpunkt. R. E. BRADLEY<sup>2</sup> gibt einige andere Punkte an: Gemische von Äthyl- und Amylalkohol mit Wasser oder Lösungen von Coniin in Wasser, die bei einer bestimmten Temperatur, unabhängig von äußeren Einflüssen, wie Luftdruck usw. sich klären oder trüben.

Ist das Thermometer schon längere Zeit in Gebrauch gewesen, so zeigt es für gewöhnlich eine erhebliche thermische Nachwirkung, d. h. der Nullpunkt verschiebt sich. Zwar zeigen Jenaer Gläser diese Eigenschaften weniger als die gewöhnlichen Thüringer Glassorten, indessen ist der Fehler erst ganz zu beheben durch Verwendung von zwei verschiedenen Glassorten bei der Herstellung des Quecksilbergefäßes.

Die oben bereits angedeuteten Korrekturen sind bei der Verwendung von Thermometersätzen nicht nötig, da der Quecksilberfaden nicht oder ganz unwesentlich aus dem Heizbade bzw. bei Siedepunktbestimmungen aus dem Dampfraum herausragt.

Das herausragende Fadenstück hat eine niedrigere Temperatur als der im Heizbade befindliche Teil, und das Fadenende zeigt dementsprechend nicht den wahren Punkt an. Die Angaben unkorrigierter Temperaturen sind wissenschaftlich wertlos und für Vergleiche nicht zu verwenden.

Die Korrektur kann mit einer Anzahl mehr oder weniger theoretisch begründeter Formeln vorgenommen werden. Die gebräuchlichste ist:

<sup>1</sup> F. MICHEL: Chem.-Ztg. 1911, 35, 1111.

<sup>2</sup> R. E. BRADLEY: Chemical Engineer 1910, 11, Nr. 3; Chem. News 101, 290; C. 1910, II, 429.

$$k = \alpha \cdot n \cdot (t_1 - t_2),$$

worin bedeutet:

$k$  die Korrektur,

$\alpha$  den scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers im Glas; er hängt von der Glassorte ab und ist für die wichtigsten Glassorten bekannt. Er beträgt z. B. für Stabthermometer von Jenaer Glas Nr. 16<sup>III</sup>: 0,000158, Nr. 59<sup>III</sup>: 0,000164, Nr. 1565<sup>III</sup>: 0,000172.

$n$  Die Länge des aus der Heizflüssigkeit herausragenden Quecksilberfadens, in Grad angeben,

$t_1$  den beobachteten Schmelzpunkt,

$t_2$  die mittlere Temperatur der den herausragenden Faden umgebenden Luft, gemessen mit einem zweiten Thermometer, dessen Quecksilberkugel in der Mitte des herausragenden Fadens sich befindet.

Statt der Formeln sind auch sog. Fluchtlinientafeln angegeben. KEMPF<sup>1</sup> sowie E. BERL und A. KULLMANN<sup>2</sup> haben derartige Korrekturen in Bildern wiedergegeben, wie ein solches die Abb. 1 schematisiert zeigt. Für jedes  $k$  ist ein besonderes Bild vorhanden. Der Gebrauch solcher Tafeln ist höchst einfach. Ein Celluloidstreifen wird so gelegt, daß er die abgelesene Temperatur (rechts) und die mittlere Linie  $t_1 - t_2$  an dem experimentell bestimmten Punkte berührt. Daraufhin kann ohne weiteres auf der linken Senkrechten die dazu gehörige Korrektur abgelesen werden.

Eingehende Berechnungen für Fadenkorrekturen bei geeichten Thermometern gibt H. SCHLÜTER<sup>3</sup> an.

Auch bei der eigentlichen Ablesung des Thermometers können Fehler auftreten. E. A. ADAMS<sup>4</sup> vermeidet Fehler, die durch Parallaxe entstehen, durch Anwendung eines horizontalen Okularschlitzes, der sich im Abstand der Brennweite befindet. Weitere Fehler sind bedingt durch die Wölbung des Quecksilbermeniskus mit steigender Temperatur, Abflachung mit fallender Temperatur. Daher schreibt CH. E. GUILLAUME<sup>5</sup> die Bezugnahme auf den unter gleichen Bedingungen abgelesenen Nullpunkt vor, der also entweder bei steigender oder fallender Quecksilbersäule bestimmt wird.

E. W. BLANK<sup>6</sup> beobachtet mit Hilfe zweier total reflektierenden Prismen gleichzeitig Thermometerskala und Schmelzröhrchen.

Zur genauen Sichtbarmachung des Quecksilberfadens, besonders an trüben Tagen oder bei Dunkelheit, läßt sich eine hinter dem Thermometer angebrachte Lichtquelle gut verwenden. Erwähnt sei hier noch eine deutliche Sichtbarmachung des oft sehr feinen Quecksilberfadens. LÖBER<sup>7</sup> erzielt durch einen in das Glas eingelegten roten Emailstreifen, der sich auf der Quecksilbercapillare abbildet, daß dem Beschauer das Quecksilber rot erscheint. Er gibt ferner noch eine Reihe praktischer Neuheiten an. So wird das Thermometer auf der Vorderseite linsenförmig ausgebildet, wodurch Faden und Skala vergrößert werden.

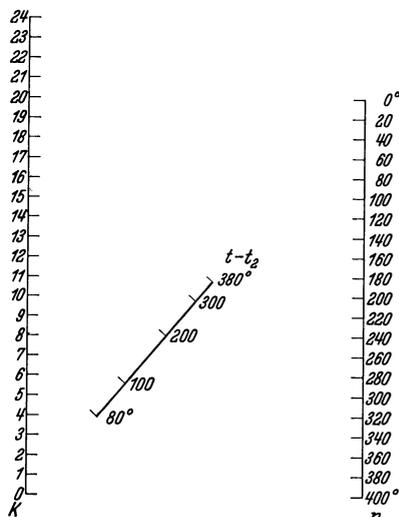


Abb. 1. Fluchtlinientafel.

## I. Bestimmung des Schmelzpunktes.

Der Schmelzpunkt ist diejenige Temperatur, bei der die Substanz von dem festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Bei reinen, einheitlichen Substanzen (chemischen Individuen) ist diese Temperatur ein exakt zu

<sup>1</sup> KEMPF: Chem. Fabrik 1928, 560.

<sup>2</sup> E. BERL u. A. KULLMANN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, 60, 815.

<sup>3</sup> H. SCHLÜTER: Chem.-Ztg. 1915, 39, 177, 202.

<sup>4</sup> E. A. ADAMS: Journ. Opt. Soc. America 1926, 12, 375; C. 1926, II, 268.

<sup>5</sup> CH. E. GUILLAUME: Arch. Sciences physiques nat. Genève 1930 (5), 12, 5; C. 1930, II, 1101.

<sup>6</sup> E. W. BLANK: Journ. chem. Educat. 1932, 9, 1975.

<sup>7</sup> LÖBER: Glas u. Apparat 1932, 13, 131.

bestimmender Punkt<sup>1</sup>; bei nicht einheitlichen Stoffen, wie den Fetten, Pechen usw. aber ein Intervall. Wenn man hier trotzdem von einem Schmelzpunkt spricht, so hat man sich in der Regel auf einen „konventionellen“ Punkt geeinigt.

## 1. Grundlagen der Schmelzpunktsbestimmung.

Die Festlegung des Schmelzpunktes in der Praxis der Beobachtungen ist an bestimmte Bedingungen geknüpft. So ist nach H. MEYER<sup>2</sup> der Schmelzpunkt jene Temperatur, bei der die Substanz nach der Meniskusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint, nach M. FRANÇOIS<sup>3</sup>, wenn sie einen konkaven Meniskus bildet, nach REISSERT<sup>4</sup> ist er der Punkt des beginnenden Schmelzens. Diese Definitionen sind jedoch nur scheinbar widersprechend. Es rührt daher, daß die Substanz während des Schmelzens temperaturkonstant ist, das Beobachtungsthermometer hingegen einen Gang zeigt, da es im Bade mit der Substanz erhitzt wird. Bei zu schnellem Erhitzen mißt man daher auch zu hohe Temperaturen. Dieser Fehler soll nach R. WEGSCHEIDER<sup>5</sup> rund 1<sup>o</sup> betragen. Er empfiehlt 10–20<sup>o</sup> unterhalb des Schmelzpunktes eine langsame Erhitzung, in der Gegend des Schmelzpunktes einen Anstieg der Temperatur um nur wenige Zehntel Grade in der Minute, nötigenfalls unter Entfernung der Heizvorrichtung. Auch E. TWITCHELL<sup>6</sup> schreibt langsame Erwärmung in der Nähe des Schmelzpunktes vor: 0,1<sup>o</sup> je Minute. Damit mag auch die Beobachtung von M. C. SCHUYTEN<sup>7</sup> zusammenhängen, daß viele organischen Verbindungen im Trockenschränk tiefer schmelzen, als man nach der Schmelzpunktsbestimmung annehmen könnte.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Barometerdruck fällt praktisch nicht ins Gewicht. Ebenso ist es mit der Abhängigkeit von der Korngröße der Substanz. Der Schmelzpunkt wird zwar unterhalb einer gewissen Korngröße merklich beeinflusst (er ist bei äußerst feiner Verteilung, unterhalb 2  $\mu$ , um mehrere Grade niedriger), im allgemeinen wird aber solche Beeinflussung praktisch kaum vorkommen, da sich die Substanz in den zumeist benutzten Schmelzröhrchen in recht kompaktem Zustande befindet.

Physikalische Zusammenhänge haben im Rahmen der Nahrungsmittelchemie geringere Bedeutung. Erwähnt mag werden, daß G. G. LONGINESCU<sup>8</sup> in Übereinstimmung mit LORENZ, HERZ u. a. die Formel:

$$\frac{T}{d \cdot \sqrt{n}} = k$$

angibt, wo  $T$  der Schmelzpunkt in absoluter Zählung,  $d$  die Dichte der festen Verbindung und  $n$  die Anzahl der Atome im Mol ist. Da  $k$  eine Konstante und die Zahl  $n$  eine bekannte Größe ist, ließe sich der Schmelzpunkt aus der Dichte berechnen.

Der Schmelzpunkt ist eine der wichtigsten Konstanten für die Charakterisierung eines Stoffes. Daraus ist auch die große Mannigfaltigkeit der vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden zu erklären.

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt einer Substanz kann schon durch geringe Mengen fremder Stoffe mehr oder weniger herabgedrückt werden; bei stärkeren Verunreinigungen kann neben der Erniedrigung noch ein Unscharfwerden des Schmelzpunktes hinzukommen. Man benutzt daher die sog. Mischprobe dazu, um die Identität einer Substanz mit einer anderen festzustellen. Zu dem Zwecke vermischt man eine fragliche Substanz zu etwa gleichen Teilen mit der reinen vermuteten Substanz und bestimmt den Schmelzpunkt des Gemisches. Bei identischen Stoffen tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein, während bei nicht identischen Stoffen die Erniedrigung bis zu 30<sup>o</sup> betragen kann.

<sup>2</sup> H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1903, 44.

<sup>3</sup> M. FRANÇOIS: Bull. Soc. Chim. France (4), 27, 528.

<sup>4</sup> REISSERT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1890, 23, 1241.

<sup>5</sup> R. WEGSCHEIDER: Chem.-Ztg. 1905, 29, 1224.

<sup>6</sup> E. TWITCHELL: Ind. Engin. Chem. 1914, 6, 564; C. 1914, II, 895.

<sup>7</sup> M. C. SCHUYTEN: Handelingen van het vijfde Vlaamsch Natuur en Geneeskundig Congres, gehouden te Brugge op 29. Sept. 1901; C. 1901, II, 1326.

<sup>8</sup> G. G. LONGINESCU: Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresti 1923, 26, 51; C. 1924, II, 1664.

## 2. Allgemeines zur Schmelzpunktsbestimmung.

Bei allen Bestimmungen ist dafür Sorge zu tragen, daß der auf seinen Schmelzpunkt zu untersuchende Stoff vollkommen trocken ist, d. h. weder Reste der Krystallisationsflüssigkeit enthält, noch etwa aus der Luft Feuchtigkeit angezogen hat. Um dies zu verhindern, trocknet man die Substanz je nach der Höhe ihres Schmelzpunktes entweder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure oder in einem Trockenschranke.

Wenn genügend Substanz zur Verfügung steht, so kann man nach E. FISCHER<sup>1</sup> und W. P. WHITE<sup>2</sup> den Schmelzpunkt am einfachsten und genauesten in der Weise bestimmen, daß man das Thermometer in die zu schmelzende Substanz, die in einem kleinen Becherglase mit einem Ringrührer gerührt wird, eintaucht.

Bei den gebräuchlichsten Schmelzpunktsbestimmungen benutzt man jedoch Schmelzröhrchen<sup>3</sup> zur Aufnahme der Substanz. Diese Röhrchen werden in den verschiedensten Formen verwendet. Die einfachsten haben eine lichte Weite von rund 1 mm und eine Länge von 5–6 cm und sind an dem einen Ende zugeschmolzen.

Sehr viel verwendet werden auch die von A. BÖMER<sup>4</sup> (S. 94) angegebenen Röhrchen, deren Herstellung hier beschrieben sein mag.

Es werden sehr dünnwandige Glasröhren (innerer Durchmesser 6 mm, Wandstärke 0,5 mm) verwendet, die in Abständen von je etwa 1 cm zu Capillaren von etwa 1 mm Dicke ausgezogen und in der Mitte der Capillaren durchbrochen werden. Der jedesmal zwischen zwei derartigen Capillaren liegende, nicht ausgezogene Teil wird darauf in der Mitte durchgesprengt. Dann erfaßt man das Röhrchen an dem stärkeren Ende und bringt die Mitte der Capillare in eine Bunsenflamme, bis das freistehende, dünnere Ende der Capillare herabsinkt, das dann dem dickeren Teile der Capillare genähert wird. Auf diese Weise kann man sich leicht in kurzer Zeit eine größere Zahl gleichmäßig dicker Schmelzröhrchen von U-Form herstellen, die den Vorzug haben, daß man durch ihre trichterförmige Erweiterung leicht die zu untersuchende Substanz einfüllen kann.

Nach dem Vorbilde von BÖMER hat G. WARNECKE<sup>5</sup> auch für die geraden Schmelzröhrchen zur besseren Substanzaufnahme eine trichterförmige Erweiterung des oberen Endes empfohlen.

Die Befestigung der Schmelzröhrchen kann auf die verschiedenste Weise erfolgen. Entweder wird das Röhrchen durch die Adhäsionskräfte der Heizflüssigkeit einfach am Thermometer festgehalten, oder man hat, da das Ankleben zu unsicher ist, besondere Vorrichtungen konstruiert. Allgemein ist die Verwendung eines schmalen Gummiringes oder eines feinen Platindrahtes. W. LENZ<sup>6</sup> verwendet eine federnde Metallspirale, die bei Anwendung von Schwefelsäure als Badflüssigkeit aus Platin-Iridium, sonst aber aus Neusilber besteht. Empfohlen werden ferner Stützvorrichtungen für die Schmelzröhrchen, die meistens am Thermometer selber angebracht werden. So verbindet O. FREY<sup>7</sup> zwei kleine Metallscheiben durch feine Stäbchen miteinander. Die obere Scheibe trägt zentral ein Loch für das Thermometer und mehrere kleine Löcher für die Röhrchen, die auf die untere Scheibe aufstoßen, die zur Vermeidung von Spiegelungen geschwärzt ist.

Eine andere Methode<sup>8</sup> besteht in der Anbringung eines Napfes um das Quecksilbergefäß des Thermometers, auf dem die Röhrchen ruhen; zur besseren Zirkulation der Flüssigkeit ist der Boden durchlöchert. J. BREDT<sup>9</sup> erweitert die Glashülle über der Thermometerkugel und bringt in diese Erweiterung ringsherum Rinnen an, die zum Einlegen der

<sup>1</sup> E. FISCHER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 73.

<sup>2</sup> W. P. WHITE: Journ. Physical. Chem. 1920, **24**, 393; C. 1920, IV, 333.

<sup>3</sup> A. GEORG (Helv. chim. Acta 1932, **15**, 924) macht auf eine Fehlerquelle bei der Benutzung von Capillarröhrchen aufmerksam, die bei der Schmelzpunktsbestimmung von Zuckerderivaten, die freie Aldehyd- oder Ketogruppen besitzen, durch das Alkali des Glases beträchtlich in Erscheinung treten können. Er schlägt vorheriges Auskochen mit Salzsäure und anschließende vollkommene Entfernung der Säure vor, da die geringsten Spuren von Säure den Schmelzpunkt wieder erniedrigen.

<sup>4</sup> A. BÖMER: Z. 1898, **1**, 82.

<sup>5</sup> G. WARNECKE: Apoth.-Ztg. 1920, **35**, 121.

<sup>6</sup> W. LENZ: Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1905, **15**, 358.

<sup>7</sup> O. FREY: Zeitschr. Österr. Apoth.-Ver. 1906, **44**, 304; C. 1906, II, 190.

<sup>8</sup> Chem.-Ztg. 1907, **31**, 571.

<sup>9</sup> J. BREDT: Chem.-Ztg. 1910, **34**, 221.

Röhrchen dienen. TH. WEYL<sup>1</sup> schlägt einen Wulst in der Nähe der Quecksilberkugel vor, auf dem eine mit Ösen zur Befestigung der Röhrchen versehene Hülse aus Glas ruht. KÖHLER<sup>2</sup> schmilzt an die Thermometerkugel einen gabelförmigen Ansatz, der nach oben in offene Röhrchen ausläuft, in die die Capillaren gestellt werden können (Abb. 2). H. L. LOCHTE<sup>3</sup> schlägt vor, an das Thermometer einen halb so langen und halb so dicken Glasstab fest anzubinden. In der so entstehenden Rille lassen sich die Röhrchen leicht befestigen.



Abb. 2.  
Nach KÖHLER.

Das Füllen der Capillaren mit der zu untersuchenden Substanz geschieht bei den geraden Röhrchen dadurch, daß die eingeführte Substanz durch Fallenlassen in einem langen Glasrohr auf eine Glasplatte oder den Tisch genügend fest gedrückt werden. Bei den U-Röhrchen von BÖMER bringt man die Substanz durch leichtes Aufklopfen und unter Zuhilfenahme eines dünnen Platindrahtes leicht an die gewünschte Stelle. Handelt es sich um Fette, so bringt man ein Tröpfchen der geschmolzenen Substanz in die trichterförmige Erweiterung der Röhrchen und stellt es kurze Zeit in einen Trockenschrank. Das geschmolzene Fett sammelt sich dann meistens unten in den Röhrchen oder bei BÖMER in der Biegung der U-förmigen Capillare an, wo man es dann erstarren läßt. In allen Fällen muß darauf geachtet

werden, daß die Röhrchen, um Temperaturdifferenzen zu vermeiden, der Thermometerkugel dicht anliegen.

**Heizvorrichtungen:** Bei der Schmelzpunktsbestimmung kann die Erhitzung entweder in einem Luftbade, einem Flüssigkeitsbade oder mittels eines Metallblocks oder durch den elektrischen Strom erfolgen.

a) Das Luftbad hat neben gewissen Vorteilen auch mancherlei Nachteile. Doch ist eine Reihe recht brauchbarer Luftbäder angeben.

b) Flüssigkeitsbäder. Von diesen ist die konz. Schwefelsäure am gebräuchlichsten. Dunkelfärbung der Schwefelsäure durch hereingefallene organische Staubteilchen kann durch Zugabe einiger Körnchen Salpeter aufgehoben werden.

A. GRAUENSTEIN<sup>4</sup> hat als Heizbad Phosphorsäure vorgeschlagen, die aber gewöhnliches Glas stark angreift<sup>5</sup>. — UYTENBOGAART jr.<sup>6</sup> verwendet bis 150° Glycerin und über 150° konz. Schwefelsäure. — L. W. BOSART jr.<sup>7</sup> schlägt ein Gemisch von 10 Teilen raffiniertem Baumwollsaamenöl und 1 Teil Bienenwachs vor, das bei Zimmertemperatur fest ist, bis 250° wenig Dämpfe entwickelt und einen Entflammungspunkt oberhalb 300° besitzt. — L. W. WINKLER<sup>8</sup> verwendet unterhalb 140° Pentachloräthan. Für höhere Temperaturen schlägt H. SCUDDER<sup>9</sup> konz. Schwefelsäure mit 30% (325°) oder 40% Kaliumsulfat (365°) vor, während E. SCHWINGER<sup>10</sup> ein Gemisch von gleichen Teilen (220°) und O. GERNGROSS und M. DUNKEL<sup>11</sup> ein solches von 54,5% Kaliumnitrat und 45,5% Natriumnitrat für besonders hochschmelzende Stoffe verwenden.

c) Metallblöcke. Sie stellen zweifellos die idealsten Erhitzungsvorrichtungen insofern dar, als sie frei sind von den unangenehmen Hitzeschlieren; andererseits machen sie infolge ihrer Undurchsichtigkeit Schwierigkeiten bei der Beobachtung des Schmelzens. Sie haben aber vielfache Anwendung gefunden.

Der in Frankreich viel verwendete „Bloc Maquenne“ (S. 97) besteht aus Messing, der von P. MÜLLER (S. 98) abgeänderte aus Aluminium. Kupfer-

<sup>1</sup> TH. WEYL: Chem.-Ztg. 1910, **34**, 471.

<sup>2</sup> KÖHLER: Zeitschr. angew. Chem. 1914, **27**, 528.

<sup>3</sup> H. L. LOCHTE: Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1930, **2**, 200; C. 1930, II, 425.

<sup>4</sup> A. GRAUENSTEIN: Journ. Amer. Chem. Soc. 1921, **43**, 212.

<sup>5</sup> Vgl. F. D. SNELL: Ind. engin. Chem. Analytical Edition 1930, **2**, 287; C. 1930, II, 1882.

<sup>6</sup> UYTENBOGAART jr.: Chem.-Ztg. 1922, **46**, 493.

<sup>7</sup> L. W. BOSART jr.: Journ. Amer. Chem. Soc. 1909, **31**, 724.

<sup>8</sup> L. W. WINKLER: Arch. Pharm. 1928, **266**, 45.

<sup>9</sup> H. SCUDDER: Chem. News 1912, **105**, 99; C. 1912, I, 1273.

<sup>10</sup> E. SCHWINGER: Monatsh. Chem. 1913, **34**, 977.

<sup>11</sup> O. GERNGROSS u. M. DUNKEL: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1924, **57**, 739.

blöcke verwenden H. THIELE, F. A. MASON, W. FRIEDEL sowie E. BERL und A. KULLMANN u. a. (S. 98). — E. HAVAS<sup>1</sup> benutzt unterhalb 180—200° Quecksilber, oberhalb dieser Temperatur Weichlot, P. RASSFELD<sup>2</sup> oberhalb 270° ein Zinnbad.

Die Erhitzung erfolgt bei den Metallblöcken teils durch Bunsenbrenner, teils durch den elektrischen Strom.

**Beobachtung des Schmelzpunktes:** Die dauernde Beobachtung der Temperatur und des Röhrchens haben einige Forscher veranlaßt, nach einfacheren, automatischen Methoden zu suchen. Geeignet hierfür erschien die Anwendung des elektrischen Stromes. Die Verfahren beruhen auf der Überlegung, daß die feste Substanz den Strom im allgemeinen nicht leitet, die schmelzende Substanz jedoch die Schließung des Stromes gestattet und dadurch irgendein Relais betätigt.

M. DE THIERRY<sup>3</sup> bringt die Substanz zwischen zwei Pole aus Kupfer bzw. Quecksilber; das Ganze wird in einem doppelwandigen Gefäß erwärmt. Leitet die feste Substanz den Strom, so wird sie in Stäbchenform in ein unten verengtes Glasrohr gebracht und dieses auf den einen Pol gesetzt, während die Substanz selbst den anderen Pol bildet. Das durch den Strom betätigte Relais läßt eine Klingel ertönen.

Auch A. DUBOSC<sup>4</sup> läßt im Augenblick des Schmelzens ein Läutewerk ertönen. Zwei Platinkugeln, die an Drähten befestigt sind, werden durch Eintauchen in den geschmolzenen Stoff mit einer dünnen Haut überzogen. Das Ganze wird isoliert in Quecksilber getaucht, das als Bad dient. R. B. MACMULLIN<sup>5</sup> bringt neben elektrischer Heizung noch einige andere Neuerungen an dem Apparat von DUBOSC an: Ein Relais schaltet den Heizstrom aus; das Thermometer ist ein selbstregistrierendes Maximalthermometer. Da dieses Thermometer in einfache Grade geteilt ist, der Heizstrom zweifellos aber noch Nachwirkungen nach dem Abstellen zeigt, kann die Methode wenig Anspruch auf Genauigkeit machen.

G. WICK und G. BARCFELD<sup>6</sup> arbeiten mit dem BERL-KULLMANNschen Block (S. 98). Die in dem Schmelzröhrchen zusammengepreßte Substanz trägt einen dünnen Glasstab, dem ein Hebelarm aufliegt, der wiederum in Verbindung mit einem Kontakt steht. Im Augenblick des Schmelzens sinkt der Glasstab in die flüssige Substanz ein, betätigt den Hebelarm, der den Kontakt schließt und eine Glocke in Bewegung setzt.

### 3. Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung.

Die große Bedeutung, welche der Schmelzpunktbestimmung in der präparativen und analytischen Chemie organischer Verbindungen zukommt, hat zur Folge gehabt, daß eine große Zahl von Apparaten zur Schmelzpunktbestimmung konstruiert ist. Nur die wichtigsten von ihnen können hier näher beschrieben werden.

#### a) Einfache Apparate mit Flüssigkeitsbädern mit und ohne Rührvorrichtungen.

Solche Apparate finden wegen ihrer einfachen Herstellbarkeit und Handhabung die ausgedehnteste Verwendung und besitzen für die meisten Zwecke hinreichende Genauigkeit, namentlich dann, wenn man dabei verkürzte Thermometer verwendet.

α) Die einfachsten Apparate bestehen aus Bechergläsern oder weiten dickwandigen Reagensgläsern (Abb. 3), in denen die Heizflüssigkeit (meist konz. Schwefelsäure) durch einen Brenner erhitzt wird. Das Thermometer mit dem Schmelzröhrchen wird darin durch ein Stativ festgehalten und die Heizflüssigkeit mit einem ringförmigen Glasstab gerührt.

<sup>1</sup> E. HAVAS: Chem.-Ztg. 1912, **36**, 1438.

<sup>2</sup> P. RASSFELD: Journ. prakt. Chem. 1915, (2) **92**, 467.

<sup>3</sup> M. DE THIERRY: Arch. Sciences physiques nat. Genève 1905, (4) **20**, 59; C. 1905, II, 733.

<sup>4</sup> A. DUBOSC: Rev. Produits chim. 1925, **28**, 115; C. 1925, I, 2097.

<sup>5</sup> R. B. MACMULLIN: Journ. Amer. Chem. Soc. 1926, **48**, 439.

<sup>6</sup> G. WICK u. G. BARCFELD: Chem. Fabrik 1928, 281.

β) Einen einfachen und sehr zweckmäßigen Apparat, mit dem man leicht mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen kann, gibt A. BÖMER<sup>1</sup> an (Abb. 4).

Das Thermometer mit den Schmelzröhrchen hängt man an einem geeigneten Stativ beweglich auf und taucht es in ein Schwefelsäure- oder Paraffinbad, das aus zwei mittels eines Platin- oder Messingdrahtes ineinandergehängten Bechergläsern besteht, von denen sowohl das kleinere innere wie der Zwischenraum zwischen diesem und dem größeren äußeren bis zu ungefähr gleicher Höhe mit der Heizflüssigkeit angefüllt sind. Die Erwärmung der Vorrichtung geschieht auf einer Asbestplatte; durch diese Anordnung sowie durch ständiges Rühren mittels des mit den Schmelzröhrchen beweglich aufgehängten Thermometers, das man nur von Zeit zu Zeit zwecks Beobachtung der Substanz (am besten mittels einer Leselupe) unterbricht, erzielt man eine möglichst gleichmäßige, langsame Temperatursteigerung, die eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes gestattet.

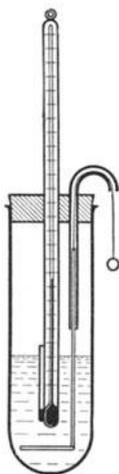


Abb. 3.

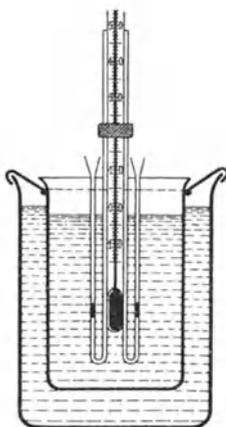


Abb. 4. Nach BÖMER.

Auch E. F. DEGERING<sup>2</sup> rührt mit Thermometer und Schmelzröhrchen. A. GASCARD<sup>3</sup> glaubt jedoch, daß durch gleichzeitiges Rühren und Beobachten des Thermometers eine Ermüdung der Augen eintritt. Er schlägt daher Befestigung des Thermometers und ein elektrisch betriebenes Rührwerk vor, während FLEISSIG, H. KUNZ-KRAUSE<sup>4</sup> und J. C. HIBBERT und W. F. THOMPSON<sup>5</sup> einen manuell betriebenen Rührer verwenden. Es ist bekannt, daß eine Auf- und Abwärtsrührung

sicherer und besser durchmischt als ein am Boden rotierender Flügelrührer. Durch kräftige Rührung werden Fehler, die die durch Schlierenbildung hervorgerufenen, eng aneinanderliegenden Temperaturdifferenzen bilden, vermieden.

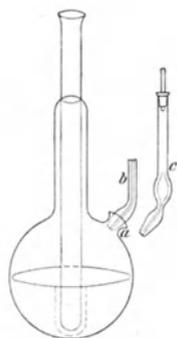


Abb. 5. Nach ANSCHÜTZ-SCHULTZ.

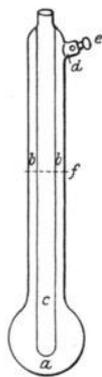


Abb. 6. Nach ROTH.

γ) Der Schmelzpunktsapparat von R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ<sup>6</sup> (Abb. 5) besteht aus einem 250 ccm fassenden Kolben, in dessen Hals ein unten geschlossenes Rohr eingeschmolzen ist. Der Kolben trägt einen Tubus (a), in welchen ein einfaches, für den Luftausgleich dienendes Röhrchen (b) oder ein Chlorcalciumrohr (c) mittels Glasschliffs eingesetzt werden kann. Durch den Tubus wird der Kolben bis zur Hälfte mit einer geeigneten Badflüssigkeit gefüllt, während das innere Rohr leer bleibt. In das Rohr wird das Thermometer mit angefügtem Schmelzröhrchen derart eingehängt, daß sich die Thermometerkugel mit der in gleicher Höhe befindlichen Substanz frei in dem Luftraum, einige Millimeter über dem Boden des Rohres, jedoch vollständig unterhalb der Oberfläche der

äußeren Badflüssigkeit befindet. Es ist darauf zu achten, daß das auf den Tubus gesetzte Röhrchen nicht verstopft ist.

Eine Abänderung dieses Apparates ist die von C. F. ROTH<sup>7</sup> angegebene

<sup>1</sup> A. BÖMER: Z. 1898, 1, 82.

<sup>2</sup> E. F. DEGERING: Journ. chem. Education 1932, 9, 928; C. 1932, II, 250.

<sup>3</sup> A. GASCARD: Journ. Pharm. Chim. 1902, (6) 15, 517; C. 1902, II, 297.

<sup>4</sup> H. KUNZ-KRAUSE: Pharm. Zentralhalle 1901, 42, 45; 1917, 58, 561.

<sup>5</sup> J. C. HIBBERT u. W. F. THOMPSON: Analyst 1918, 43, 216.

<sup>6</sup> R. ANSCHÜTZ u. G. SCHULTZ: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1877, 10, 1800.

<sup>7</sup> C. F. ROTH: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1886, 19, 1970.

Form (Abb. 6). Der Rundkolben *a* ist länglich gestaltet. Bei *d* ist ein Tubus angesetzt, welcher einen hohlen Glasstöpsel *e* trägt. Tubus und Stöpsel sind mit einer korrespondierenden seitlichen Öffnung versehen, wodurch der Innenraum des Kolbens mit der äußeren Luft kommunizieren kann. Der Kolben wird bis etwa zur Mitte *f* des Halses *b* mit einer Badflüssigkeit angefüllt; beim Erhitzen (bei geöffnetem Stöpsel!) steigt dann die Flüssigkeit infolge der Ausdehnung in dem Kolbenhals in die Höhe, so daß das im Innenrohre *c* befindliche Thermometer sich fast vollständig in einem von heißer Badflüssigkeit umgebenen Luftbade befindet. Man erhält somit direkt (nahezu) korrigierte Schmelzpunkte.

Weitere dem Apparate von ANSCHÜTZ und SCHULTZ ähnliche Vorrichtungen haben J. HOUBEN<sup>1</sup> und LANDSIEDL<sup>2</sup> beschrieben.

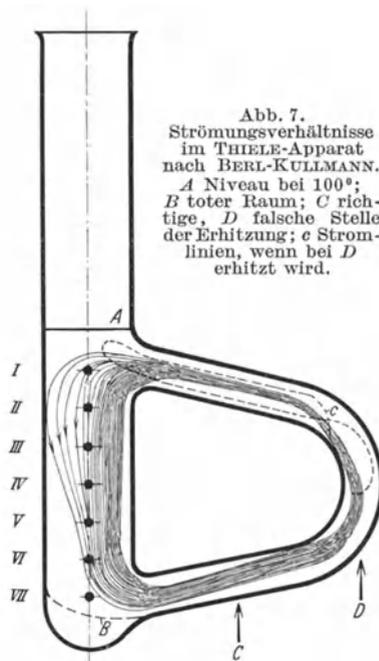
### b) Apparate mit zirkulierenden Heizflüssigkeiten.

α) Apparat von J. THIELE<sup>3</sup>. Der Apparat (Abb. 7) ist sehr praktisch und wird viel verwendet<sup>4</sup>. Beim Erhitzen des gefüllten Apparates an der Krümmung des Bogens beginnt die Badflüssigkeit wie in einer Warmwasserheizung zu zirkulieren, wobei sie in dem senkrechten Teile des Rohres von oben nach unten strömt. Das Anheizen geht infolge der geringen Flüssigkeitsmenge schnell vonstatten, ferner ist die weitere Temperaturerhöhung nach Wegnahme der Flamme auf ein Mindestmaß beschränkt und endlich erfolgt die Abkühlung sehr schnell.

Auf einen sehr ins Gewicht fallenden Fehler des THIELESCHEN Apparates machen E. BERL und A. KULLMANN<sup>5</sup> aufmerksam. Da der Apparat von THIELE keine Norm besitzt, sind bei jedem Apparat andere Strömungsverhältnisse vorhanden. BERL und KULLMANN haben Stellung des Brenners, des Thermometers mit den Röhrchen im Apparat variiert und sind zu stark differierenden Schmelzpunkten für eine und dieselbe Substanz gekommen. So schmolz Fluoren bei den in der Abb. 7 bezeichneten Stellen I—VII innerhalb des Intervalles 108,5—115,6°. Die Strömungsverhältnisse erläutert die Abbildung.

Zu demselben Ergebnis ist S. AVERY<sup>6</sup> gekommen. Er umgeht die Nachteile der nur unter dem Einfluß der Schwere zirkulierenden Schwefelsäure im THIELESCHEN Apparat durch Anbringung eines Rührers in Arm- oder Spiralforn. Aus gleichen Gründen glaubt E. CONTE<sup>7</sup> durch Einblasen oder Ansaugen von Luft durch die Heizflüssigkeit eine Beseitigung der Fehler und gleichmäßige Erwärmung zu erreichen.

Der wegen seiner bequemen Handhabung sehr bekannte THIELESCHEN Apparat ist von den verschiedensten Forschern abgeändert worden.



<sup>1</sup> J. HOUBEN: Chem.-Ztg. 1900, 24, 538.

<sup>2</sup> LANDSIEDL: Chem.-Ztg. 1905, 29, 765; Österr. Chem.-Ztg. 1905, 8, 276.

<sup>3</sup> J. THIELE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, 40, 996.

<sup>4</sup> Der Apparat wird von der Firma W. C. Heraeus in Hanau auch in Quarz ausgeführt.

<sup>5</sup> E. BERL u. A. KULLMANN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, 60, 811.

<sup>6</sup> S. AVERY: Ind. Engin. Chem. 1928, 20, 570; C. 1928, II, 1464.

<sup>7</sup> E. CONTE: Ind. Engin. Chem. Analytical Edition 1930, 2, 200; C. 1930, II, 3316.

Dem THIELESchen ähnliche Apparate beschreiben L. M. DENNIS<sup>1</sup> und OLBERG<sup>2</sup>. — S. ANTHES<sup>3</sup> bringt seitliche Ansätze an zwecks erleichterter Einführung der Röhrechen, die auf einem Ring am Thermometer aufliegen können. — D. S. PRATT<sup>4</sup> erzielt ein gleichmäßiges Steigen der Temperatur dadurch, daß er den unteren halben Seitenarm mit einem Widerstandsdraht, den ganzen Arm darauf mit Asbest umwickelt. Gleichfalls mit elektrischer Heizung verfahren H. A. BELL<sup>5</sup> und J. D. BURCHARDT<sup>6</sup>.

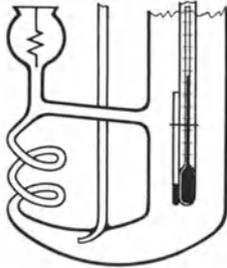


Abb. 8.  
Nach H. STOLTZENBERG.

F. D. SNELL<sup>7</sup> wendet statt Schwefelsäure im THIELESchen Apparat Phosphorsäure an. Hier beginnt die automatische Zirkulation bei 100°. Oberhalb 213° setzt sich die Phosphorsäure allerdings unter Dampfentwicklung in Pyrophosphorsäure um. Die verhältnismäßige Schwierigkeit in der Behandlung der Badflüssigkeit schließt aber eine weitgehende Benutzung aus. — Abänderungen des THIELESchen Apparates, aber wahrscheinlich auch mit den Fehlern des alten behaftet, gibt W. SCHMIDT<sup>8</sup> an. — Eine Kombination der Apparate von ROTH, THIELE und DENNIS mit elektrischer Heizung ist von C. E. SANDO<sup>9</sup> beschrieben. — Um die bei höherer Temperatur entstehenden Schwefelsäuredämpfe zu vermeiden, empfehlen F. W. STREATFIELD und J. DAVIS<sup>10</sup> ein kuppelförmiges, oben mit Öffnungen für das Thermometer und den Rührer versehene Glasbedeckung, trichterartig auf den Innenrand des die Schwefelsäure enthaltenden Becherglases aufzusetzen, auch um ein Verspritzen der Säure zu verhindern und die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten. — K. MATTON<sup>11</sup> beschreibt einen Apparat, bei dem die Dämpfe durch ein seitliches Ansatzrohr, durch das auch der Rührer geht, entweichen können.

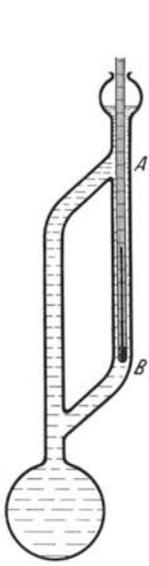


Abb. 9.  
Nach M. FRANÇOIS.

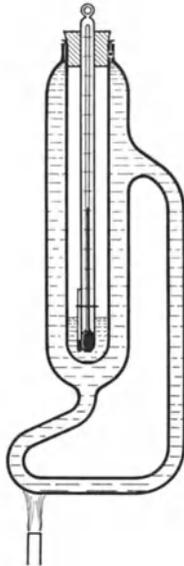


Abb. 10.  
Nach C. JUNGE.

Ebenso wie bei E. CONTE<sup>12</sup> wird in einem Apparat von H. STOLTZENBERG<sup>13</sup> (Abb. 8) durch Einblasen von Kohlensäure eine gleichmäßige Rührung erzielt. Man kann den Apparat als eine Abänderung des THIELESchen ansehen. Die Heizflüssigkeit wird durch die Kohlensäureblasen zur lebhaften Zirkulation gebracht. Die aufsteigenden Blasen werden durch einen Blasenstecher vernichtet, um ein Verspritzen der Schwefelsäure zu verhindern.

β) Apparat von M. FRANÇOIS<sup>14</sup>. Der Apparat (Abb. 9) vermeidet Thermometerkorrekturen. Durch den aufsteigenden Flüssigkeitsstrom zwischen A und B eine Differenz von nur 2° geschaffen, die ohne jeden Einfluß auf die Korrektur ist. Der Kolben steht in einem mit Messingspänen gefüllten Nickeltiegel. FR. FRIEDRICHS<sup>15</sup> erleichtert die Beobachtung durch Anbringung einer ebenen Vorder- und Rückenwand, sowohl

- <sup>1</sup> L. M. DENNIS: Journ. Ind. Engin. Chem. 1912, 4, 47.
- <sup>2</sup> OLBERG: Report. analyt. Chem. 1886, 95.
- <sup>3</sup> S. ANTHES: Chem.-Ztg. 1911, 35, 1375.
- <sup>4</sup> D. S. PRATT: Journ. Ind. Engin. Chem. 1912, 4, 47; C. 1912, I, 1349.
- <sup>5</sup> H. A. BELL: Journ. Ind. Engin. Chem. 1923, 15, 375; C. 1923, IV, 437.
- <sup>6</sup> J. D. BURCHARDT: Chemist-Analyst 1930, 19, Nr. 5, 23; C. 1930, II, 3316.
- <sup>7</sup> F. D. SNELL: Ind. Engin. Chem. Analytical Edition 1930, 2, 287; C. 1930, II, 1882.
- <sup>8</sup> W. SCHMIDT: Chem. Fabrik 1929, 279.
- <sup>9</sup> C. E. SANDO: Ind. Engin. Chem. Analytical Edition 1931, 3, 65; C. 1931, I, 2233.
- <sup>10</sup> F. W. STREATFIELD u. J. DAVIS: Chem. News 1901, 83, 121; C. 1901, I, 981.
- <sup>11</sup> K. MATTON: Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1910, 48, 114; Zeitschr. angew. Chem. 1910, 23, 557.
- <sup>12</sup> E. CONTE: Ind. Engin. Chem. Analytical Edition 1930, 2, 200; C. 1930, II, 506.
- <sup>13</sup> H. STOLTZENBERG: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1909, 42, 4322.
- <sup>14</sup> M. FRANÇOIS: Bull. Soc. Chim. de France (4) 27, 528.
- <sup>15</sup> FR. FRIEDRICHS: Zeitschr. angew. Chem. 1921, 34, 61.

beim äußeren als auch beim inneren Gefäß, Dies gestattet auch die Beobachtung mit optischen Hilfsmitteln. Die Schmelzröhrchen werden seitlich eingeführt. Durch Eichung des Apparates erübrigt sich eine Korrektur des Schmelzpunktes.

γ) Apparat von C. JUNGE<sup>1</sup>. Der Apparat (Abb. 10) ist sehr brauchbar und gestattet die Ablesung des korrigierten Schmelzpunktes, da sich die gesamte Quecksilbersäule im Bade befindet. Zum Schutz gegen Wärmeverluste ist der Arm mit Asbestschnur umwickelt. Etwaige Fehler durch Wärmeschlieren werden dadurch aufgehoben, daß die Schwefelsäure ein inneres Rohr umspült, in dem sich Thermometer und Röhrchen befinden. Diese tauchen wieder in ein kleines Flüssigkeitsbad ein. Durch diese Anordnung sind etwaige Fehler stark vermindert<sup>2</sup>.

δ) Apparat von M. SPETER<sup>3</sup>. Der Apparat (Abb. 11) vermeidet die Belästigung der auftretenden Schwefelsäuredämpfe durch eine mit dem inneren Gefäß (a) verschmolzene Überfallkappe (b). Die im äußeren Rohr (c) befindliche Schwefelsäure strömt durch den durchlöcherten Boden des unten bauchartig erweiterten inneren Gefäßes und durch die Einstecklöcher (d) für die Röhrchen, die mit dem Thermometer auf dem Boden des inneren Gefäßes aufliegen.

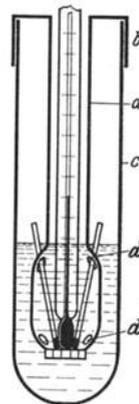


Abb. 11.  
Nach M. SPETER.

Ein einfacher, elektrisch geheizter Apparat wird von B. KUBOTA und S. SAKURAI<sup>4</sup> beschrieben; er besteht aus einem kugelförmigen, mit Schwefelsäure beschickten, langhalsigen Gefäß mit zwei Thermometern. Das eine dient zur Ablesung des Schmelzpunktes, das andere zur Korrektur. Die Röhrchen werden seitlich durch Tuben eingeführt, die durch Kappen verschlossen werden können. Die Rührung erfolgt elektrisch.

Zur aufeinanderfolgenden Bestimmung mehrerer Schmelzpunkte geben F. J. F. MUSCHTER<sup>5</sup> und H. DEWHURST<sup>6</sup> einen Duplex-Schmelzpunktsapparat an.

### c) Apparate mit Metallblöcken.

α) MAQUENNE-Block<sup>7</sup> (Abb. 12). Er ist der älteste Metallblockapparat und wird in Frankreich viel gebraucht. Er stellt einen Messingkörper dar, welcher durch kleine Flämmchen erhitzt wird. Das Thermometer *T* befindet sich in einem 3 mm unter der Oberfläche des Blockes parallel mit dieser verlaufenden Kanal. Der Block ist mit einer Anzahl kleiner Aushöhlungen *c* versehen. Man bringt das Thermometer so an, daß die Stelle der Skala, welche dem zu erwartenden Schmelzpunkt entspricht, eben aus dem Block herausragt und bringt nun die Substanz in die dem Thermometergefäß nächstliegende Aushöhlung. Man erhält so nahezu korrigierte Schmelzpunkte.

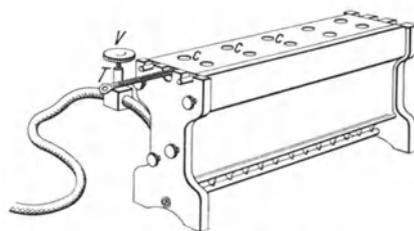


Abb. 12. MAQUENNE-Block.

<sup>1</sup> C. JUNGE: Chem.-Ztg. 1929, 53, 996.

<sup>2</sup> Der Apparat wird von Albert Dargatz in Hamburg 1 geliefert.

<sup>3</sup> M. SPETER: Chem.-Ztg. 1925, 49, 981; 1927, 51, 443.

<sup>4</sup> B. KUBOTA u. S. SAKURAI: Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Research 1925, 2, 195; C. 1925, II, 485.

<sup>5</sup> F. J. F. MUSCHTER: Chem. Weekblad 1926, 23, 552.

<sup>6</sup> H. DEWHURST: Chem.-Ztg. 1925, 51, 105.

<sup>7</sup> L. MAQUENNE: Bull. Soc. chim. Paris; 1904, (3) 31, 471; C. 1904, II, 8.

A. MÜTHER und B. TOLLENS<sup>1</sup> haben allerdings durch Vergleiche festgestellt, daß das Arbeiten mit dem MAQUENNE-Block gegenüber der Verwendung von Schwefelsäurebad und Schmelzröhrchen keinerlei Vorteile bietet. Durch neuere Forschungen mögen aber wohl die dem alten MAQUENNE-Block anhaftenden Fehler beseitigt sein. So hat P. MÜLLER<sup>2</sup> einen modifizierten MAQUENNE-Block aus Aluminium konstruiert, der eine kontinuierliche und hohe Erwärmung durch elektrische Heizung gewährleistet. So sind in 35—40 Minuten 300° zu erzielen. Für die Temperaturablesungen sind 0,1°-Thermometer vorgeschrieben. Ebenso gibt G. TANRET<sup>3</sup> ein verbessertes Arbeiten mit dem MAQUENNE-Block an.

β) Apparat von E. BERL und A. KULLMANN<sup>4</sup>. Der Apparat (Abb. 13) besteht aus einem zylindrischen Block von Reinkupfer mit 2 weiten Bohrungen (a und b) für die Thermometer und 2 engeren (I und II) für die Schmelzröhrchen. Ein rechteckiger Schaukanal (c), der nicht zu eng sein darf, erlaubt die Beobachtung. Bei zu weitem Kanal können Fehler durch Luftwechsel eintreten. Um jegliche Fehler dieser Art auszuschalten, befindet sich in Höhe

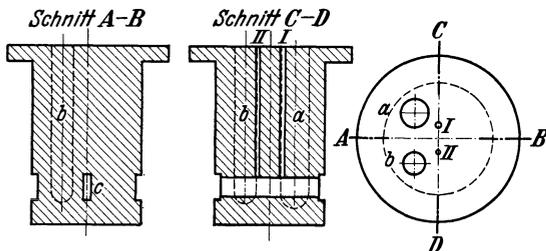


Abb. 13. Nach BERL-KULLMANN.

des Kanals ein Glimmerstreifen. Der Block ist mit Asbestpappe umgeben. Die Beobachtung geschieht auch hier gegen das Fenster oder gegen eine mit Papier diffus abgeblendete Lichtquelle und Lupe. Die Temperatursteigerung soll 3° in der Minute betragen. A. MONSCH<sup>5</sup> bringt durch asbestisolierte Chromnickel-Drahtwicklung

eine regulierbare elektrische Heizung am BERL-KULLMANNschen Block und damit eine Verbesserung an.

Blockapparate, die ebenfalls mit vertikal gestellten Schmelzröhren und Thermometern arbeiten und horizontale Bohrungen für die Beobachtung besitzen, sind die Kupferblock-Apparate von H. THIELE<sup>6</sup>, F. A. MASON<sup>7</sup> und W. FRIEDEL<sup>8</sup>. THIELE und FRIEDEL arbeiten mit durch einen Brenner geheizten seitlichen Kupferstäben, MASON mit einem elektrisch geheizten Kupferblock. FRIEDEL erleichtert die Beobachtung durch eine hinter dem Schaukanal angebrachte Lichtquelle; auch kann das Bild des Röhrchens durch einen Projektionsapparat vergrößert auf eine Mattscheibe geworfen werden, so daß die Bestimmung bei sehr geringen Substanzmengen ermöglicht wird.

Ein eigentümliches, nicht sehr genaues Verfahren geben L. M. DENNIS und R. S. SHELTON<sup>9</sup> an. Sie nutzen das durch Erhitzen des einen Endes eines Kupferbarrens erzeugte Wärmegefälle aus, in dessen Gebiet der Schmelzpunkt der Substanz sich befindet. Bei einer auf den Barren gelegten Substanz ergibt sich also eine scharfe Grenze zwischen Schmelze und festem Stoff. Zwischen dem Kupferblock und einem gleitend verschiebbaren Konstantendraht, der auf die scharfe Grenze eingestellt werden kann, entsteht ein Thermoelement, das die Temperatur des Schmelzpunktes angibt. Genauigkeit  $\pm 0,25^\circ$ . Der Apparat ist bis 300° brauchbar. Die Dauer einer Bestimmung beträgt  $\frac{1}{2}$  Minute. Nach demselben Prinzip und nach Angabe der Forscher mit einer Genauigkeit von  $0,02^\circ$  arbeitend, haben M. MATSUI und H. KATO<sup>10</sup> einen vergoldeten Kupferbarren mit schmaler Rinne zur Aufnahme der Substanz konstruiert.

P. RASSFELD<sup>11</sup> glaubt, daß ein Kupferblock leicht Temperaturschwankungen unterworfen ist; er verwendet daher ein Zinnbad oberhalb Temperaturen von 270°. In dem

<sup>1</sup> A. MÜTHER u. B. TOLLENS: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 311.

<sup>2</sup> P. MÜLLER: Ann. chim. analyt. Chim. appl. 1931, (2) **13**, 322; C. 1932, I, 842.

<sup>3</sup> G. TANRET: Bull. Soc. chim. biol. 1931, **13**, 710; C. 1931, II, 1693.

<sup>4</sup> E. BERL u. A. KULLMANN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, **60**, 811.

<sup>5</sup> A. MONSCH: Helv. chim. Acta 1930, **13**, 509.

<sup>6</sup> H. THIELE: Zeitschr. angew. Chem. 1902, **15**, 780.

<sup>7</sup> F. A. MASON: Chemistry and Industry 1925, **44**, 577; C. 1925, II, 1073.

<sup>8</sup> W. FRIEDEL: Biochem. Zeitschr. 1929, **209**, 65.

<sup>9</sup> L. M. DENNIS u. R. S. SHELTON: Journ. Amer. Chem. Soc. 1930, **52**, 3128.

<sup>10</sup> M. MATSUI u. H. KATO: Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 1932, **35**, 169 B, C. 1932, II, 250.

<sup>11</sup> P. RASSFELD: Journ. prakt. Chem. 1915, (2) **92**, 467.

Metallbad befindet sich, die Gefäßwand auf beiden Seiten durchbohrend, eine waagerechte Röhre, die zur Beobachtung dient und ein senkrechter Teil, der das Thermometer und das Schmelzröhrchen aufnimmt. Die Beobachtung gestaltet sich sehr einfach, indem die vor dem Schmelzen gegen das Licht dunkel erscheinende Substanz sich beim Schmelzpunkt aufhellt.

d) Apparate mit Luftbädern mit und ohne Schmelzröhrchen.

Eine Reihe von Verfahren der Schmelzpunktbestimmung mit Schmelzröhrchen arbeitet allein mit Luftbädern, andere verwenden eine Kombination von Luft- und Flüssigkeitsbädern. Zu letzteren können auch die bereits oben beschriebenen Apparate von R. ANSCHÜTZ und G. SCHULTZ (S. 94) und von C. F. ROTH (S. 94) gezählt werden; zu ihnen gehört ferner der nachstehend beschriebene Apparat von F. KERCKOW.

Apparat von F. KERCKOW<sup>1</sup>.

Dieser Apparat stellt eine Verbindung von Luft- und Flüssigkeitsbad dar und wird elektrisch geheizt. Die Abb. 14 erläutert den Apparat<sup>2</sup>. Die Heizung erfolgt durch strömende, heiße Luft. Dadurch, daß Thermometer und Capillare in das kleine Paraffinbad B eintauchen, ist nach KERCKOW Temperaturgleichheit beider gegeben. Die Heizspirale E wird mittels eines Vorschaltwiderstandes so reguliert, daß in der Nähe des Schmelzpunktes die Temperatur in 1–2 Minuten um 1° steigt. Bei einem Luftstrom von 950 Litern in der Stunde und bei einer Stromstärke von 6 Ampère sind in 4 Minuten 100°, in weiteren 6 Minuten 200° zu erreichen, bei 7 Ampère in 16 Minuten 300°.

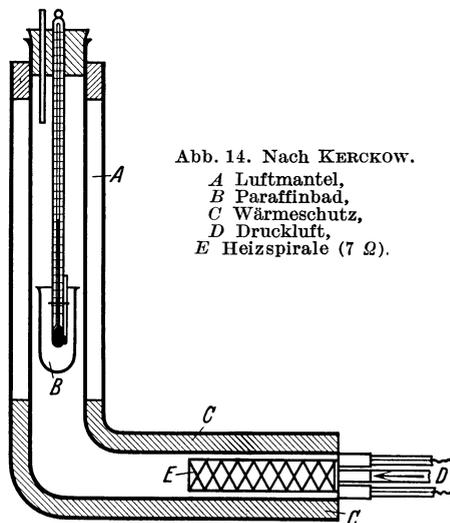


Abb. 14. Nach KERCKOW.  
 A Luftmantel,  
 B Paraffinbad,  
 C Wärmeschutz,  
 D Druckluft,  
 E Heizspirale (7 Ω).

Als sehr einfaches Luftbad benutzen F. W. STREATFIELD und F. SOUTHERDEN<sup>3</sup> ein umgebogenes Verbrennungsrohr, das sie mit der Gasflamme erwärmen. Der aufsteigende Luftstrom erwärmt Thermometer und Substanzröhrchen. — E. SCHWINGER<sup>4</sup> baut aus einer Glasröhre und dem äußeren Teil eines Auerlicht-Sparbrenners ein leicht regulierbares Luftbad, das auf das obere Ende eines Bunsen-Brenners aufgesetzt wird. — S. L. MALOWAN<sup>5</sup> benutzt zwei ineinander geschobene Röhrchen, deren Böden 15 mm entfernt sind und deren Seitenwände einen Luftmantel umschließen, der das innere Rohr schützt. Die Erwärmung geschieht mit einem elektrisch geheizten Tiegelofen, in den die beiden Röhren 5 mm hineinragen. Im mittleren Rohr befinden sich das Thermometer und das Schmelzröhrchen. — J. R. HOSKING und W. F. SHORT<sup>6</sup> hängen Thermometer und Röhrchen in ein weites Glasrohr, durch das Luft gesaugt wird. Diese wird vorher durch eine erhitzte Kupferspirale geleitet. Man kann mit diesem Apparat Temperaturen bis zu 400° erzielen; durch geeigneten Kaltluftzutritt kann auch jede beliebige Temperatur recht konstant eingehalten werden. — H. TER MEULEN<sup>7</sup> wendet ein von unten her mit kleiner Flamme beheizbares Luftbad an. — Einen recht brauchbaren Apparat beschreibt R. ANSCHÜTZ<sup>8</sup>. Er besteht aus einer äußeren Kupferhülse mit zwei gegenüberliegenden,

<sup>1</sup> F. KERCKOW: Chem.-Ztg. 1929, 53, 219.  
<sup>2</sup> Der Apparat wird von der Firma C. DESAGA in Heidelberg geliefert.  
<sup>3</sup> F. W. STREATFIELD u. F. SOUTHERDEN: Chem. News 1900, 82, 56; C. 1900, II, 753.  
<sup>4</sup> E. SCHWINGER: Monatsh. Chem. 1913, 34, 977.  
<sup>5</sup> S. L. MALOWAN: Zeitschr. angew. Chem. 1919, 32, 16.  
<sup>6</sup> J. R. HOSKING u. W. F. SHORT: Journ. Soc. Chem. Ind. 1926, 45, T. 89; C. 1926, II, 69.  
<sup>7</sup> H. TER MEULEN: Chem. Weekblad 1927, 24, 36; C. 1927, I, 1709.  
<sup>8</sup> R. ANSCHÜTZ: Journ. prakt. Chem. 1927, (2) 116, 291,

der Beobachtung dienenden Glimmerfenstern. In das Innere der Hülse läßt sich mit Hilfe eines für das Thermometer tubulierten Kupferdeckels eine Asbestfütterung einführen, die zu rasche Erwärmung und Abkühlung verhindert. Die Erhitzung erfolgt mit einem Bunsen-Brenner, der zur Schonung des Apparates eine mittels Kupferstiften an die Hülse befestigte Kupferplatte erwärmt. Das Röhrchen wird mittels Lupe und geeigneter Beleuchtungs-vorrichtung beobachtet.

Die nachstehenden Verfahren arbeiten ohne Schmelzröhrchen.

Ein sehr einfaches Verfahren ist das von D. DOBROSSERDOW<sup>1</sup>. Der Apparat besteht aus zwei unten zugeschmolzenen, ineinander geschobenen Röhren. Im äußeren Rohr befindet sich die Heizflüssigkeit, im inneren Rohre ein dünnes Glasrichterchen, in dessen Hals die Thermometerkugel aufsitzt. Die zu untersuchende Substanz wird in dünner Schicht um die Quecksilberkugel herumgelegt und diejenige Temperatur als Schmelztemperatur abgelesen, bei der die Krystalle um die Kugel schmelzen. Ähnlich arbeitet A. W. KNAPP<sup>2</sup>, der die kristalline Substanz feingepulvert auf die Thermometerkugel stäubt.

Ein allgemein verwendbares Verfahren ist das von A. STOCK<sup>3</sup> angegebene. Durch geeignete Kondensation wird in einer Glasröhre ein an der Wandung anliegender Ring der festen Substanz gebildet, auf dem ein dreifüßiger Glasreiter ruht. Der Schmelzpunkt ist erreicht, wenn der Reiter von der Substanz nicht mehr getragen wird.

Eine wesentliche Abänderung der üblichen Schmelzpunktsbestimmungen wird von G. LYNN<sup>4</sup> in einer modifizierten Apparat von WASHBURN<sup>5</sup> ausgeführt. Ein Reagensrohr, enthaltend Thermometer und die nicht in ein Röhrchen eingeschlossene Substanz, ist von einem zweiten mit einer Drahtwicklung zwecks elektrischer Anheizung versehenen Rohr umgeben. Die recht genaue Bestimmung des Schmelzpunktes wird durch zeitliche Verfolgung der Abkühlungstemperaturen der geschmolzenen Substanz erreicht, ähnelt also in der Methodik der Bestimmung der Erstarrungspunkte bei Fetten (s. Bd. IV).

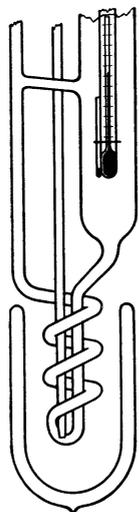


Abb. 15. Nach STOLTZENBERG.

### e) Verfahren für besondere Zwecke.

Leicht zersetzliche und explosible, tiefer als bei Zimmertemperatur schmelzende bzw. kristallin-flüssige, hygroskopische, leicht sublimierende bzw. flüchtige, farbige und klebrige Stoffe erfordern eine besondere Methodik der Schmelzpunktbestimmung. Hierfür sind folgende Verfahren und Apparate vorgeschlagen:

1. Explosible oder in der Wärme leicht zersetzliche Stoffe bringt man nach W. R. HODGKINSON<sup>6</sup> in ein an einem langen Platindraht dicht neben dem Quecksilbergefäß des Thermometers befestigtes Platinnäpfchen und erhitzt im doppelten Luftbade, wobei man nötigenfalls mittels eines Fernrohres aus größerer Entfernung die Temperatur abliest. Auch der schon beschriebene MAQUENNE-Block kann hierzu verwendet werden. — F. KUTSCHER und OTORI<sup>7</sup> gebrauchen weite konische Röhrchen, die mit dem Thermometer sich in einem Rohre befinden, das in einem Quarzkolben hängt. Das Verfahren läßt sich auch für hochschmelzende Stoffe anwenden. — A. WISTANLEY<sup>8</sup> umgeht komplizierte Anordnungen dadurch, daß er die Substanz in eine 15 cm lange Capillare gibt, diese dann rechtwinklig umbiegt und erst dann in das Bad taucht, wenn die Temperatur nur wenige Grade unter dem Schmelzpunkte liegt. Auch eine schnelle Erwärmung von 1° in 2–3 Sekunden führt oft zum Ziel.

2. Für tiefliegende Schmelzpunkte benutzt H. STOLTZENBERG<sup>9</sup> eine besondere Apparatur (Abb. 15). Als Badflüssigkeit wird Alkohol benutzt, der bis zu —60° flüssig bleibt. Der untere Teil kann in eine Kältemischung gesetzt werden. Für die gute Zirkulation sorgen die eingeleiteten Kohlensäureblasen. — Das Verfahren von A. STOCK, das schon

<sup>1</sup> D. DOBROSSERDOW: Zeitschr. chem. Apparatenkunde 1907, 2, 182; C. 1907, I, 1373.

<sup>2</sup> A. W. KNAPP: Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, 34, 1121; C. 1916, I, 530.

<sup>3</sup> A. STOCK: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1916, 50, 156.

<sup>4</sup> G. LYNN: Journ. physical. Chem. 1927, 31, 1381; C. 1927, II, 2465.

<sup>5</sup> WASHBURN: Ind. Engin. Chem. 1924, 16, 275; C. 1924, II, 83.

<sup>6</sup> W. R. HODGKINSON: Chem. News 1894, 71, 76.

<sup>7</sup> F. KUTSCHER u. OTORI: Zeitschr. physiol. Chem. 1904, 42, 193.

<sup>8</sup> A. WISTANLEY: Pharmac. Journ. 1930, 125, 147; C. 1930, II, 1882.

<sup>9</sup> H. STOLTZENBERG: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1909, 42, 4322.

oben (S. 100) erwähnt wurde, ist eigentlich für tiefschmelzende Stoffe erdacht und angewandt worden.

CH. R. SANGER und E. R. RIEGEL<sup>1</sup> bringen die Substanz in einem Schmelzröhrchen in flüssiger Luft zur Krystallisation. Das Röhrchen wird darauf in ein Becherglas mit Naphtha gesetzt, das ebenfalls in flüssiger Luft gekühlt ist. Nach Entfernen der flüssigen Luft erwärmt sich das Naphthabad, bis die Substanz schmilzt. Die Temperatur wird mit einem Pentanthermometer gemessen.

Die krystallin-flüssigen Stoffe, deren Schmelzpunkt auch niedrig liegt, können im einfachen Schmelzröhrchen nicht untersucht werden. D. VORLÄNDER<sup>2</sup> und H. STOLTZENBERG<sup>3</sup> schlagen vor, in das gewöhnliche Röhrchen einen dünnen Glasstab oder Platindraht einzuführen. Der Glasstab ist bei STOLTZENBERG zur Krücke umgebogen. Durch Bewegen des Stabes ist der Übergang zur wahren Flüssigkeit, die dünnflüssiger ist als die krystalline, gut zu erkennen.

3. Hygroskopische Stoffe. Bei solchen trocknet man die Substanz nach R. HÜBNER<sup>4</sup> zunächst in dem offenen Schmelzröhrchen im Vakuumexsiccator oder im Trockenschranke, schmilzt darauf das Röhrchen zu und bestimmt den Schmelzpunkt in der üblichen Weise. H. J. BACKER<sup>5</sup> bestimmt den Schmelzpunkt in einer eigens dafür ersonnenen Apparatur.

4. Bei sublimierenden und flüchtigen Stoffen können die Schmelzpunkte nach A. MICHAEL<sup>6</sup> in der Weise bestimmt werden, daß das mit der Substanz beschickte Capillarröhrchen an beiden Enden zugeschmolzen und erst in die Heizflüssigkeit bzw. in das heiße Luftbad gebracht wird, wenn eine dem Schmelzpunkt naheliegende Temperatur erreicht ist. Wenn die Substanz bei höherer Temperatur luftempfindlich ist, so wird das Schmelzröhrchen nach dem Einfüllen der Substanz evakuiert und zugeschmolzen. Auch der Apparat von O. GERNGROSS und M. DUNKEL soll zur Schmelzpunktsbestimmung sublimierender Körper geeignet sein.

Sehr elegant, aber experimentell etwas schwierig ist die Methode von H. SCHMALFUSS und H. BARTHMEYER<sup>7</sup> (Abb. 16). Die Hauptschwierigkeit ist hier das Einfüllen der Substanz in haarfeine Capillaren, die 0,4 mm, bei sehr flüchtigen Stoffen nur 0,3 mm Durchmesser besitzen. Zunächst wird eine kleine Menge der Substanz nach *a* gebracht und das Rohr abgeschmolzen. Darauf wird mit Hilfe einer Säugpumpe und eines auf entsprechende Temperatur gebrachten Glycerinbades die Substanz vorsichtig von *a* nach *b* sublimiert bzw. destilliert und dort kondensiert. Alsdann wird die Capillare ober- und unterhalb der Kryställchen zugeschmolzen und das Röhrchen an einen dünnen Glasstab festgeschmolzen, der nun in bekannter Weise wie ein Schmelzröhrchen am Thermometer befestigt wird; der Schmelzpunkt wird dann in üblicher Weise bestimmt.

5. Farbige Substanzen oder solche, die sich beim Erhitzen dunkel färben, können meist nicht auf gewöhnliche Weise geprüft werden. Für diese empfiehlt J. PICARD<sup>8</sup> folgende Einrichtung (Abb. 17): Eine Glasröhre wird 2—3 cm von ihrem Ende trichterförmig verengt, capillar ausgezogen und umgebogen. Man bringt etwas Substanz durch den weiteren Schenkel (*b*) in das Röhrchen und erhitzt sie zum Schmelzen, so daß sie im unteren Teil der Biegung einen kleinen Pfropfen bildet. Dann bringt man in den weiten Schenkel des Rohres auf die Substanz einen kleinen Tropfen Quecksilber (*c*) und schmilzt das weite Rohrende zu. Man befestigt nun das Capillarrohr mittels Kautschuk inges am Thermometer derart, daß der Substanzpfropfen (*d*) sich neben der Mitte des Quecksilbergefaßes befindet und der weitere Teil des Capillarrohres in die Heizflüssigkeit eintaucht. Hierdurch entsteht ein erheblicher Druck in dem Luftbehälter des Capillarrohres, so daß beim Schmelzen der Substanz diese mit ziemlicher Kraft in die Capillare in die Höhe getrieben wird.

6. Die Schwierigkeit des Einfüllens klebriger Substanzen in ein Capillarröhrchen kann man nach M. KUHARA und M. CHIKASHIGÉ<sup>9</sup> dadurch umgehen, daß man die Substanz

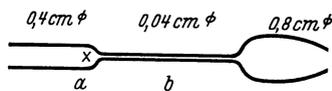


Abb. 16.  
Nach SCHMALFUSS-BARTHMEYER.

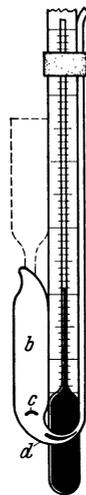


Abb. 17.  
Nach PICARD.

<sup>1</sup> CH. R. SANGER u. E. R. RIEGEL: Zeitschr. anorg. Chem. 1913, 80, 252.

<sup>2</sup> D. VORLÄNDER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1910, 43, 3120.

<sup>3</sup> H. STOLTZENBERG: Zeitschr. physiol. Chem. 1911, 77, 73.

<sup>4</sup> R. HÜBNER: Ann. Chem. 1884, 223, 240.

<sup>5</sup> H. J. BACKER: Chem. Weekblad 1919, 16, 1564.

<sup>6</sup> A. MICHAEL: Journ. prakt. Chem. 1893, 47, 199.

<sup>7</sup> H. SCHMALFUSS u. H. BARTHMEYER: Mikrochemie 1932, 11, 6.

<sup>8</sup> J. PICARD: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1875, 8, 688.

<sup>9</sup> M. KUHARA u. M. CHIKASHIGÉ: Amer. Chem. Journ. 1900, 23, 230; Chem. News 1899, 80, 270.

zwischen zwei Deckgläschen zerdrückt und diese mittels eines umgebogenen und ausgeschnittenen Platinbleches an das Thermometer hängt. Die Temperatur, bei welcher die Deckgläschen durchsichtig werden, ist der Schmelzpunkt. Ähnlich verfährt auch S. W. BUNKER<sup>1</sup>.

### f) Mikro-Schmelzpunktsbestimmung.

Für die im vorhergehenden beschriebenen Methoden der Schmelzpunktsbestimmung genügen durchweg geringe Substanzmengen von etwa 1–2 mg, zumal wenn man zur Beobachtung des Schmelzvorganges eine Lupe oder ein horizontal gestelltes Mikroskop (D. VORLÄNDER und U. HABERLAND<sup>2</sup>) heranzieht; auch W. FRIEDEL<sup>3</sup> hat einen Apparat für die optische Beobachtung konstruiert, und mit einem polierten Aluminiumblock nach P. MÜLLER (S. 98) läßt sich mit Hilfe der Lupe noch der Schmelzpunkt bei 0,2 mg Substanz bestimmen.

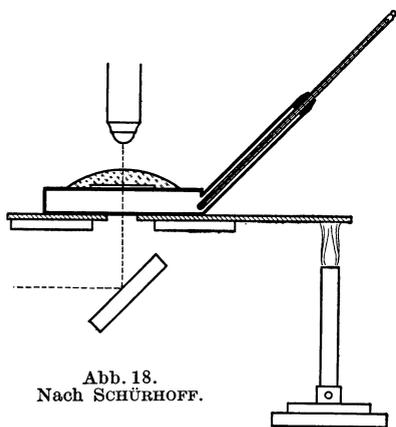


Abb. 18.  
Nach SCHÜRHOFF.

Bei noch geringeren Substanzmengen ist meist ein Mikroskop heranzuziehen, das mit einem heizbaren Tischchen versehen ist. Die Substanz wird bei diesen Bestimmungen zwischen zwei Deckgläser gebracht. Der erste, der ein solches Mikroskop zur Schmelzpunktsbestimmung herangezogen hat, ist anscheinend J. F. CLEVINGER<sup>4</sup> gewesen.

VORLÄNDER und HABERLAND geben ein elektrisch heizbares Tischchen an, bestehend aus einer Nickelplatte mit Quarzglasfenstern. Die Fenster werden oben und unten durch Uhrgläser geschützt und bilden so ein wirksames Heißluft-

bad. Die Temperaturbestimmung geschieht durch Messung von Stromstärke  $i$  und Spannung  $e$  (nach der Formel  $Q = i \cdot e$ ) an der Platinfolie des Heißtisches. Die Beobachtung kann erfolgen im durchfallenden, seitlichen und polarisierten Licht.

Die von G. KLEIN<sup>5</sup> angegebene Methode gestattet die Bestimmung des Schmelzpunktes zwischen 50 und 250°. Auf einem elektrischen Heißtisch ist in einer Hülse ein Thermometer eingesetzt. Die Justierung des Apparates ist derart, daß zwischen Thermometer und der Stelle, wo die Substanz liegt, keine Temperaturdifferenz herrscht. Die Methode ist von H. LINSER<sup>6</sup> verbessert worden. Das von A. NIETHAMMER<sup>7</sup> angefertigte Tischchen zeigt ein Nöpfchen aus Quarz zur Substanzaufnahme. Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels eines Thermoelements, dessen eine Lötstelle sich in der Substanz, die andere in schmelzendem Eis befindet. Ähnliche Apparate geben L. KOFLER und H. HILBECK<sup>8</sup> und C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG<sup>9</sup> an.

Die Mikro-Schmelzpunktsapparate sind jedoch noch wenig in Anwendung, da sie einerseits sehr teuer sind, andererseits trotz ihrer Kompliziertheit ungenau arbeiten. Beim Apparat von L. KOFLER und HILBECK soll jedoch der durchschnittliche Fehler gering sein: Bei Schmelzpunkten unter 200° wird von L. KOFLER<sup>10</sup> ein Fehler von  $\pm 1^\circ$ , zwischen 200 und 300° ein solcher von  $\pm 2^\circ$  angegeben.

Um den Ankauf eines teuren Apparates zu umgehen, läßt sich nach

<sup>1</sup> S. W. BUNKER: Pharm. Journ. 1909, (4) 28, 324; C. 1909, I, 1373.

<sup>2</sup> D. VORLÄNDER u. U. HABERLAND: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1925, 58, 2652.

<sup>3</sup> W. FRIEDEL: Biochem. Zeitschr. 1929, 209, 65.

<sup>4</sup> J. F. CLEVINGER: Ind. Engin. Chem. 1924, 16, 854; C. 1924, II, 1959.

<sup>5</sup> G. KLEIN: Mikrochemie, PREGL-Festschrift 1929, 192.

<sup>6</sup> H. LINSER: Mikrochemie 1931, 9, 253.

<sup>7</sup> A. NIETHAMMER: Mikrochemie 1929, 7, 223.

<sup>8</sup> H. HILBECK: Mikrochemie 1931, 9, 38.

<sup>9</sup> C. WEYGAND u. W. GRÜNTZIG: Mikrochemie 1931, 10, 1.

<sup>10</sup> L. KOFLER: Arch. Pharm. 1932, 270, 293.

P. N. SCHÜRHOFF<sup>1</sup> auf folgende einfache Weise ein Mikro-Schmelzpunktsapparat anfertigen:

Über einer ziemlich dicken, in der Mitte mit einem Loch von 1,5 cm Durchmesser versehenen Asbestplatte von 9×13 cm liegt eine Kupfer- oder Messingplatte von 7×19 cm mit einem 1 cm breiten Loch, das 5 cm von der Schmalseite und mitten zwischen beiden Breitseiten zu bohren ist. Auf der Kupferplatte, die seitlich von einem Bunsen-Brenner erhitzt wird, liegt ein Fläschchen, dessen Tubus im Winkel von 45° nach oben zeigt (Abb. 18). Fläschchen: 1,5 cm Höhe, 6 cm Durchmesser; Tubus: 6 cm Länge, 1,3 cm Durchmesser. Das Fläschchen ist bis an den Tubus mit flüssigem Paraffin angefüllt; im Tubus befindet sich ein Thermometer, das mittels eines mit Rille versehenen Korkes befestigt ist. Das Thermometer darf die Glaswände des Fläschchens nicht berühren, da sonst unrichtige Temperaturen gemessen werden. Auf der Oberseite des Fläschchens befinden sich die Krystalle der zu untersuchenden Substanz, darüber ein Deckgläschen, welches wieder von einem Uhrgläschen von 3 cm Durchmesser bedeckt wird. Bei 10—15° unterhalb des vermutlichen Schmelzpunktes entfernt man die Flamme. Man verwende sehr kleine Krystalle, da bei größeren Krystallen eine nicht ganz gleichmäßige Erhitzung erfolgt.

## II. Bestimmung des Siedepunktes.

Der Siedepunkt ist die Temperatur des Dampfes einer siedenden Flüssigkeit. Er ist eine für jede Substanz charakteristische Größe, die in bestimmten Beziehungen zu ihrer Konstitution steht.

Man hat für homologe Reihen im Sinne der KOPPSchen Regelmäßigkeiten gewisse Formeln aufgestellt, die aber nur in der Beschränkung auf ihr Gebiet eine Gültigkeit besitzen. Dahin gehört die LINDEMANNsche Regel, nach der bei metameren Estern derjenige höher siedet, der mehr Kohlenstoffatome im Alkoholradikal besitzt. Ferner gehören hierher die SCHROEDERSchen Angaben, daß die Siedepunkte innerhalb einer Reihe abhängig seien von der Atomgruppierung. H. RAMAGE<sup>2</sup> und S. YOUNG<sup>3</sup> geben Gesetzmäßigkeiten für Siedepunkte homologer Alkohole, Halogenalkyle usw. an.

**1. Abhängigkeit vom Luftdruck:** Der Siedepunkt ist in weitaus stärkerem Maße von dem äußeren Luftdruck abhängig als der Schmelzpunkt. Während dieser davon praktisch unabhängig ist, zeigt jener schon bei kleineren Druckunterschieden beträchtliche Änderungen. So bedingt eine Druckdifferenz von nur 16 mm Quecksilber bei Alkohol nach A. SMITH<sup>4</sup> einen Fehler von 0,5°, bei Naphthalin einen solchen von 1°.

Der Siedepunkt ist in seiner Abhängigkeit vom Luftdruck zwar gewissen Gesetzmäßigkeiten unterworfen, er kann aber nur durch das Experiment eindeutig gefunden werden. Für etwaige Konstitutionsbetrachtungen oder ähnliche Fragen ist die Kenntnis theoretischer Zusammenhänge von Bedeutung.

F. KRAFFT und DYES<sup>5</sup> sowie F. KRAFFT und WEILAND<sup>6</sup> fanden, daß der Siedepunkt einer Substanz bei einer Druckerniedrigung von 15 mm Hg auf Kathodenvakuum um 70—105° fällt. F. KRAFFT<sup>7</sup> beobachtete ferner, daß mit dem Molekulargewicht der Substanz die Differenz zwischen dem Siedepunkt im Vakuum und dem Schmelzpunkt wächst, daß ferner die Differenz zwischen der Temperatur der beginnenden Verdampfung und dem Siedepunkt, beide im Vakuum bestimmt, gleich der Differenz zwischen dem Siedepunkt im Vakuum und dem Siedepunkt bei Normaldruck ist.

W. P. JORISSEN<sup>8</sup> hat eine Konstanz des Quotienten aus den Siedepunkten für  $p = 12$  und  $p = 760$  mm Hg zu 0,77 gefunden. Ähnliches finden S. YOUNG<sup>9</sup>, TH. PAUL und

<sup>1</sup> P. N. SCHÜRHOFF: Arch. Pharm. 1932, **270**, 363.

<sup>2</sup> H. RAMAGE: Proc. Cambr. Phil. Soc. 1904, **12**, V, 445; C. 1904, I, 1514.

<sup>3</sup> S. YOUNG: Philos. Mag. 1905, **9**, 1; C. 1905, I, 326.

<sup>4</sup> A. SMITH: Zeitschr. physikal. Chem. 1911, **75**, 500.

<sup>5</sup> F. KRAFFT u. DYES: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1895, **28**, 2583.

<sup>6</sup> F. KRAFFT u. WEILAND: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1896, **29**, 1316, 2240.

<sup>7</sup> F. KRAFFT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 262.

<sup>8</sup> W. P. JORISSEN: Chem. Weekblad 1917, **14**, 665; C. 1917, II, 272.

<sup>9</sup> S. YOUNG: Proceedings Chem. Soc. 1902, **18**, 108; C. 1902, I, 1314.

K. SCHANTZ<sup>1</sup>, P. WALDEN<sup>2</sup>, LORENZ und HERZ<sup>3</sup> und G. G. LONGINESCU<sup>4</sup>. Diese Konstanz ist aber nach J. J. VAN LAAR<sup>5</sup> in extremen Fällen nicht zu beobachten, so daß die aufgestellten Formeln keine Gesetzmäßigkeit beanspruchen dürfen. Da sie jedoch für eine große Reihe von Stoffen Gültigkeit besitzen, seien sie hier kurz angeführt:

$$\frac{T_{15 \text{ mm}}}{T_{0 \text{ mm}}} = 1,22 = \text{const.}$$

$T_{0 \text{ mm}}$  ist der Siedepunkt im Hochvakuum des Kathodenlichtes. Ferner ist:

$$\frac{T_{15 \text{ mm}}}{T_{760 \text{ mm}}} = 0,765 \text{ und } \frac{T_{20 \text{ mm}}}{T_{760 \text{ mm}}} = 0,78; \text{ mithin } T_{0 \text{ mm}} = \frac{0,765}{1,22} \cdot T_{760 \text{ mm}} = 0,627 \cdot T_{760 \text{ mm}}.$$

Man kann also aus Siedepunkten bei bestimmten Drucken auf Siedepunkte anderer Drucke schließen.

Theoretische Beziehungen zwischen dem Siedepunkt (in absoluter Zählung) und dem Dampfdruck (in mm Hg), der in diesem Falle gleich dem Arbeitsdruck ist, unter dem die Siedepunktsbestimmung ausgeführt wird, in ihrer Abhängigkeit von der Verdampfungswärme sind durch die bekannte Dampfdruckformel gegeben:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \text{ Durch Integration erhält man: } \ln p = \frac{Q}{RT} + \text{const.}$$

Mit Hilfe dieser strengen Beziehungen lassen sich empirisch Abhängigkeiten zwischen  $p$  und  $T$  leicht graphisch darstellen, indem als Abszisse  $\frac{1}{T}$ , als Ordinate  $\ln p$  oder, wenn man mit BRIGGSschen Logarithmen arbeitet,  $2,30 \cdot \log p$  genommen wird. Die so erhaltenen Kurven sind schwach gewölbt und können demnach nur aus einer genügenden Anzahl von Bestimmungen konstruiert werden. Sie erlauben dann, einen unbekanntem Siedepunkt aus einem bekannten Druck oder umgekehrt zu intrapolieren.

Durch Anwendung des Ausdruckes  $\frac{1}{230 + t}$  für  $\frac{1}{T}$  ist es COX<sup>6</sup> und DAVIS<sup>7</sup> gelungen, eine vollkommen gerade Linie für die Beziehungen zwischen dem Druck und dem Siedepunkt zu erzielen. Man braucht demnach nur die Siedepunkte unter zwei verschiedenen Drucken zu bestimmen, um durch Verbindung dieser Punkte die gewünschte Gerade zu erhalten. Die Formel ist von E. SCHLENKER<sup>8</sup> für Glycerin und seine Mischungen mit Wasser bestätigt worden. Bei niedrigeren Drucken als 9 mm Hg scheinen aber stärkere Abweichungen von der Geraden aufzutreten, was aus der Kurve für Glycerin, die SCHLENKER gibt, hervorgeht.

Viele Siedepunktangaben der älteren und zum Teil auch der neueren Literatur sind unbrauchbar, da die Angaben des herrschenden Luftdruckes fehlen. A. SMITH<sup>9</sup> schlägt daher vor, Angaben des Siedepunktes ein für allemal unter Normaldruck von 760 mm Quecksilber zu veröffentlichen.

Umrechnungen des Siedepunktes vom beobachteten auf den Normaldruck gibt S. YOUNG<sup>10</sup> in Verbesserung einer von CRAFTS<sup>11</sup> angegebenen Formel an mit:

$$\frac{dt}{dp} \cdot \frac{1}{T} = k,$$

$k$  ist für die meisten Stoffe eine Konstante; sie beträgt 0,0001.

**2. Abhängigkeit von der Dampfsäule:** Eine weitere Abhängigkeit des Siedepunktes ist die von der Höhe der siedenden Dampfsäule. EARL OF BERKELEY und M. P. APPELBY<sup>12</sup> fanden diese Abhängigkeit durch Versuche, die sie mit

<sup>1</sup> TH. PAUL u. K. SCHANTZ: Arch. Pharm. 1919, **257**, 87.

<sup>2</sup> P. WALDEN: Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. 1920, **112**, 225.

<sup>3</sup> LORENZ u. HERZ: Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. 1921, **115**, 100.

<sup>4</sup> G. G. LONGINESCU: Bulet. societ. de Stiinte din Bucuresti 1923, **26**, 51; C. 1924, II, 1664.

<sup>5</sup> J. J. VAN LAAR: Chem. Weekblad 1917, **14**, 808; C. 1917, II, 589.

<sup>6</sup> COX: Ind. Engin. Chem. 1923, 592.

<sup>7</sup> DAVIS: Ind. Engin. Chem. 1925, 735, 1287.

<sup>8</sup> E. SCHLENKER: Chem.-Ztg. 1932, **56**, 1001.

<sup>9</sup> A. SMITH: Zeitschr. physikal. Chem. 1911, **75**, 500.

<sup>10</sup> S. YOUNG: Proceedings Chem. Soc. 1902, **18**, 108; C. 1902, I, 1314

<sup>11</sup> CRAFTS: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 709.

<sup>12</sup> EARL OF BERKELEY u. M. P. APPELBY: Proc. Royal Soc. London A. 1911, **85**, 477.

siedendem Wasser einmal im Hypsometer, ein andermal in einem Siedepunktapparat ausführten. Sie empfehlen daher, um den wahren Siedepunkt einer Substanz zu erhalten, das Arbeiten mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen. Falls das nicht zugänglich ist, soll aus mehreren Versuchen auf eine unendlich kleine Menge extrapoliert werden.

3. Ein recht interessanter theoretischer Streit ist entstanden um die Frage nach der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Erdschwere. F. KRAFFT<sup>1</sup> und W. SIEPERMANN<sup>2</sup> bejahen diese Abhängigkeit. C. v. RECHENBERG<sup>3</sup> dagegen verneint sie entschieden. A. SMITH und W. C. MENZIES<sup>4</sup> wiederum ziehen die Schwerkraftskonstante in ihre Berechnungen ein.

## 1. Allgemeines zur Siedepunktsbestimmung.

Die experimentelle Bestimmung des Siedepunktes geschieht in den meisten Fällen derart, daß die Temperatur im Dampfraum gemessen wird. Ist nicht der ganze Bereich des Quecksilberfadens vom Dampf der siedenden Flüssigkeit umspült, so ist man zur Anbringung von Korrekturen genötigt, wie sie bereits bei der Schmelzpunktsbestimmung (S. 89) eingehend erörtert worden sind.

L. W. WINKLER<sup>5</sup> glaubt, daß für Wertbestimmungen die Methode mit in die siedende Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer etwaige Verunreinigungen besser erkennen ließe. Das dürfte auf einem Irrtum beruhen, denn Dampf und Flüssigkeit haben im Siedepunkt, vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit nicht überhitzt ist, dieselbe Temperatur.

### a) Erhitzung und Siederegler.

Die Erhitzung der auf ihren Siedepunkt zu untersuchenden Substanz erfolgt weniger direkt durch die Gasflamme — wobei leicht Überhitzung trotz Anwendung von Siederegler auftreten kann — als durch Luft-, Flüssigkeits- oder Metallbäder. Hierbei sind je nach der Siedetemperatur ganz die gleichen Bäder zu verwenden, wie sie für die Bestimmung des Schmelzpunktes angegeben sind.

Eine zu schnelle Erwärmung ist unzweckmäßig; die Destillationsgeschwindigkeit soll nicht größer sein als 1 Tropfen in der Sekunde. Nach C. v. RECHENBERG<sup>6</sup> sind Druck und Temperatur nicht eher abzulesen, als bis eine genügende Menge der Substanz (10 ccm) überdestilliert ist.

Ein recht wirksames Luftbad gibt G. DIMMER<sup>7</sup> an, das für Siedepunkte in dem Intervall von 100—450° Verwendung finden kann. Ein eiserner Ständer trägt einen kolbenartigen, unten offenen Glasmantel, in dessen Innern sich das Siedegefäß befindet. Die Erhitzung geschieht durch einen Gasbrenner; die warmen Gase werden von dem Glasmantel aufgefangen und erwärmen den Apparat sehr gleichmäßig.

Eine Berührung des Dampfes mit dem Bade ist wegen der dadurch eintretenden Überhitzung des Dampfes unter allen Umständen zu vermeiden. Bei direkter Erhitzung durch die Gasflamme wird dies dadurch vermieden, daß in einen Asbesteller ein dem Siedegefäß entsprechendes rundes Loch geschnitten wird, wobei ebenso wie bei den Flüssigkeitsbädern unbedingt

<sup>1</sup> F. KRAFFT: Journ. prakt. Chem. 1909, (2) 80, 469.

<sup>2</sup> W. SIEPERMANN: Journ. prakt. Chem. 1910, (2) 81, 190.

<sup>3</sup> C. v. RECHENBERG: Journ. prakt. Chem. 1909, (2) 80, 547.

<sup>4</sup> A. SMITH u. W. C. MENZIES: Journ. Amer. Chem. Soc. 1910, 32, 907.

<sup>5</sup> L. W. WINKLER: Arch. Pharm. 1928, 266, 45.

<sup>6</sup> C. v. RECHENBERG: Journ. prakt. Chem. 1908, (2) 79, 475; Zeitschr. physik. Chem. 1920, 95, 184.

<sup>7</sup> G. DIMMER: Zeitschr. Instrumentenkunde 1918, 38, 33; C. 1918, I, 982.

vermieden werden muß, daß die Wandungen des Siedegefaßes oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche erhitzt werden; letztere muß daher stets etwas über die Badoberfläche herausragen.

Sehr zweckmäßig ist für Siedepunktsbestimmung auch die elektrische Erhitzung innerhalb der Flüssigkeit (S. 108).

Im Hochvakuum tritt eine Dampfblasenentwicklung nicht mehr ein; erfolgt eine solche, so kann man mit Sicherheit auf eine Zersetzung der Substanz schließen. Die Verdampfung findet nur noch an der Trennungsfläche Flüssigkeit-Dampf statt. Die Anwendung von Siederegler (Capillaren) ist beim Hochvakuum zwecklos.

Siederegler: Um die Gefahr der Überhitzung zu vermeiden, die sowohl zu falschen Ergebnissen als auch zu unangenehmen Siedeverzügen Anlaß geben kann, ist eine Anzahl von Siederegler vorgeschlagen worden. Ausgehend von den Platintetraedern BECKMANN<sup>1</sup> sind Porzellan- und Tonscherben, Bimssteine, auch Anthracitkohlenstückchen (E. C. KENDALL<sup>2</sup>) vorgeschlagen worden. Doch sind Siedesteine wegen ihrer größtenteils porösen Struktur für kleine Flüssigkeitsmengen unbrauchbar, weswegen man in solchem Falle zu den Siedestäben greift. Das Prinzip dieser Glasstäbchen beruht auf der dauernden Bildung von Dampfblasen aus einem winzigen, in einem kleinen Glasglöckchen eingeschlossenen Gaskeim.

Recht umständlich verfuhr noch A. KRÖNER<sup>3</sup>, der den inneren Teil einer Glasglocke mit Filz oder irgendeinem porösen Gewebe von Glas, Baumwolle oder Asbest ausfüllte und das ganze gegen die durch ein Drahtnetz geschützte Heizfläche preßte. E. PIESCZEK<sup>4</sup>, W. BRENDLER<sup>5</sup> und J. OBERMILLER<sup>6</sup> (Abb. 19) geben recht brauchbare Siedestäbe an. E. P. HÄUSSLER<sup>7</sup> und G. TOROSSIAN<sup>8</sup> schmelzen an die Spitze eines Glasstabes ein winziges Stückchen Platindraht bzw. kleine Alundumstücke an, die in einer Vertiefung ruhen. Auf diese Weise wird ein noch wirksamerer capillarer Raum erzeugt.

Die Anwendung dieser Siedestäbe hat vor der Verwendung poröser Siedesteinchen auch den Vorzug, daß sie nicht wie die Steine „tot“ siedend.

Das dauernde Vorhandensein feinsten Gasbläschen als Siederegler wird nach Angabe von SKINNER<sup>9</sup> erreicht durch die Anwendung von Wasserstoffsperoxyd. Das langsame Freiwerden von Sauerstoff erzeugt Keime von Dampfblasen. Der allgemeinen Verwendung dieses Verfahrens steht aber die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsperoxyds und das Entstehen von Wasser entgegen.

### b) Ablesung der Temperatur.

Die Ablesung der Temperatur hat nicht im Augenblick des Siedebeginns zu erfolgen, sondern dann, wenn die Substanz kräftig siedet, wobei die Temperatur konstant bleibt; dabei kann die Temperatur des Bades um 20–40° höher liegen. Da jedoch auch hierbei Fehler auftreten können, schlägt L. MEYER<sup>10</sup> eine andere Ablesungsart vor. Wenn nach einigem Sieden die Dampfblasenentwicklung beim Abkühlen aufhört, ist die Temperatur abzulesen. Dieses Verfahren dürfte zur Siedepunktsbestimmungen kleiner Substanzmengen vorteilhaft sein.

<sup>1</sup> E. BECKMANN: Zeitschr. physik. Chem. 1896, **21**, 246.

<sup>2</sup> E. C. KENDALL: Journ. Amer. Chem. Soc. 1919, **41**, 1189.

<sup>3</sup> A. KRÖNER: Zeitschr. physik. Chem. 1909, **66**, 637.

<sup>4</sup> E. PIESCZEK: Chem.-Ztg. 1912, **36**, 198.

<sup>5</sup> W. BRENDLER: Chem.-Ztg. 1913, **37**, 111.

<sup>6</sup> J. OBERMILLER: Zeitschr. angew. Chem. 1924, **37**, 510.

<sup>7</sup> E. P. HÄUSSLER: Chem.-Ztg. 1913, **37**, 301.

<sup>8</sup> G. TOROSSIAN: Journ. Amer. Chem. Soc. 1914, **36**, 513.

<sup>9</sup> SKINNER: Chemist-Analyst 1929, **18**, Nr. 5, 8; C. 1929, II, 2581.

<sup>10</sup> L. MEYER: Chemist-Analyst 1932, **21**, Nr. 1, 14; C. 1932, I, 2612.

Ein recht einfaches Verfahren ist das von A. K. BOLDYREW<sup>1</sup>. Er erhitzt die Substanz in einem Rohr, das ein Thermometer und einen seitlichen Ansatz zum Entweichen der Gase besitzt. Um bei dieser etwas rohen Methode ein Bespritzen der Thermometerkugel zu vermeiden, wird sie durch ein dünnwandiges, unten offenes Glasröhrchen geschützt.

### c) Feststellung des Druckes.

Bei der Ausführung von Siedepunktsbestimmungen ist neben der genauen Feststellung des Siedepunktes auf den Druck zu achten, bei dem die Bestimmung erfolgt. Diese geschieht an guten Manometern und braucht nicht, wie C. v. RECHENBERG<sup>2</sup> vorschreibt, am Siederohr zu erfolgen. Für sicher erwiesen aber ist zu erachten, daß bei der Destillation hochmolekularer Substanzen unter sehr kleinen Drucken, mithin auch für ihre Siedepunktsbestimmungen, beobachtet wurde (CHR. J. JANSEN<sup>3</sup>), daß in den Dampfsäulen Temperaturgefälle von der Flüssigkeitsoberfläche bis zu der Stelle, wo sich der Dampf kondensiert, bestehen. Diese unerwünschten frühzeitigen Kondensationen sind durch Umwicklung des Gefäßes mit Asbest zu verhindern. C. v. RECHENBERG<sup>4</sup> empfiehlt, um Dampfstaunungen im Siederohr zu vermeiden, die Bestimmung des Siedepunktes bei  $p = 760$  mm und  $p = 15$  mm Hg. Mit Hilfe der oben angegebenen Gesetzmäßigkeiten läßt sich die ganze Siedekurve in Abhängigkeit vom Druck bestimmen.

A. SMITH und A. W. C. MENCIES<sup>5</sup> machen auf einen wenig beachteten Thermometerfehler aufmerksam, der dadurch entsteht, daß die Quecksilberkugel des Thermometers sich bei vermindertem Druck ausdehnt, die Temperatur also zu niedrig abgelesen wird. Diese scheinbare Erniedrigung kann sich bei Verringerung des Druckes von 748 auf 20 mm Hg auf 0,10—0,17° belaufen.

## 2. Apparate zur Siedepunktsbestimmung.

Für die Bestimmung des Siedepunktes ist eine Reihe von Apparaten vorgeschlagen, die teils bei reichlichen teils bei geringen Substanzmengen oder für Bestimmungen im Vakuum Verwendung finden. Ein Teil der Apparate kann auch zur fraktionierten Destillation gebraucht werden.

### a) Apparate für reichliche Substanzmengen.

$\alpha$ ) Apparat von B. PAWLEWSKI<sup>6</sup>: Er besteht aus einem Rundkolben mit dem Bad aus Glycerin, Schwefelsäure, Anilin, Paraffinöl usw., in dem das Siedegefäß mit der Substanz und dem Thermometer befestigt ist (Abb. 20). Eine Korrektur des gefundenen Siedepunktes ist nicht erforderlich.

$\beta$ ) Apparat von A. A. BESSON<sup>7</sup>: Die Einrichtung des Apparates ist aus der Abb. 21 ersichtlich.

$\gamma$ ) Apparat von TH. PAUL und K. SCHANTZ<sup>8</sup>: Soll bei diesem Apparat (Abb. 22) zur Identifizierung eines Stoffes, dessen Siedepunkt bei gleichbleibender

<sup>1</sup> A. K. BOLDYREW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 1917, 48, 1862; C. 1923, II, 1929.

<sup>2</sup> C. v. RECHENBERG: Journ. prakt. Chem. 1908, (2) 79, 475; Zeitschr. physik. Chem. 1920, 95, 184.

<sup>3</sup> CH. J. JANSEN: Zeitschr. physik. Chem. 1910, 74, 65.

<sup>4</sup> C. v. RECHENBERG: Journ. prakt. Chem. 1908 (2) 79, 475; Zeitschr. physik. Chem. 1920, 95, 184.

<sup>5</sup> A. SMITH u. A. W. C. MENCIES: Journ. Amer. Chem. Soc. 1910, 32, 905; Zeitschr. physik. Chem. 1911, 75, 498.

<sup>6</sup> B. PAWLEWSKI: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1881, 14, 88.

<sup>7</sup> A. A. BESSON: Chem.-Ztg. 1913, 37, 1035.

<sup>8</sup> TH. PAUL u. K. SCHANTZ: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1914, 47, 2285.

Zusammensetzung bestimmt werden, so senkt man, wie in der Abbildung angezeigt, das Quecksilbergefaß bis mindestens 5 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Wenn dagegen durch die Siedepunktsbestimmung der Reinheitsgrad einer Flüssigkeit bei der fraktionierten Destillation festgestellt werden soll, wird das Thermometer so hoch gezogen, daß sich sein Quecksilbergefaß in dem unteren Teile des Dampfrohres *c* befindet; außerdem wird der Kühler um 180° gedreht. Der Apparat zeigt die wahren Siedepunkte an.

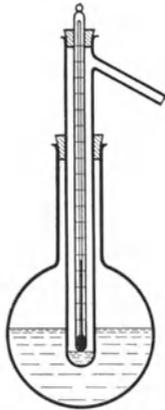


Abb. 20.  
Nach PAWLEWSKI.

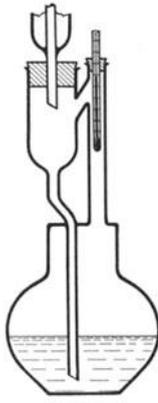


Abb. 21.  
Nach BESSON.

δ) Apparat nach TH. W. RICHARDS und J. H. MATHEWS<sup>1</sup>: Bei diesem Apparat (Abb. 23) wird die Siedeflüssigkeit elektrisch erhitzt mittels eines 40 cm langen spiraligen Platindrahtes von 0,7 Ohm Widerstand. Dieser Draht steht mittels isolierter Kupferdrähte von 2,5–3,0 mm Durchmesser in Verbindung. Da sich an dem Platindraht

ständig kleine Dampfblasen bilden, wird ein Stoßen der siedenden Flüssigkeit vermieden. Der Apparat ist besonders auch für die fraktionierte Destillation

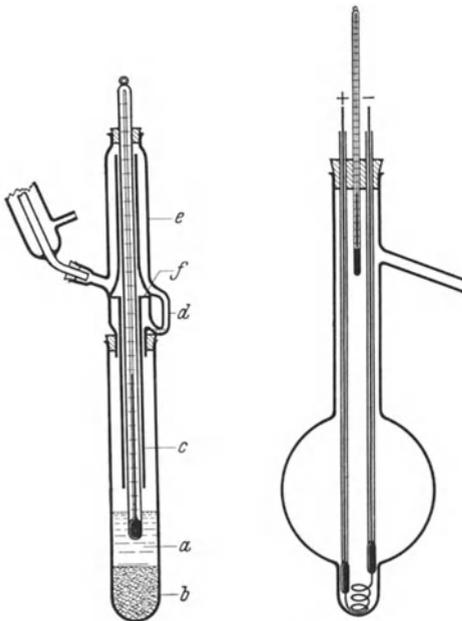


Abb. 22.

Abb. 22. Nach PAUL-SCHANTZ.  
*a* Siedeflüssigkeit, *b* Siedegranaten,  
*c* Dampfrohr, *d* Abflußrohr,  
*e* Dampfmantel, *f* Zwischenwand.

Abb. 23. Nach RICHARDS-MATHEWS.

Abb. 24. Nach RUPP.

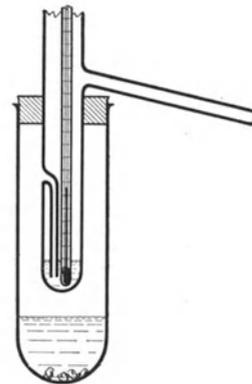


Abb. 24.

geeignet. In ähnlicher Weise arbeitet auch der Apparat von E. BECKMANN<sup>2</sup>, doch ist bei ihm der Platindraht am Boden des Gefäßes durch das Glas zur Stromquelle geführt.

<sup>1</sup> TH. W. RICHARDS u. J. H. MATHEWS: Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, **30**, 1282; auch Zeitschr. physik. Chem. 1908, **64**, 120.

<sup>2</sup> E. BECKMANN: Zeitschr. physik. Chem. 1908, **64**, 507 u. 1909, **65**, 289.

ε) Apparat von E. RUPP<sup>1</sup>: Der Apparat (Abb. 24) arbeitet nach dem Prinzip, daß eine Flüssigkeit durch ihren eigenen Dampf nicht höher erhitzt werden kann, als ihrem Siedepunkt entspricht. Der Apparat arbeitet bis 130° sehr genau.

ζ) Weitere Apparate ähnlicher Art, bei denen das Thermometer vom Dampf völlig umspült wird und die daher „korrigierte Siedepunkte“ liefern, sind von A. EDWARDS<sup>2</sup>, E. RUPP<sup>3</sup> und E. B. LUDLAM<sup>4</sup> angegeben worden. — TH. W. RICHARDS und F. BARRY<sup>5</sup> haben den das Thermometer umgebenden Raum mit Asbest isoliert und ein abgeändertes Thermometer vorgeschlagen.

G. FERICHS<sup>6</sup> und G. ODDO<sup>7</sup> haben besondere Apparate für niedrigsiedende Flüssigkeiten beschrieben.

### b) Apparate für kleine Substanzmengen.

α) Apparat von A. SMITH und A. W. C. MENZIES<sup>8</sup>: Der Apparat (Abb. 25) gestattet auch bei geringen Substanzmengen neben dem Siedepunkt auch den „Verdampfungspunkt“ solcher festen Substanzen zu bestimmen, welche vor der Verdampfung nicht schmelzen. Die Substanz befindet sich in einem Flüssigkeitsbade in dem am Thermometer hängenden Kugelrohr. Während beim Erwärmen anfangs aus der Capillare (3–4 mm lang, nicht unter 1 mm weit) Luft entweicht, steigen beim Siedepunkt Dampfblasen in rascher, gleichmäßiger Folge auf. Wird die Flamme entfernt, so wird der Dampfstrom unterbrochen, stellt sich aber bei erneuter schwacher Erwärmung sofort wieder ein. Es empfiehlt sich eine mehrmalige Wiederholung. Für die Überwindung des Druckes gegen die umgebende Flüssigkeit ist eine kleine Korrektur anzubringen. Dieser Capillaritätsdruck bedingt einen Unterschied von etwa 0,04°. Soll die Siedepunktsbestimmung nur bei Atmosphärendruck erfolgen, so ist das innere Rohr nicht erforderlich; bei Bestimmungen bei höherem oder geringerem Druck wird dieser durch Anlegen von Druckluft oder einer Pumpe am rechtwinklig gebogenen Rohr erzeugt.

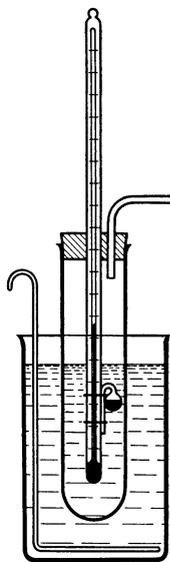


Abb. 25.  
Nach SMITH-MENZIES.

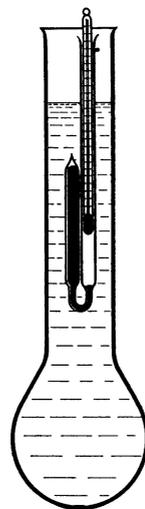


Abb. 26. Nach  
SCHLEIERMACHER.

β) Apparat von A. SCHLEIERMACHER<sup>9</sup>: Der Apparat (Abb. 26) gestattet Siedepunktsbestimmungen in sehr kleinen Substanzmengen (0,1 g); er arbeitet nach dem Prinzip, daß der Siedepunkt diejenige Temperatur ist, bei welcher die Dampftension der Substanz gleich dem Atmosphärendruck ist. In dem einen, zur feinen Capillare ausgezogenen Schenkel eines U-Rohres werden die Substanz und Quecksilber eingefüllt und der Schenkel sodann abgeschmolzen. Das Zurückbleiben eines winzigen Luftbläschens wirkt hierbei als Keim nur

<sup>1</sup> E. RUPP: Apoth.-Ztg. 1923, **37**, 326.

<sup>2</sup> A. EDWARDS: Journ. Soc. Chem. Ind. 1918, **37** T, 38; C. 1919, II, 808.

<sup>3</sup> E. RUPP: Apoth.-Ztg. 1928, **42**, 117.

<sup>4</sup> E. B. LUDLAM: Journ. Chem. Soc. London 1902, **81**, 1193.

<sup>5</sup> TH. W. RICHARDS u. F. BARRY: Journ. Amer. Chem. Soc. 1914, **47**, 1787.

<sup>6</sup> G. FERICHS: Apoth.-Ztg. 1928, **42**, 628.

<sup>7</sup> G. ODDO: Gaz. chim. ital. 1902, **32**, II, 123; C. 1902, II, 1399.

<sup>8</sup> A. SMITH u. A. W. C. MENZIES: Journ. Amer. Chem. Soc. 1910, **32**, 897, 905, 907; auch Zeitschr. physik. Chem. 1910, **75**, 500.

<sup>9</sup> A. SCHLEIERMACHER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1891, **24**, 944.

günstig. In den offenen Schenkel, der nur im unteren Teile Quecksilber enthält, wird das Thermometer eingeführt. Das U-Rohr wird im Flüssigkeitsbade erhitzt. Hierbei entwickelt die eingeschlossene Substanz einen der Temperatur entsprechenden Dampfdruck und schiebt das Quecksilber vor sich her. Steht es in beiden Schenkeln gleich hoch, so ist der Dampfdruck der Substanz offenbar gleich dem äußeren Luftdruck, der Siedepunkt also erreicht. Will man die Siedepunkte auf den Normaldruck beziehen, so läßt man z. B. bei einem herrschenden Luftdruck von 750 mm Hg das Quecksilber im offenen Schenkel um die Differenz gegen den Normaldruck, hier 10 mm, höher steigen.

Nach dem gleichen Prinzip arbeitet das Verfahren von F. EMICH<sup>1</sup>. Es benötigt nur 0,5—2 mg Substanz, die in ein 7—8 cm langes Capillarrohr, das an dem einen Ende eine etwa 2 cm lange, sehr fein ausgezogene, 0,05—0,1 mm weite Spitze besitzt, eingeführt wird. Diese taucht man in die zu untersuchende Substanz, die darin aufgesogen wird, und man schmilzt die Spitze durch kurzes Berühren mit einer Flamme zu, wobei ein winziges Luftbläschen als Keim eingeschlossen wird. Das Capillarröhrchen wird mit dem Thermometer in der Heizflüssigkeit erwärmt. Der Siedepunkt ist erreicht, wenn die Substanz im Capillarrohr bis zur Oberfläche der Badflüssigkeit gestiegen ist.

Mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen arbeiten auch A. SIWOLOBOFF<sup>2</sup>, R. RICHTER<sup>3</sup> und G. HEYL<sup>4</sup>.

### c) Apparate für verminderten Druck.

Für Siedepunktbestimmungen unter vermindertem Druck dienen die Apparate nach HOUBEN (Abb. 27) und nach HANSEN (Abb. 28).

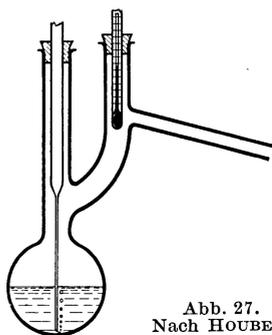


Abb. 27.  
Nach HOUBEN.

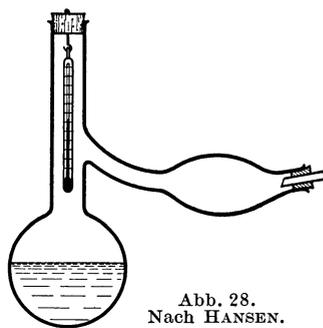


Abb. 28.  
Nach HANSEN.

Als Siederegler bei der Siedepunktbestimmung im gewöhnlichen Wasserstrahlvakuum benutzt man eine feinausgezogene Glascapillare, die in Verbindung mit der Außenluft steht und so gedrosselt werden kann, daß der Flüssigkeit nur die zum Sieden nötigen Gaskeime zugeführt werden. Diese Siedecapillare fällt beim Arbeiten im Hochvakuum selbstverständlich fort, da sie zur Erzielung eines genügend luftleeren Raumes hinderlich ist. Die Dampfblasenentwicklung tritt hier nicht mehr in die Erscheinung; die Verdampfung findet nur noch an der Trennungsfläche Flüssigkeit-Dampf statt. Tritt eine Blasenbildung ein, so kann man mit Sicherheit auf eine Zersetzung der Substanz schließen.

<sup>1</sup> F. EMICH: Monatsh. Chem. 1917, 38, 219.

<sup>2</sup> A. SIWOLOBOFF: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1886, 19, 795.

<sup>3</sup> R. RICHTER: Pharm. Ztg. 1911, 56, 436.

<sup>4</sup> G. HEYL: Apoth.-Ztg. 1926, 40, 1218.

# Gefrierpunkt.

(Kryoskopie.)

Von

DR. R. STROHECKER-Frankfurt a. M.

Mit 7 Abbildungen.

Der Gefrierpunkt einer Lösung ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich demjenigen des ausgefrorenen, festen Lösungsmittels ist. Der Dampfdruck der Lösung ist jedoch stets kleiner als der des Lösungsmittels, deshalb liegt auch der Gefrierpunkt einer Lösung unter demjenigen des Lösungsmittels.

## 1. Theorie der Gefrierpunktsbestimmung.

Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt einer Lösung und dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird als Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet. Diese Gefrierpunktserniedrigung ist direkt proportional dem Gewicht des in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels gelösten Stoffes bzw. der Anzahl der in Lösung vorhandenen Moleküle. Dementsprechend steht auch die molekulare Konzentration eines in einem Lösungsmittel aufgelösten Stoffes in einem bestimmten Verhältnis zu der gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels sich ergebenden Gefrierpunktserniedrigung. Aber nicht nur die gleiche Anzahl derselben Moleküle, sondern auch die gleiche Anzahl verschiedener Moleküle erniedrigen in dem gleichen Lösungsmittel den Gefrierpunkt um gleiche Beträge. Eine Lösung, die z. B. in 1000 g Wasser 342 g (= 1 Mol) Saccharose oder 74 g (= 1 Mol) Methylacetat enthält, weist in jedem Falle eine Gefrierpunktserniedrigung von  $1,86^{\circ}$  auf. Man nennt den Wert, den eine 1 Mol in 1000 g aufweisende Lösung zeigt, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Diese Größe besitzt für jedes Lösungsmittel einen anderen Wert; so beträgt diese Zahl für Wasser, wie angedeutet,  $1,86$ , für Eisessig  $3,9$ , für Benzol  $5,12$ , für Phenol  $7,27$ , für Anilin  $5,87$ , für Nitrobenzol (wasserfrei)  $8,1$ , für Campher  $9,8$ .

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten finden ihren Ausdruck in folgender zuerst von RAOULT in etwas anderer Form angegebenen Gleichung:

$$\text{Gefrierpunktserniedrigung} = K \cdot \frac{\text{g gelöste Substanz}}{\text{Mol.-Gew. d. gelösten Substanz}} \cdot \frac{1000}{\text{Gew. d. Lösungsmittels}}. \quad (1)$$

$K$  ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, auch kryoskopische Konstante genannt. Sie ist experimentell feststellbar durch Messung des Gefrierpunktes einer Lösung von 1 Mol eines bekannten Stoffes in 1000 g Lösungsmittel. Nach obiger Gleichung ist dann die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung gleich der Konstanten  $K$ . Nach VAN T'HOFF sind die  $K$ -Werte eines Lösungsmittels auch rechnerisch erfaßbar und zwar nach der Gleichung

$$K = 0,002 \frac{T^2}{W}, \quad (2)$$

in der  $T$  den Gefrierpunkt in absoluter Zählung und  $W$  die Schmelzwärme von 1 g des Lösungsmittels, ausgedrückt in Calorien, darstellt.

Bisher wurde angenommen, daß der in dem Lösungsmittel gelöste Stoff keinerlei Veränderung in dem Lösungsmittel erfährt. Das ist nicht immer der Fall. Löst man z. B. 74 g Methylacetat einerseits und 58,5 g Natriumchlorid andererseits, also je 1 Mol, in 2 Litern Wasser auf, so sollte man zunächst annehmen, daß man in beiden Fällen gleiche Gefrierpunktserniedrigungen erhält. Praktisch ergeben sich jedoch erheblich differierende Gefrierpunktswerte. Bei der 0,5-m-n-Methylacetatlösung erhält man eine Erniedrigung von 0,930, bei der gleich konzentrierten Natriumchloridlösung eine solche von 1,678. Theoretisch hätte man in beiden Fällen eine Erniedrigung von 0,930 erhalten müssen. In Verbindung mit der Dissoziationstheorie von ARRHENIUS, die ja eine Dissoziation der Natriumchloridmoleküle in  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  vorsieht, nimmt man an, daß der höhere Wert für die Gefrierpunktserniedrigung auf die Dissoziation der Natriumchloridmoleküle zurückzuführen ist. Bei 100%iger Dissoziation müßte sich danach die doppelte Gefrierpunktserniedrigung ergeben; da dies jedoch hier nicht zutrifft, schritt man zu der weiteren Annahme, daß nämlich in dem obigen Falle nicht alle Natriumchloridmoleküle in die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zerfallen sind, sondern nur ein Teil von ihnen. Man hat dann aus den erhaltenen Werten den sog. Dissoziationsgrad der Elektrolyte abgeleitet, d. h. das Verhältnis von dissoziiertem Anteil zu der Gesamtmenge des Elektrolyten. Kommen wir auf das genannte Beispiel zurück: Nach dem Ergebnis der Gefrierpunktmessung wären unter der Voraussetzung, daß gleiche Gefrierpunktserniedrigungen der gleichen Anzahl von Molekülen entsprechen, in dem Fall des Natriumchlorids  $1,678 : 0,930 = 1,804$ mal mehr Moleküle enthalten, als in der Methylacetatlösung. Statt 100 Moleküle liegen also 180,4 Moleküle vor, d. h. nur 80,4% der vorhandenen Moleküle wurden dissoziiert, mit anderen Worten: Die aus den Molekülen infolge von Dissoziation entstandenen Ionen verhalten sich bei der Gefrierpunktsbestimmung wie Einzelmoleküle.

BJERRUM hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Dissoziationsgrade, die man nach drei verschiedenen Methoden, nämlich nach der Leitfähigkeitsmethode, nach der Gefrierpunktmethode und mit Hilfe von Konzentrationsketten ermittelt hat, nicht übereinstimmen. Diese Beobachtungen führten dann zu folgender Hypothese, die die obigen bei Elektrolyten beobachteten Erscheinungen in anderer Weise erklärt: Die Dissoziation der Moleküle starker Elektrolyte ist 100%ig. Infolge elektrostatischer Wirkungen der Ionen untereinander tritt jedoch eine Verringerung der „aktiven Masse“ ein. Diese aktive Masse ist nicht identisch mit der Konzentration. Höchstens in ganz verdünnten Lösungen starker Elektrolyte nähern sich die beiden Werte. Man kann die aktive Masse aus dem Werte für die Konzentration durch Multiplikation mit dem Aktivitätsfaktor erhalten. Der Aktivitätsfaktor kann durch Messungen an Konzentrationsketten ermittelt werden. Wenden wir diese Hypothese auf das obige Beispiel an, so ist die beobachtete Abweichung von der erwarteten Gefrierpunktserniedrigung der Natriumchloridlösung deshalb eine Folge der elektrostatischen Löslichkeitsbeeinflussung. Sie muß nach Berücksichtigung der Aktivitätsfaktoren verschwinden. Was hier für die Natriumchloridlösung dargelegt wurde, gilt in entsprechender Weise auch für die andere Salze starker Elektrolyte und auch für die starken Säuren und Basen selbst.

Im Gegensatz zu den Dissoziationen von Stoffen, wie wir sie soeben bei den Elektrolyten kennen gelernt haben, stehen die Assoziationserscheinungen, die auch auf die Gefrierpunktsbestimmung von größtem Einfluß sind. Man versteht unter Assoziationen Zusammenballungen von mehreren Molekülen zu einem Gebilde, das vielfache Molekülgröße aufweist. Derartige assoziierte

Lösungen zeigen abnorm niedrige Gefrierpunkte. So sind Schwefelsäure und Salpetersäure im flüssigen Zustand assoziiert. Auch sauerstoffhaltige Stoffe, die in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol gelöst sind, liefern abnorm geringe Gefrierpunktswerte. Man begegnet diesen Assoziationen entweder dadurch, daß man eine Reihe von Gefrierpunktmessungen in verschiedenen konzentrierten Lösungen ausführt und dann graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert oder man bedient sich solcher Lösungsmittel, die wie z. B. Eisessig die Eigenschaft haben, in verdünnten Lösungen assoziierte Moleküle zu dissoziieren.

## 2. Anwendbarkeit des Verfahrens.

1. Die Gefrierpunktserniedrigung als solche kann zur Charakterisierung von wäßrigen Lösungen oder Lösungen anderer Lösungsmittel dienen. Zu erwähnen sind hier die Gefrierpunktsbestimmungen der Milch, des Blutes usw.

2. Mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung kann in geeigneten Lösungsmitteln das Molekulargewicht nach der oben angeführten Gleichung (1) bestimmt werden, wenn die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels, die angewandte Substanzmenge in Milligramm und die Lösungsmittelmenge in Gramm bekannt sind.

3. Bei bekanntem Molekulargewicht eines Stoffes kann aus dem Werte der Gefrierpunktserniedrigung bei bekanntem Werte der kryoskopischen Konstante des Lösungsmittels auf die in der Lösung enthaltene Menge des Stoffes geschlossen werden.

4. Ferner kann man mit Hilfe obiger Gleichung die Zahl der in „echter Lösung“ enthaltenen Mole bestimmen, wenn  $K$  bekannt ist, da der Quotient

$$\frac{\text{Gewicht der gelösten Substanz in Gramm}}{\text{Molekulargewicht des gelösten Stoffes}}$$

Gramm-Mole angibt und außerdem Stoffe kolloiden Charakters, die sich gleichfalls in Lösung befinden, auf den Gefrierpunkt keine oder nur sehr geringe Einwirkung haben.

Diese letzte Anwendungsmöglichkeit hat für die Lebensmittelchemie insofern Bedeutung, als mit ihrer Hilfe in einer kolloiden Lösung oder in Suspensionen der Gehalt an etwa vorhandenen, in echter Lösung befindlichen Stoffen ermittelt werden kann, da Kolloide und grob disperse Stoffe den Gefrierpunkt praktisch nicht beeinflussen. Allgemein sei bemerkt, daß man bei hochmolekularen Stoffen besonders dann, wenn nur geringe Mengen in Anwendung kommen, möglichst Lösungsmittel mit einer hohen kryoskopischen Konstante verwendet. Als Lösungsmittel mit besonders hoher kryoskopischer Konstante, das sich auch in anderer Hinsicht zu Gefrierpunktmessungen eignet, empfiehlt P. WALDEN<sup>1</sup> Trichloressigsäure ( $K = 122$ ).

5. Erwähnt sei, daß man die kryoskopische Methode auch zur Ermittlung der Adsorption herangezogen hat. H. L. RICHARDSON und P. W. ROBERTSON<sup>2</sup> haben in dieser Richtung Versuche angestellt.

6. P. W. DANCKWORTT<sup>3</sup> hat schließlich die Kryoskopie für die Ermittlung des Gehaltes an ätherischem Öl bei Gewürzen verwendet, indem er einmal das originäre Gewürz, ein anderes Mal das mit Wasserdampf behandelte Produkt mit Äthylenbromid extrahiert hat. Aus der Differenz der Gefrierpunkte der beiden extrahierten Lösungen läßt sich dann der Gehalt an ätherischem Öl berechnen.

<sup>1</sup> P. WALDEN: Rec. trav. chim. Pays-Bas 1929, 48, 880.

<sup>2</sup> H. L. RICHARDSON u. P. W. ROBERTSON: Journ. Chem. Soc. London 1925, 127, 553.

<sup>3</sup> P. W. DANCKWORTT: Zeitschr. angew. Chem. 1923, 36, 358.

### 3. Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur zur Messung des Gefrierpunktes bzw. der Gefrierpunkts-erniedrigung wurde schon 1888 von E. BECKMANN angegeben. Sie ist im Laufe der Zeit nur unwesentlich verändert worden. In der Hauptsache besteht sie aus einem mit einer Kältemischung gefüllten Gefäß, in das das eigentliche Gefrierrohr, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, mit oder ohne Verwendung eines Luftmantels eingehängt wird. In dieses Reaktionsgefäß taucht ein sehr empfindliches Thermometer. Für kleine Flüssigkeitsmengen kommt ein Mikroverfahren in Frage, das nach dem Makroverfahren beschrieben werden soll.

Nachstehend sei an Hand der Abb. 1 die Apparatur beschrieben:

Das eigentliche Reaktionsgefäß *A* besteht aus einem 20 cm langen, dickwandigen Reagensglase mit seitlichem, schräg eingeschmolzenem Ansatz, der nicht länger als 3 cm sein soll<sup>1</sup>. Über dieses Gefrierrohr ist bis zur Höhe des seitlichen Ansatzes ein etwas weiteres, unten zugeschmolzenes Glasrohr *B* geschoben, das durch einen Korkring an *A* befestigt ist, so daß das Rohr *A* von einem Luftmantel umgeben wird. Hierdurch verlangsamt sich der Temperaturengleich zwischen Kältebad und zu prüfender Flüssigkeit. Die zusammenhängenden Rohre (*A* + *B*) oder beim Arbeiten ohne Luftmantel nur Rohr *A* werden ihrerseits mit oder ohne Korkring in einen Metalldeckel eingehängt, der den als Kühlbad verwendeten Stutzen *C* verschließt. Der Metalldeckel hat außer der Öffnung für das Gefrierrohr *A* noch zwei Öffnungen und zwar eine halbmondförmige für einen Rührer und eine zweite für ein Thermometer. Der Stutzen *C* enthält eine geeignete Kältemischung. Für die meisten lebensmittelchemischen Untersuchungen wird wohl eine Mischung aus gut zerkleinertem Eis oder Schnee mit Kochsalz in Frage kommen.

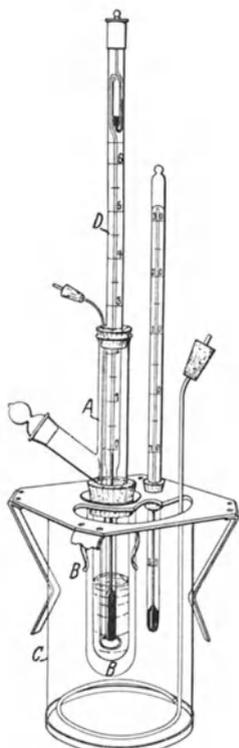


Abb. 1.  
Gefrierpunktapparat  
nach BECKMANN.

Neuerdings werden auch Apparaturen empfohlen, die sich zur Kälteerzeugung der Ätherverdunstung bedienen. So empfiehlt HORTVET<sup>2</sup> einen Apparat, bei dem das Kühlbad stets auf konstanter Temperatur, nämlich 2,5° unter dem zu erwartenden Gefrierpunkt, gehalten wird. Die Kälte wird, wie gesagt, mit Hilfe der Ätherverdunstung erzeugt. J. STUDINGER<sup>3</sup> hat den Ölstockpunktapparat von Stelling (Firma C. Stelling in Hamburg) zur Messung von Gefrierpunkten empfohlen. Auch hier findet die Ätherverdunstung zur Kälteerzeugung Verwendung. Nebstehend ist der STUDINGERSche Apparat abgebildet (Abb. 2).

Das innere Gefäß dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit (50 bis 55 cm); es wird etwa 1 cm über der Glasfilterplatte angebracht. Die Flüssigkeit im inneren Gefäß soll nicht bis zur Höhe des Kautschukstopfens des Dewargefäßes reichen. Zur Kälteerzeugung läßt man durch den Trichter Äther bis 1–2 cm unter den Kautschukstopfen einfließen. Darauf läßt man Luft in schnellem Strom durch die Glasfilterplatte treten, bis die Temperatur – 2,5° beträgt. Bei weiterem Sinken wird die Luft abgestellt. Sie muß vor dem Durchleiten mittels konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet werden. Die weitere Ausführung schließt sich der weiter unten beschriebenen an. Kehren wir zur Beschreibung des zuerst beschriebenen Gefrierpunktapparates zurück

<sup>1</sup> K. WISS: Z. 1932, 64, 367.

<sup>2</sup> T. HORTVET: Ind. Engin. chem. 1921, 13, 198. — G. D. ELSDON u. J. R. STUBBS: Journ. Soc. chem. Ind. 1931, 50, 135 T.

<sup>3</sup> J. STUDINGER: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 1931, 22, 221.

(Abb. 1). Rohr *A* ist durch einen doppelt durchbohrten Kork- oder Gummistopfen verschlossen. Die eine Bohrung, die als Führung zweckmäßig ein kleines Metall- oder Glasrohr trägt, ist für den Rührer bestimmt, die zweite Bohrung für das BECKMANN-Thermometer. Als Rührer für das Gefäß *C* verwendet man einen in geeigneter Weise gebogenen, starken Kupfer- oder Nickeldraht. Der Rührer in *A* besteht aus einem in ähnlicher Weise gebogenen Glasstab oder auch aus einer Kombination von Glasstab und angeschmolzenem Ring von starkem Platin oder auch in den Fällen, in denen eine Einwirkung auf die zu untersuchende Substanz ausgeschlossen ist, aus Metall, wie Nickel oder Kupfer u. dgl. Für das Kühlbad verwendet man ein gewöhnliches Thermometer, für das Gefäß *A*, wie schon erwähnt, das BECKMANNsche Thermometer. Das BECKMANNsche Thermometer weist einen Zahlenbereich von etwa  $6^{\circ}$  auf. Es gestattet eine direkte Ablesung von  $0,01^{\circ}$  und eine schätzungsweise Ablesung von  $0,001^{\circ}$ . Damit das Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzt werden kann, ist das obere Ende der Capillare umgebogen und trägt eine Erweiterung, die als Quecksilbervorratsbehälter dient. Die Einstellung des Thermometers für die gewünschte Temperatur erfolgt in folgender Weise: Man bringt durch vorsichtiges Klopfen das im Vorratsbehälter befindliche Quecksilber an das obere Ende der erweiterten Capillare, richtet das Thermometer vorsichtig auf, erwärmt den Quecksilberfuß ganz vorsichtig mit der Hand oder warmem Wasser, bis der Faden sich mit dem Quecksilber aus dem Vorratsgefäß vereinigt hat. Alsdann kühlt man langsam bis etwa  $2-3^{\circ}$  über die gewünschte Gefrierpunktemperatur ab; sobald diese erreicht ist, trennt man den Faden von dem Vorratsquecksilber, indem man leicht auf das Gelenk der Hand, die das Thermometer trägt, schlägt. Bei dem Thermometer ist zu beachten, daß die Capillare allmählich in das obere Vorratsgefäß übergeht. Unbrauchbar sind Thermometer, bei denen der Übergang plötzlich vor sich geht, bei denen also zwischen Capillare und erweiterter Röhre ein Absatz vorliegt. Für manche Zwecke, besonders da, wo keine großen Gefrierpunktdifferenzen in Frage kommen und da, wo die Werte stets im selben Temperaturbereich liegen, eignen sich zur Gefrierpunktmessung Thermometer mit festem Nullpunkt. Zwar kann auch hier die stets vorzunehmende Eispunktsbestimmung nicht entbehrt werden, immerhin fällt das Einstellen des Quecksilberfadens fort. Außerdem hat man bei den Thermometern mit festem Nullpunkt leicht eine Kontrolle darüber, ob sich im oberen Vorratsgefäß Quecksilber abgesondert hat, was bei den ursprünglichen BECKMANN-Thermometern wegen des größeren Quecksilbervorrats nicht immer möglich ist.

Von nicht unwesentlicher Bedeutung für die Gefrierpunktsbestimmung sind einige allgemein wichtige Fehlerquellen bei der Temperaturmessung, auf die J. PRITZKER<sup>1</sup> und neuerdings P. WEINSTEIN<sup>2</sup> hingewiesen haben.

In Frage kommen hier 1. die Nachwirkungserscheinungen des Glases, 2. der tote Gang, 3. die Form des Quecksilberfußes und 4. der herausragende Faden.

<sup>1</sup> J. PRITZKER: Z. 1917, 34, 69.

<sup>2</sup> P. WEINSTEIN: Z. 1928, 55, 590.

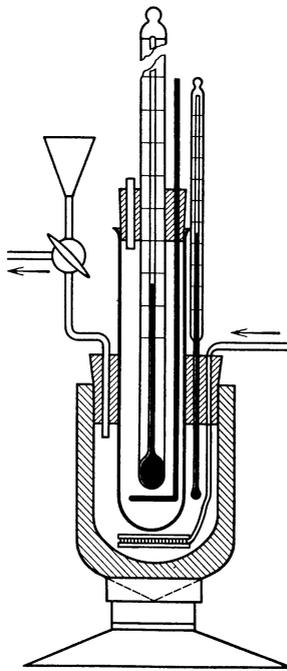


Abb. 2. Gefrierpunktsapparat nach STUDINGER.

Die Nachwirkungerscheinungen, auch Dilatationen genannt, sind bedingt durch von der Temperatur abhängige Zustandsänderungen des Glases. Man begegnet ihnen durch Verwendung geeigneter, unter Umständen künstlich gealterter Glassorten (Jenaer Hartglas). Bei Jenaer Glas werden die Fehler auf ein Minimum herabgesetzt.

Der tote Gang ist eine Erscheinung, die an feinen Thermometern darin zum Ausdruck kommt, daß bei einer und derselben Temperatur bei aufsteigendem Faden eine andere Temperatur erreicht wird als bei absteigendem Faden. Diese Erscheinung ist auf capillare Widerstände zurückzuführen, die der Quecksilberfaden zu überwinden hat. Man beseitigt den toten Gang zum größten Teil durch Anklopfen des Thermometers, senkrecht zur Thermometerachse.

Schließlich ist nach P. WEINSTEIN die Form des Quecksilberfußes des Thermometers von erheblicher Bedeutung. Die Ausmaße des Quecksilberfußes bedingen häufig unliebsame Störungen, die in dem sog. Tanzen des Quecksilberfadens zum Ausdruck kommen. Als zweckmäßig erwies sich ein Quecksilberfuß von 4 cm Länge und 1 cm Dicke.

Der durch den herausragenden Faden bedingte Fehler wird dadurch hervorgerufen, daß der Faden naturgemäß nicht die Temperatur des Quecksilberfußes, sondern die höhere Temperatur der umgebenden Luft aufweist, was in einer zu großen Länge des Fadens und damit in einer abweichenden Temperatur zum Ausdruck kommt. Da jedoch bei lebensmittelchemischen Untersuchungen meist nur kleine Temperaturdifferenzen in Frage kommen, und da außerdem stets der Gefrierpunkt des Lösungsmittels unter genau den gleichen Bedingungen bestimmt wird, so kann von einer Korrektur hier abgesehen werden.

Im übrigen sind die im Handel erhältlichen BECKMANN-Thermometer oder auch die Thermometer mit festem Nullpunkt gewöhnlich nicht so beschaffen, daß sie in jedem Falle absolut richtige Werte liefern. Es können vielmehr kleine Abweichungen auftreten, die man durch eine Eichung des Thermometers ausschalten kann. Die Eichung geschieht derart, daß in der weiter unten beschriebenen Weise der Gefrierpunkt bestimmt wird, den ein Stoff mit genau bekanntem Molekulargewicht in einem bestimmten Lösungsmittel hervorruft. Gewöhnlich verwendet man hierzu eine Lösung von 2,0 g Harnstoff in 100 g Wasser. Man setzt dann die Werte für das Molekulargewicht, für die Gefrierpunktserniedrigung, für das Gewicht des Lösungsmittels in die RAOULT'sche Gleichung [vgl. Gleichung (1)] ein und rechnet nach  $K$  aus. Hat man z. B. die Gefrierpunktserniedrigung zu 0,643 bestimmt, so erhält man für  $K$  den Wert 1,86 (kryoskopische Konstante s. oben). Dann ist also das Thermometer sehr gut gearbeitet; es bedarf keiner weiteren Korrektur. Erhält man als Gefrierpunktserniedrigung für die Harnstofflösung (2 + 100) z. B. den Wert 0,646, so ergibt sich für  $K$  der Wert 1,912. Alle mit einem solchen Thermometer ermittelten Gefrierpunkte liegen somit etwas zu tief. Man muß, um den wahren Wert zu erhalten, den ermittelten Gefrierpunkt mit dem Faktor  $\frac{1,86}{1,912}$  multiplizieren.

Weitere, nicht durch das Thermometer selbst hervorgerufene Fehler werden bedingt durch zu tiefe Temperatur des Kühlbades, zu weitgehende Unterkühlung der zu prüfenden Flüssigkeit und zu starkes Rühren. Was die beiden ersten Fehler angeht, so bedingen sie zu hohe Werte für die Gefrierpunktserniedrigung, da in beiden Fällen der Flüssigkeit zu viel Wärme entzogen wird. Den ersten Fehler vermeidet man durch Auswahl geeigneter Kältemischungen, deren Temperaturen höchstens 2–5° unter dem zu erwartenden Gefrierpunkt liegen. Die zu weitgehende Unterkühlung kann durch rechtzeitiges Impfen mit Krystallen des Lösungsmittels oder durch etwas schnelleres Rühren aufgehoben werden. Nach J. PRITZKER<sup>1</sup> soll man z. B. bei der Gefrierpunktbestimmung in der Milch nur 0,5–0,7°, nach G. D. ELSDON und J. R. STUBBS<sup>2</sup>

<sup>1</sup> J. PRITZKER: Z. 1917, 34, 69.

<sup>2</sup> G. D. ELSDON u. J. R. STUBBS: Journ. Soc. chem. Ind. 1931, 50, 135 T.

höchstens  $1,2^{\circ}$  unterkühlen. Der dritte Fehler, das zu kräftige Rühren, bedingt eine Gefrierpunktserhöhung infolge der durch Reibung erzeugten Wärme. Durch mechanisches Rühren, das an späterer Stelle besprochen werden soll, kann dieser Fehler behoben werden.

#### 4. Ausführung der Gefrierpunktsbestimmung.

Man stellt sich zunächst ein Kühlbad her, das für die zu erwartende Gefrierpunkttemperatur geeignet ist. Die Temperatur des Bades liegt zweckmäßig einige Grade ( $2-5^{\circ}$ ) unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels. Dann füllt man Rohr *A* mit einer abgemessenen oder abgewogenen Menge des Lösungsmittels, setzt das in der oben beschriebenen Weise vorbereitete BECKMANN-Thermometer oder ein solches mit festem Nullpunkt ein und kühlt Rohr *A* unmittelbar im Kühlbad auf den zu erwartenden Gefrierpunkt, der angenähert vorher bestimmt werden muß, ab. Dann erst setzt man in das Kühlmantelrohr, das im Bade zurückgeblieben ist, ein und unterkühlt  $0,5-2^{\circ}$  unter langsamem Rühren. Zu beachten ist, daß der Quecksilberfuß nirgends die Wandung des Reagensrohres berührt, da besonders dann, wenn man ohne Luftmantel arbeitet, anderenfalls Fehler auftreten. Auch der Rührer soll das Thermometer nicht streifen. Hierauf leitet man das Gefrieren durch kurz anhaltendes nicht zu heftiges Rühren oder durch Zusatz von Krystallen des betreffenden Lösungsmittels, unter Umständen durch Verwendung eines Impfstiftes, ein. Den Impfstift bereitet man, indem man einen Glasstab fein auszieht, den ausgezogenen Faden zu einem Knäuel zusammenwickelt, diesen Knäuel mit einem Tropfen des Lösungsmittels befeuchtet und dann im Kältebade, durch ein Reagensrohr geschützt, zum Erstarren bringt. Man führt den mit Krystallen bedeckten Stift durch den seitlichen Rohransatz des Gefäßes *A* ein, berührt damit den hochgezogenen Rührer und entfernt den Stift dann wieder. Hierdurch gelangen einige Krystalle in die Lösung, wodurch die Unterkühlung aufgehoben wird. Mitunter genügt bei wäßrigen Lösungen die Zugabe von ganz kleinen Stückchen reinen Eises, allerdings ist dabei zu beachten, daß hierdurch eine, wenn auch geringfügige Verdünnung, stattfindet. Unter ständigem langsamen Rühren (1 Hub in der Sekunde) wird der nunmehr langsam steigende Quecksilberfaden verfolgt, wobei vor jeder Ablesung das Thermometer durch Anklopfen in der Höhe des Quecksilbermeniscus erschüttert wird. Das Erschüttern wird zweckmäßig nicht mit der Hand (Wärmestrahlung!), sondern mit einem handlichen Gegenstand, einem Bleistift, einem Lineal u. dgl. vorgenommen.

S. ROTHENFUSSER<sup>1</sup> hat für die Technik der Kryoskopie einen elastischen Hammer, den sog. Kryohammer (Firma Gerber & Co. in Leipzig) empfohlen. Der Hammer besteht aus einer Spiralfedersäule, die am oberen Ende mit einem weichen Kautschukzylinderstück ausgerüstet ist; am unteren Ende ist er verstellbar, so daß längere und kürzere Schwingungen erzeugt werden können. Der Hammer soll das Klopfen mit Lineal u. dgl. ersetzen.

Die Ablesung des Thermometers erfolgt am besten mit der Lupe. Nach der Unterkühlung steigt der Quecksilberfaden rasch, um dann, soweit reine Lösungsmittel in Frage kommen, längere Zeit stehen zu bleiben. Diese Temperatur gilt als Gefrierpunkt. Nachdem der Faden längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur gestanden hat, sinkt er mit fortschreitender Erstarrung. Bei Lösungen bleibt der Quecksilberfaden nur kurze Zeit stehen, um dann wiederum mit fortschreitender Erstarrung zu sinken. Der höchste Wert gilt hier als der Gefrierpunkt.

Die Gefrierpunktsbestimmung wird stets ein oder mehrere Male wiederholt. Die Bestimmung des Gefrierpunktes von Lösungen wird in genau der gleichen

<sup>1</sup> S. ROTHENFUSSER: Z. 1931, 62, 219.

Weise vorgenommen. Es ist zweckmäßig, für die Bestimmung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels oder der Lösung stets das gleiche Volumen zu verwenden (z. B. 30 ccm). Bei verschiedenen Lösungen, wie z. B. Milch, bleibt der Quecksilberfaden ähnlich wie bei dem reinen Lösungsmittel einige Zeit auf dem eigentlichen Gefrierpunkt stehen. Nach 1 Minute beginnt gewöhnlich das Absinken.

Will man Molekulargewichte bestimmen, so bestimmt man zunächst den Gefrierpunkt in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels, setzt dann

Abb. 3.  
G Gefrierpunktsapparat;  
M Metronom;  
i, h, g Stromzuleitungen;  
f Unterbrecher.

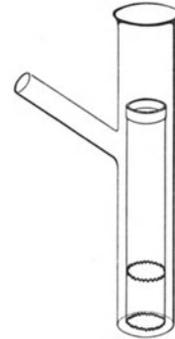
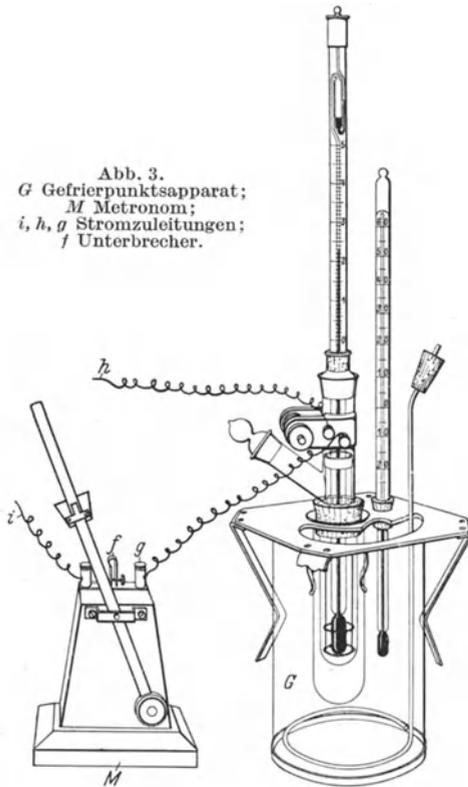


Abb. 4.  
Gefrierpunktsröhre mit Rührer nach  
OSTWALD-LUTHER.

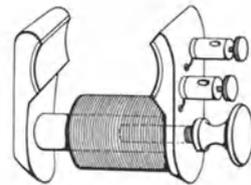


Abb. 5.  
Elektromagnet für die in Abb. 4  
wiedergegebene Rührvorrichtung,  
nach OSTWALD-LUTHER.

eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz zu und bestimmt nunmehr den Gefrierpunkt der Lösung. Die Menge der abzuwägenden Substanz ist so zu bemessen, daß eine Erniedrigung von 0,2—0,5 erhalten wird.

Wenn man für eine genügende Mischung des Kältebades sorgt, kann man mitunter den Luftmantel des Apparates, der natürlich eine längere Abkühlungszeit und damit eine längere Versuchsdauer bedingt, entbehren. Das gilt z. B. für die Gefrierpunktsbestimmung der Milch.

Die notwendige Kältemischung wird hier so bereitet, daß man das Kühlbad zunächst mit Eisstücken von Nußgröße bis  $\frac{3}{4}$  des Inhalts füllt, eine Hand voll Kochsalz zufügt und nun mit Leitungswasser bis 3—4 cm unter den Rand des Gefäßes auffüllt. Man erhält auf diesem Wege ziemlich gleichmäßige Badtemperaturen von  $-3$  bis  $-6^{\circ}$ .

Um zu heftigen Rühren zu vermeiden, verwendet man mechanische Rührer. Diese Rührer haben ferner den Vorzug, daß die Feuchtigkeit von der Lösung fern gehalten werden kann. Als mechanisches Rührwerk verwendet man einen

elektromagnetischen Rührer (s. Abb. 3). Dieser besteht aus einem dünnen oben angebrachten Eisenring, der von Platinblech oder Emaille umkleidet ist und an zwei Stellen unten die eigentliche Rührvorrichtung aus Nickel- oder Platindraht trägt (s. Abb. 4). Um das Gefrierrohr wird ein Elektromagnet (s. Abb. 5) gelegt, derart, daß dessen Pole den oberen Teil des Gefrierrohres umfassen. Durch den Elektromagneten wird ein Akkumulatorstrom geschickt, den man mittels eines Metronoms periodisch schließt und wiederum unterbricht. Bei Stromschluß wird der Rührerring und damit der Rührer infolge magnetischer Induktion nach oben gezogen, während beim Öffnen des Stromes der Rührer in die Ausgangsstellung zurückfällt.

WALKER und ROBERTSON<sup>1</sup>, sowie RICHARDS<sup>2</sup> empfehlen eine Spezialmethode zur Bestimmung des Gefrierpunktes wäßriger Lösungen von leicht zu analysierenden Stoffen. In ein DEWAR-Gefäß (WEINHOLDScher Becher) von 300 ccm Inhalt oder in ein mit Wärmeschutz versehenes Becherglas gibt man haselnußgroße Eisstücke und füllt dann das Gefäß mit Wasser, das nahe an den Gefrierpunkt abgekühlt wird, auf. Man verschließt mit einem dreifach durchbohrten Korken, durch dessen zentrale Bohrung ein Gefrierpunktsthermometer ragt. Die zweite Bohrung ist für den Glasrührer bestimmt, die dritte enthält ein beiderseitig offenes Glasrohr für die Zugabe oder Herausnahme von Flüssigkeit. Man bestimmt zunächst die Thermometereinstellung bzw. den Gefrierpunkt bei reinem Wasser, alsdann gibt man wiederum Eisstücke in das Gefäß und fügt soviel der bis zum Gefrierpunkt abgekühlten Lösung hinzu, daß die Temperatur des Gefäßinhaltes etwa um  $0,1-0,2^{\circ}$  erniedrigt wird. Hierauf wird mit dem Rührer gut umgemischt. Als Rührer verwendet man zweckmäßig keinen Metallrührer, sondern einen in geeigneter Weise gebogenen Glasstab. Während der Thermometereinstellung kann man etwas rühren; fortdauerndes Rühren ist zu vermeiden. Nunmehr liest man den Thermometerstand ab und entnimmt möglichst aus der Nähe der Quecksilberkugel mit Hilfe einer Pipette etwas von der Lösung und stellt darin den Gehalt des gelösten Stoffes fest. Alsdann pipettiert man wieder etwas Lösung ein und bestimmt nochmals die Thermometereinstellung. Die Genauigkeit der nach den Makroverfahren ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen beträgt etwa 5%.

**Mikromethoden:** Wenn nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, verwendet man Apparate von kleineren Ausmaßen. Der nebenstehend abgebildete Apparat (s. Abb. 6) benötigt Ausgangsmengen von 1,5 ccm. Man verwendet dazu ein in  $0,02^{\circ}$  geteiltes Thermometer. Zu beachten bleibt, daß wegen des starken Wärmeaustausches die Temperatur des Kühlbades nicht mehr als  $2^{\circ}$  unter dem Gefrierpunkt des Lösungsmittels liegt.

Mit noch geringeren Substanzmengen kommt man bei nachstehendem Verfahren aus: Als Kühlgefäß verwendet man hier einen WEINHOLDSchen Becher, den man zunächst mit einer wäßrigen Glycerinlösung oder einer Salzlösung füllt. Man kühlt dann mittels einer Kühlschlange ab. In die Achse des Gefäßes bringt man das BECKMANN-Thermometer. Zwischen Kühlschlange und Thermometer ist eine Rührvorrichtung freibeweglich angebracht.

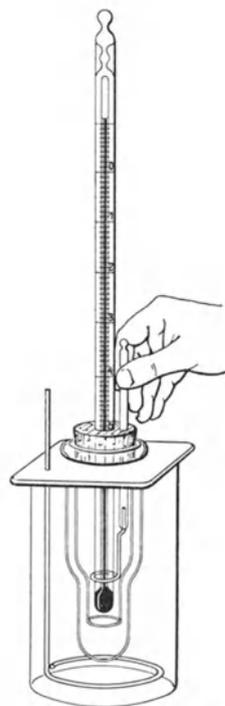


Abb. 6. Mikrogefrierpunktsapparat nach OSTWALD-LUTHER.

<sup>1</sup> WALKER u. ROBERTSON: Zeitschr. physikal. Chem. 1904, 47, 373.

<sup>2</sup> RICHARDS: Zeitschr. physikal. Chem. 1903, 44, 563.

Die zu untersuchende Substanz, Lösung oder Lösungsmittel, befindet sich in einem Schmelzpunktröhrchen von 1 mm lichter Weite, das mittels Kautschukring am Thermometer befestigt ist. Die eigentliche Methode wird wie folgt ausgeführt: Zunächst gibt man in den unteren Teil des Röhrchens, ohne die Wandungen zu berühren, einige Kubikmillimeter Lösungsmittel und taucht nun in eine Kältemischung derart, daß das Lösungsmittel sofort erstarrt. Dann befestigt man das Röhrchen am Thermometer und bringt Thermometer und Röhrchen in ein unter den Schmelzpunkt vorgekühltes Bad, dessen Temperatur man langsam ansteigen läßt. Zunächst rührt man mit etwa 1 Hub in der Sekunde. Wenn die Temperatur auf  $0,2^{\circ}$  unter den Schmelzpunkt angestiegen ist, verlangsamt man das Rühren auf 1 Hub in 3 Sekunden. Mit Hilfe einer Lupe und einer

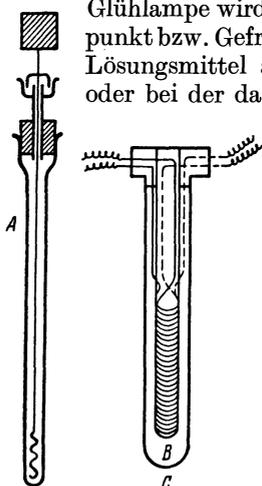


Abb. 7. Apparat nach KUBOTA-YAMANE.

Glühlampe wird nun der Inhalt des Röhrchens beobachtet. Als Schmelzpunkt bzw. Gefrierpunkt ist die Temperatur anzusehen, bei der das erstarrte Lösungsmittel an der Oberfläche in einen konkaven Meniscus übergeht oder bei der das erstarrte Lösungsmittel am Rand einen Flüssigkeitsring bildet. Die zuletzt genannte Erscheinung wird vor allem bei weiten Röhrchen beobachtet. Nachdem man das Thermometer abgelesen hat, wird die Bestimmung in der Weise wiederholt, daß man nah unterhalb des vorher gefundenen Schmelzpunktes mit dem Rühren ganz aufhört. Die Temperatur bleibt mehrere Minuten lang hierbei konstant. Darauf kühlt man etwa  $0,3^{\circ}$  unter den Gefrierpunkt der nunmehr zu prüfenden Lösung, der ja meistens ungefähr bekannt ist, ab.

Nachdem man das Rühren etwa  $0,1^{\circ}$  unter dem zu erwartenden Gefrierpunkt abgestellt hat, gibt man auf das erstarrte Lösungsmittel eine etwa 3 mm hohe Schicht der Lösung. Es treten jetzt an der Wand und am erstarrten Lösungsmittel Krystalle auf. Nunmehr beobachtet man das Ansteigen des Fadens. Als Schmelzpunkt bzw. Gefrierpunkt gilt die Temperatur, bei der die vorher gebildeten Krystalle schmelzen. Bei vorsichtigem Arbeiten sind die Gefrierpunktwerte bei vorstehender Methode auf  $\pm 0,01$  genau zu erfassen.

B. KUBOTA und T. YAMANE<sup>1</sup> verwenden eine Mikromethode der Gefrierpunktbestimmung zur Ermittlung des Molekulargewichtes. Man benötigt dazu 4–8 mg Substanz in 1 ccm Lösungsmittel. Die Methode beruht insofern auf einer neuen Grundlage, als zur Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung die durch sie bedingte Widerstandsänderung eines um das Versuchsgefäß gewickelten Silberdrahtes bestimmt wird. Der verwendete Apparat (Abb. 7) besteht aus einem inneren Rohr A, das für die Lösung bzw. das Lösungsmittel bestimmt ist. In das Rohr ragt ein Platindraht hinein. An das Rohr A ist eng ein weiteres Rohr B angepaßt, das mit einem 2 m langen und 11 mm dicken Silberdraht umwickelt ist. Der ganze Apparat befindet sich in einem mit einer Kältemischung gefüllten DEWAR-Gefäß. Der Widerstand des Silberdrahtes ist nach der Gleichung:

$$R_t = R_0 (1 + a \cdot t),$$

in der  $R_t$  den Widerstand bei der Temperatur  $t$ ,  $R_0$  den Widerstand des Drahtes bei der Temperatur 0 bedeutet, abhängig von der Temperatur. Der Wert  $a$  wurde zu 0,0055 ermittelt. Die Bestimmung wird in der Weise durchgeführt,

<sup>1</sup> B. KUBOTA u. T. YAMANE: Bull. chem. Soc. Japan 1927, 2, 209; Zeitschr. analyt. Chem. 1928, 73, 419.

daß man den Widerstand des Silberdrahtes beim Schmelzpunkt des Lösungsmittels ( $R_t$ ) und beim Schmelzpunkt der Lösung ( $R_n$ ) mit Hilfe einer Brückenschaltung ermittelt. Die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$t = \frac{R_t - R_n}{0,0055}.$$

Eine Vereinfachung der Gefrierpunktsbestimmung für kleine Mengen in Sonderheit biologischer Flüssigkeiten wird von E. FROMM und TH. LEIPERT<sup>1</sup> empfohlen. Notwendig sind für die Bestimmung 3 ccm der zu prüfenden Lösung. Die notwendige Apparatur besteht aus einem DEWAR-Gefäß, in das eine starkwandige Zentrifugenröhre als Kühlbad eingesetzt ist. Diese Zentrifugenröhre ist mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen. Durch die eine Bohrung ragt ein Thermometer, durch die zweite ein kleines, als eigentliches Gefriergefäß dienendes Reagensglas von 13 cm Länge und 14 mm Weite. Als Rührer verwendet man einen Glasstab mit Platinring. In das Gefriergefäß taucht fernerhin ein stickstoffgefülltes Quecksilberthermometer, das in hundertstel Grade geteilt ist, und bei einer Skalenlänge von 12 cm ein Temperaturintervall von + 1 bis - 3° umfaßt, so daß noch 0,005° mit der Lupe sicher abgelesen werden können. In das äußere Zentrifugenrohr kommt die Kältemischung, hierzu verwendet man zweckmäßig eine 6,54%ige Kaliumsulfatlösung, die man in einer Eis-Kochsalzmischung durch gleichmäßiges, nicht zu schnelles Rühren zu einem Krystallbrei eingefroren hat. Eine derartige Kältemischung hält 2 bis 2½ Stunde eine konstante Temperatur. Zunächst stellt man den Nullpunkt des Thermometers mit Hilfe von 3 ccm Wasser fest. Zu starke Unterkühlung ist durch Rühren zu vermeiden. Dann schreitet man zur Untersuchung der zu messenden Flüssigkeit. 3 ccm davon gibt man in ein sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Reagensglas und setzt, um das Schäumen zu vermeiden, etwas sekundären Oktylalkohol zu. Der Apparat liefert nach E. FROMM und TH. LEIPERT recht befriedigende Werte. Die Abweichungen schwanken nur zwischen 0,001 und 0,005°.

### Buch-Literatur.

OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1925. — J. EGGERT: Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel 1926. — LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Julius Springer 1923, 5. Aufl.

<sup>1</sup> E. FROMM u. TH. LEIPERT: Biochem. Zeitschr. 1929, 206, 314.

# Verbrennungswärme.

Von

Professor DR. A. BÖMER und DR. R. GRAU-Münster i. W.

Mit 8 Abbildungen.

Die Verbrennungswärme ist wegen ihrer Konstanz bei einem und demselben Stoffe ein wertvolles Kennzeichen für dessen Reinheit. Daneben vermag sie wesentliche Dienste zu leisten bei der Beurteilung des Wertes der für die menschliche und die tierische Ernährung in Frage kommenden Nahrungs- bzw. Futtermittel oder des Heizwertes von Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Torf, Heizölen, Motorentreibstoffen usw.

Eine additive Berechnung der Verbrennungswärme aus den einen Stoff aufbauenden Elementen ist nicht möglich<sup>1</sup>, da der Betrag für die Bindung innerhalb des Moleküls vorläufig noch unbekannt ist und daher nicht in Betracht gezogen werden kann. Je nach der Art der Stellung der einzelnen Bausteine zueinander ist auch die Verbrennungswärme oder, was dasselbe ist, die negative Bildungswärme eine andere. Aus diesen Gründen ist die Verbrennungswärme isomerer Körper voneinander verschieden, ja, dank der großen Genauigkeit der Methodik ( $\frac{1}{4}^0/_{00}$ ) lassen sich oft sehr feine Isomerieunterschiede feststellen.

Wohl aber kann mit Hilfe des HESSschen Satzes, welcher aussagt, daß die Wärmetönung einer Reaktion unabhängig ist vom Weg, den die Reaktion verlaufen kann, aus bekannten Reaktionen dieses Weges die gesuchte Wärmetönung berechnet werden. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Ermittlung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd:

1.  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO + x \text{ cal.}$
2.  $C + O_2 = CO_2 + a \text{ cal.}$
3.  $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + b \text{ cal.}$

Werden Gleichung 2 und 3 voneinander subtrahiert, so erhält man:

$$C + O_2 - CO - \frac{1}{2} O_2 = a - b \text{ cal} \quad \text{oder} \quad C + \frac{1}{2} O_2 = CO + (a-b) \text{ cal.}$$

Es ist also  $x = a - b$ .

Die Angabe der Wärmetönung erfolgt in Calorien, abgekürzt cal. Gemeint ist hiermit die 15<sup>o</sup>-Calorie — cal<sub>15</sub> —, die diejenige Wärmemenge darstellt, die 1 g Wasser benötigt, um von 14,5<sup>o</sup> auf 15,5<sup>o</sup> erwärmt zu werden. Der tausendfache Betrag dieser „kleinen“ Calorie ist die „große“ oder Kilo-Calorie, die früher Cal abgekürzt wurde, heute aber allgemein kcal geschrieben wird. In Amerika ist neuerdings die 18<sup>o</sup>. oder die 20<sup>o</sup>-Calorie üblich. Die früher benutzten Einheiten der „Nullpunkts-Calorie“ und der „mittleren Calorie“ mögen hier nur kurz erwähnt werden.

<sup>1</sup> Die in der Technik ausgeführten indirekten Heizwertbestimmungen, meistens bei Kohle, beziehen sich jedoch immer auf experimentell gefundene Verbrennungswärmen der „reinen“ Substanz. Eine solche Formel sei hier wiedergegeben:

$$Hw = R \cdot \frac{100 - (A + W)}{100} - 6W.$$

$R$  ist der Heizwert einer reinen, wasser- und aschenfreien Kohle,  $A$  der Aschengehalt und  $W$  der Wassergehalt der zu bestimmenden Kohle derselben Sorte.  $R$  ist für Kohlen derselben Sorte konstant, braucht also nur einmal bestimmt zu werden. (CL. G. DRIESSEN, Het Gas 1922, 42, 279; C. 1923, II, 774; J. GEIDEL u. W. REHWINKEL: Chem.-Ztg. 1926, 50, 116.)

## I. Verbrennungsapparat.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme erfolgt in sog. Verbrennungsbomben, die sich meistens in einem Calorimeter befinden.

### 1. Verbrennungsbombe.

Die Verbrennung wird immer in Sauerstoff vorgenommen. Da bei der Verbrennung aus dem immer vorhandenen Stickstoffgehalt des Flaschen-Sauerstoffs geringe Mengen Salpetersäure entstehen, bei schwefelhaltigen Substanzen Schwefelsäure, bei halogenhaltigen die entsprechenden Halogenverbindungen, müssen die Bomben aus einem unangreifbaren Metall hergestellt werden. Die BERTHELOTSche Bombe erfüllte diese Bedingung; sie bestand ganz aus Platin, war somit eine Idealbombe, in der Anschaffung aber zu teuer. Daher suchte man frühzeitig nach einem Ersatz für das kostbare Platin.

MAHLER, HEMPEL, KROEKER verwenden zur inneren Auskleidung einer stählernen Bombe Email, das im ganzen säurefest genug ist<sup>1</sup>, aber doch auch große Nachteile hat. Das Email springt ab, wenn schmelzende Teilchen der Substanz oder des Zünddrahtes an die kalten Wandungen der Bombe spritzen, was sich nie vermeiden läßt. Dadurch vermag die Säure den unter dem Email liegenden Metallkern anzugreifen. Das wird auf die Dauer der Bombe schaden; ferner entstehen durch die Auflösung des Metalls nicht erfaßbare Wärmemengen. Ein einmal beschädigter Emailüberzug läßt sich nicht wieder durch einen neuen ersetzen, da der Prozeß eine so hohe Temperatur verlangt, daß die Schraubenwindungen verzogen werden. Immerhin ist die Billigkeit der Bombe der Grund, daß noch heute derartige Bomben in Gebrauch sind. Man hat, um sie zu schonen, gewisse Arbeitsvorschriften gegeben. So soll man, will man die Verbrennungswärme von Kohle feststellen, diese Kohle nicht in Form gepreßter Pastillen, sondern lose verbrennen. Dadurch sollen explosionsartige Verbrennungen vermieden werden. Da aber trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Abnutzung des Emailüberzugs und damit die Unbrauchbarkeit der ganzen Bombe doch immer einmal eintrat, versah H. LANGBEIN<sup>2</sup> die Bombe mit leicht auswechselbaren, emaillierten Einsatzgefäßen.

Ein sehr guter Ersatz für die BERTHELOTSche Bombe ist die mit einem Platinfutter ausgekleidete Bombe von LANGBEIN. Allerdings werden auch hier immer noch etwa 100 g Platin gebraucht. Eine ähnliche Auskleidung gibt CH. MOUREU<sup>3</sup> an.

Andere Auskleidungen, wie ein galvanischer Überzug von Chrom oder Nickel (EMERSON), ferner eine starke Goldplattierung auf einer Kupferunterlage haben sich als unzweckmäßig erwiesen, da zuviel Metall aufgelöst wurde. Besser ist ein Silber-Silberbromid-Überzug nach W. A. ROTH, der sehr säurebeständig und billig ist. Allerdings springt auch dieser Überzug ab, er kann aber im Laboratorium leicht nachbromiert werden. Schadhafte Stellen werden mit einer mit Brom gesättigten 0,5 N.-Bromwasserstoff-Lösung bestrichen. Nach einigen Minuten ist die Nachbromierung beendet. Will man das Silber in Rechnung setzen, das durch die bei der Verbrennung gebildete Salpetersäure gelöst wird, so ist für 1 mg Silber 0,114 cal zu rechnen.

Eine Reihe von Forschern hat versucht, Bomben aus säurefesten Legierungen herzustellen. Bei diesen Bomben fällt also ein inneres Futter fort. Die von S. W. PARR<sup>4</sup> vorgeschlagene Legierung „Ilium“ — eine Legierung von Nickel, Kupfer, Wolfram und Chrom mit geringen Mengen Mangan, Aluminium, Silicium, Eisen, Kohlenstoff, Titan, Bor — hat sich nicht eingeführt. Bei jeder Verbrennung gehen geringe Mengen Kupfer und Nickel in Lösung.

<sup>1</sup> Ein absolut säurebeständiges Email wäre sehr wünschenswert, denn nach Untersuchungen von C. MATIGNON und G. MARCHAL (Compt. rend. Paris 1921, 172, 921; C. 1921, IV, 889) werden emaillierte Bomben sehr wohl von verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure usw. angegriffen. Ist die Einwirkung der Säure von längerer Dauer, so lassen sich Fe, Al, Mg, K, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisen. Diese Übelstände lassen sich umgehen, wenn man die neue Bombe 4—5 Stunden mit etwas N.-Salpetersäure behandelt. Dadurch wird für die Dauer einer Verbrennung das Email nicht angegriffen.

<sup>2</sup> H. LANGBEIN: Chem.-Ztg. 1909, 33, 1055.

<sup>3</sup> CH. MOUREU: Compt. rend. Paris 1925, 180, 557; C. 1925, I, 2323.

<sup>4</sup> S. W. PARR: Ind. Engin. Chem. 1912, 4, 746; Journ. Amer. Chem. Soc. 1915, 37, 2515.

Vorzüglich ist die  $V_2A$ -Bombe von W. A. ROTH<sup>1</sup>. Sie ist ohne jede innere Auskleidung und ohne äußere Vernickelung, welche letztere Maßnahme bei allen anderen Bomben, mit Ausnahme der BERTHELOTSchen, das Rosten verhindern soll.

Ihre Grenzen liegen in zu hohem Schwefel- und im Halogengehalt der zu verbrennenden Stoffe; letzterer ist jedoch für die Praxis bedeutungslos. Bei den ersten Versuchen löst sich ein wenig Eisen. Nickel und Chrom wurden nie gefunden. Nach 8 Verbrennungen jedoch erwies sich die Menge des Eisens als so klein, daß mit Rhodanammonium kein Eisen mehr nachweisbar war. Die größte Menge an gelöstem Eisen betrug 0,375 mg, die 1,1 cal entsprechen. Diese Größe ist vollständig zu vernachlässigen. Später bildet sich dann eine mikroskopische Oxydschicht aus. Ein Nachteil der  $V_2A$ -Bombe ist die wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit<sup>2</sup>, die alle nickellegierten Stähle gegenüber normalen Stählen haben. W. KOHEN<sup>3</sup> hat daher eine Bombe aus „Antinit“ (Eisen, Chrom, Silicium, Manganspuren) vorgeschlagen, die ein besseres Wärmeleitvermögen und die gleiche Säurefestigkeit wie der  $V_2A$ -Stahl besitzt, nach Angabe von W. KOHEN sich gegenüber Schwefelsäure und Chlor auch resistenter als der  $V_2A$ -Stahl verhalten soll. Auch beim Antinit findet zunächst eine Eisenabgabe statt, die aber durch Schutzschichtbildung aufhört.

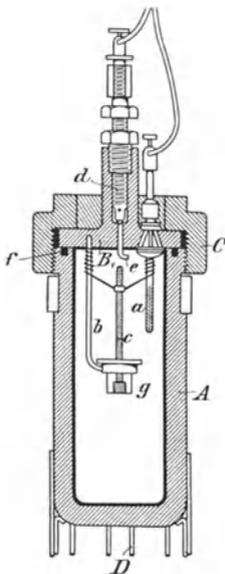


Abb. 1.  
LANGBEINSche Bombe.

#### LANGBEINSche Bombe und $V_2A$ -Bombe von ROTH.

Die in den Untersuchungslaboratorien am meisten verwandten Verbrennungsbomben sind die von LANGBEIN<sup>4</sup> mit Platinauskleidung und die  $V_2A$ -Bombe von ROTH<sup>4</sup>, die mit ihrer Billigkeit gegenüber der platinausgekleideten Bombe die wesentlichen Vorzüge der Platinbombe vereinigt. Die  $V_2A$ -Bombe hat noch den Vorzug, daß sie nicht rostet, während die LANGBEIN-HUGERSHOFFSche Bombe durch einen Nickelüberzug gegen Verrostung geschützt werden muß. Darum ist ein peinliches Trocknen der nassen Oberfläche unbedingt notwendig.

Beide Modelle sind 4teilig: Becher, Deckel, Überwurfmutter und Fuß, die gegenüber den 3teiligen, bei denen die Überwurfmutter fehlt, den Vorzug verdienen (Abb. 1). Der Deckel *B* wird durch eine Überwurfmutter *C* auf den Becher *A* gepreßt. Dieser Becher besitzt außen am Kopfe ein Schraubengewinde, in das die Mutter einpaßt. Zwischen Deckel und Becher kommt ein Bleiring in der Rinne *f* für die Dichtung zu liegen. Beim Andrehen der Mutter ist darauf zu achten, daß dort, wo Metall auf Metall reibt, etwas

<sup>1</sup> W. A. ROTH: Zeitschr. angew. Chem. 1921, 34, 537; Brennstoffchemie 1925, 3, 104; Krupp. Monatsh. 1925, 6, 157.

<sup>2</sup> Zur Verbesserung der Wärmeleitung im Calorimeter ist von W. KOHEN (Chem.-Ztg. 1923, 47, 184) vorgeschlagen worden, über dem Verbrennungsschälchen eine Platinhaube anzubringen. Dadurch soll die Flamme nicht auf den Deckel einwirken, sondern an die Wände abgeleitet werden.

<sup>3</sup> W. KOHEN: Chem.-Ztg. 1925, 49, 935.

<sup>4</sup> Beide zu beziehen von F. Hugershoff in Leipzig.

Innenraum der Bombe 295 ccm faßt, so nimmt sie bei 25 Atmosphären 7,4 l oder rund 10,5 g Sauerstoff auf; mit dieser Menge Sauerstoff lassen sich z. B. 1,5 g Naphthalin oder eine dieser im Sauerstoffbedarf äquivalente Menge anderer Körper vollständig, ohne Bildung von Kohlenoxyd, verbrennen.

Zeigt das Manometer 25 Atmosphären an, so schließt man das Einlaßventil, wobei man wieder beachten muß, die Schraube *d* nicht zu fest zuzudrehen, da sonst das Nadelventil sich zu rasch abnutzt und damit ein späteres Dichtschließen verhindert wird. Hierauf wird die Sauerstoffflasche geschlossen, das Spiralrohr abgenommen und die Bombe mit Hilfe eines glimmenden Spanes aus Nadelholz auf Dichtigkeit geprüft. Alsdann wird der Fuß *D* über das untere Ende der Bombe geschoben, die dann in das Calorimeter versenkt wird.

Die Inneneinrichtung der Bombe, die sog. Armaturen, sind in der Regel aus Platin, auch bei den  $V_2A$ -Bomben. Röhren aus  $V_2A$ -Stahl können nicht hergestellt werden, ein aus  $V_2A$  gearbeiteter Block als Ersatz für die röhrenförmigen Armaturen, hat sich nicht eingeführt. Bewährt haben sich die Silber-Silberbromid-Armaturen von РОТН, für die dasselbe gilt, wie für die Silber-Silberbromid-Bombe. Zu den Armaturen gehört ein Träger *b* für das Schälchen *g* und die Stromzuleitungen *a* und *b*. In vielen Fällen ist die eine Stromzuleitung gleichzeitig das Einlaßrohr für den Sauerstoff, bei den älteren Modellen wird der Sauerstoff durch ein dicht unter dem Deckel endigendes, kurzes, gebogenes Rohr *e* in das Innere der Bombe gelassen. Auf diese Weise wirbelt der Sauerstoffstrom nicht die Substanz im Schälchen auf. Der Träger *b* für das Verbrennungsschälchen *g*, das aus Platin oder Quarz besteht, bildet den anderen Pol. Beide Zuleitungen sind isoliert durch den Deckel geführt.

Die Zündung erfolgt elektrisch. Ein dünner Platin- oder Nickeldraht wird zwischen die beiden Armaturen gespannt. Entweder kann die Zündung der Substanz direkt durch den Draht erfolgen oder indirekt durch einen Baumwollfaden *c*, der Substanz und Zünddraht verbindet und dessen Verbrennungswärme genau bekannt sein muß. Früher verwendete man Zünddrähte aus feinem Eisendraht (Blumendraht). Sie sind aber allgemein durch Platin verdrängt worden. Platin hat den Vorzug, nicht zu verbrennen und nach dem Durchschmelzen wieder zu erstarren, so daß keinerlei Wärmetönung auftritt. Der Eisendraht hingegen verbrennt zu einem Gemisch von  $Fe^{II}$ - und  $Fe^{III}$ -Oxyden, deren Wärmetönung dann zu berücksichtigen wäre. Die Zündung wird eingeleitet durch einen Strom von 8—12 Volt Spannung. Hat man keine Akkumulatorenlleitung zur Verfügung, so kann man auch den Straßenstrom verwenden, indem man ihn durch geeignete Widerstände — Flüssigkeitswiderstände, Schieberheostaten — so weit schwächt, daß ein Durchschmelzen des Zünddrahtes, das man aus Sparsamkeitsgründen möglichst vermeidet, nicht eintritt. Da durch das Zünden dem Calorimeter Wärme zugeführt wird, ist es nötig, diese Wärmemenge zu kennen.

Nach dem JOULESchen Gesetze ist:

$$Q = i^2 \cdot w \cdot t = i \cdot e \cdot t \quad \text{oder, in cal gerechnet: } Q = \frac{i \cdot e \cdot t}{4,184} \text{ cal,}$$

wo *Q* die Wärmetönung, *i* die Stromstärke in Ampère, *e* die Spannung in Volt, *t* die Zeit in Sekunden und die Zahl 4,184 das elektrische Wärmeäquivalent bedeuten.

Es ist also erforderlich, ein genaues Ampèremeter *A* (0—10 Ampère), ein Voltmeter *V* (0—5 Volt) nebst einem Stromschlüssel *S* und einem Schiebewiderstand *W* in den Stromkreis zu schalten. Die Zeit mißt man mit einer Stoppuhr. Das Schaltschema zeigt Abb. 2. Die Zündungswärme zu vernachlässigen ist unstatthaft, da man auf der anderen Seite die Verbrennungswärme des genau gewogenen Fadens (bzw. des verwandten Eisendrahtes) und die durch Verbrennung gebildete Salpetersäure in Rechnung setzt.

Ist keine Zündung eingetreten, was trotz aller Vorsicht geschehen kann und an dem Nichtansteigen der Temperatur sofort bemerkt wird, so muß die Bombe wieder aus dem Calorimeter genommen, aufgeschraubt und der Zünddraht fester um die Armaturen geschlungen werden, wenn nicht ein zu hoher Widerstand in der Zündleitung die Zündung verhindert hat.

## 2. Calorimeter.

Das Calorimeter (Abb. 3) ist ein poliertes Metallgefäß, das innerhalb mehrerer Luftmäntel und eines großen Wasserkessels steht, so daß es von den Wärmeschwankungen der Umgebung möglichst unabhängig ist. Zur Unterstützung

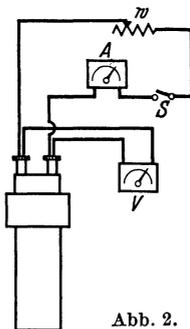


Abb. 2.

dieser Forderung soll der Standort in einem möglichst gleichmäßig temperierten Raum gelegen sein, am besten in einem Kellerraum ohne Fenster und ohne Heizung; falls kein Keller zur Verfügung steht, vermeide man sonnige Räume und wähle ein Nordzimmer, dessen Temperatur konstant gehalten werden kann<sup>1</sup>.

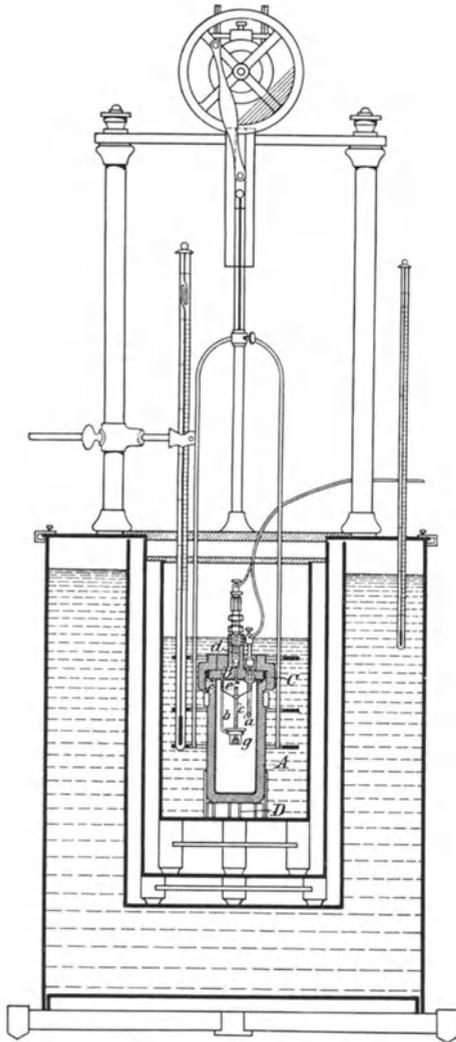


Abb. 3. Calorimeter.

Das Calorimetergefäß steht auf einem Dreifuß von Ebonit und Glas in einem leeren Messinggefäß, das auf einem gleichen Dreifuß ruht und seinerseits wieder von einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Kupfergefäß umgeben ist. Die Wasserschicht an den Seiten des letzteren wie unten beträgt etwa 165 mm. Das Calorimeter ist mit zwei Deckeln von Ebonit od. dgl. bedeckt. Auf dem Deckel des äußeren Wasserbehälters sind drei oben miteinander verbundene Messingsäulen befestigt, die einerseits als Stativ für die das Thermometer haltende Klammer dienen, andererseits dazu bestimmt sind, die Bewegungsvorrichtung für das im Innern des Calorimeters befindliche Rührwerk, durch welches das Wasser während der Dauer der Beobachtung in ständiger Bewegung erhalten wird, zu tragen. Das Rührwerk besteht aus drei übereinanderstehenden, mit Löchern versehenen, ringförmigen Scheiben, die an einem Bügel befestigt sind. Der Rührer wird durch einen geeigneten Motor in auf- und abgehender Bewegung gehalten. Zur Aufnahme des Thermometers befindet sich an einer Stelle der beiden oberen Scheiben ein entsprechender Ausschnitt. Bei der tiefsten Stellung des Rührers trifft der unterste Ring fast bis auf den Boden des Calorimetergefäßes, während der oberste Ring bei der höchsten Stellung des Rührers bis dicht unter den Wasserspiegel kommt, ohne diesen aber ganz zu erreichen.

### 3. Thermometer.

Als Thermometer dient ein gutes BECKMANN-Thermometer, das in  $0,01^{\circ}$  eingeteilt ist und mit Hilfe einer Lupe noch bequem die Abschätzung auf  $0,001^{\circ}$  gestattet. Um Fehler durch Parallaxe zu vermeiden, ist es besser, die Lupe fest an das Thermometer zu montieren<sup>2</sup>.

Für genaue Messungen ist eine vorherige Eichung des Thermometers notwendig, da auf diese Weise Kaliberfehler in ihrer Größe erkannt werden, die bei Nichtberück-

sichtigung oft zu erheblichen Irrtümern Anlaß geben könnten. Die Ausführung einer genauen Kalibrierung ist langwierig, man sollte sie aber nicht unterlassen. Hierbei wird ein Quecksilberfaden bestimmter Länge durch die ganze Capillare in Intervallen von mindestens  $0,5$  zu  $0,5^{\circ}$  getrieben; die jeweiligen beiden Endpunkte werden genau abgelesen<sup>3</sup>. Da auch

<sup>1</sup> Die Verbrennungswärme ist nicht ganz temperaturunabhängig.

<sup>2</sup> Das kann mittels einer von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, gelieferten Befestigungseinrichtung für Lupen geschehen.

<sup>3</sup> Über die Ausführung sei auf das Buch von W. A. ROTH: „Physikalisch-chemische Messungen“ (Leipzig: Leopold Voß) verwiesen.

das beste Thermometer Kaliberfehler besitzt, die sich auch in einem Hängenbleiben des Quecksilberfadens auswirken, ist es angebracht, das Thermometer kurz vor dem Ablesen mit den Fingern oder mit einem durch einen Gummischlauch geschützten Glasstab leicht zu erschüttern. Da tunlichst bei fast gleichbleibender Außentemperatur gearbeitet wird, ist der sog. „Gradwert“ unberücksichtigt zu lassen. Die Eichung des Thermometers kann auch mit einem geeichten Normalthermometer erfolgen. Die Temperaturerhöhung soll nicht zu groß gewählt werden, da die Korrekturen zu unsicher werden, darf aber auch nicht zu klein sein, um Ablesefehler u. dgl. nicht unnötig zu vergrößern. Am besten ist eine Temperaturerhöhung von 1,5—2,0°.

#### 4. Eichung der Apparatur.

Die Eichung besteht in der Bestimmung des Wasserwertes der Apparatur. Der Wasserwert ist eine charakteristische Konstante des Calorimeters, der Bombe, des Rührers und des Thermometers. Man versteht unter dem Wasserwert diejenige Wärmemenge, welche die sich erwärmenden Metallteile, bezogen auf Wasser, bei der Verbrennung annehmen plus derjenigen Wärme, die das Calorimeterwasser aufnimmt. Der Wasserwert setzt sich also zusammen aus Masse mal spezifischer Wärme. Da aber die spezifische Wärme der Metallteile oft unbekannt oder schwer bestimmbar ist, verzichtet man auf die additive Bestimmung des Wasserwertes und stellt ihn durch einen Eichversuch fest.

Man verbrennt eine genau gewogene Menge eines Stoffes, dessen Verbrennungswärme bekannt ist. Der Wasserwert wird angegeben in cal je 1° und kann infolgedessen aus der bekannten Verbrennungswärme und der gemessenen, korrigierten Temperaturerhöhung berechnet werden. Während man früher als Eichsubstanzen alle möglichen Stoffe vorschlug, die mitunter ganz ungeeignet waren, sind bei dem heutigen Stande der Thermochemie im allgemeinen nur zwei Eichsubstanzen in Gebrauch: Benzoesäure und Salicylsäure. Naphthalin und Saccharose sind verlassen worden. Naphthalin ist zu flüchtig, Saccharose zu hart und hygroskopisch. Die beiden jetzt gebrauchten Eichsubstanzen können rein und „für calorimetrische Zwecke“ gekennzeichnet, bezogen werden. Benzoesäure hat eine spezifische Verbrennungswärme von 6324,5 cal<sub>15</sub>, Salicylsäure eine solche von 5242 cal<sub>15</sub>.

Beim Arbeiten mit Benzoesäure wird rund 1 g in das gewogene Verbrennungsschälchen gegeben und dann über kleiner Flamme eben zum Schmelzen gebracht. In die flüssige Masse, in der noch Krystalle vorhanden sind, taucht man den vorher gewogenen Baumwollfaden ein und läßt nun erkalten. Vorstehende Krystallnadeln müssen abgeklopft und mit dem Pinsel entfernt werden, da sie sonst bei der Zündung unverbrannt abspringen können. Darauf wird das Schälchen wieder gewogen; man erhält so das genaue Gewicht der eingebrachten Benzoesäure.

Will man die Eichung mit Salicylsäure vornehmen, so kann man aus ihr mit Hilfe einer Presse eine Pastille formen, die gewogen und in das Verbrennungsschälchen gelegt wird. Zweckmäßig säubert man die Pastillen mit einem Pinsel. Der Zündfaden endet unter der Pastille.

Zu den aus der angewandten Menge Eichsubstanz berechneten Calorien sind natürlich die Korrekturen für Zündung, Baumwollfaden und Salpetersäure hinzuzuzählen.

## II. Ausführung der Verbrennung.

1. In das Calorimetergefäß wird eine bestimmte Menge Wasser (2400 bis 2500 g) eingewogen. Man wähle hierfür eine ein für allemal feststehende Tara. Die Genauigkeit der Wägung soll 0,1 g betragen. Die Temperatur des Wassers soll ungefähr 1° unterhalb der Außentemperatur, der sog. Konvergenztemperatur, liegen. Dadurch sind möglichst kleine Korrekturen gewährleistet. Das Vorbereiten der Substanz ist von großer Bedeutung, sollen doch alle Komplikationen, wie unvollständige Verbrennung, Verspritzen usw. vermieden werden. Man nimmt am besten soviel Substanz, daß eine Temperaturerhöhung von 1,5—2,0° erzielt wird; diese würde rund 5000 cal entsprechen. Bei ungefähr bekannter Verbrennungswärme der zu untersuchenden Substanz läßt sich die zu benötigende Menge berechnen.

Rechnet man z. B. bei einem Fett mit einer spezifischen Verbrennungswärme von 9500 cal, so würden  $5000 : 9500 = 0,53$  g Substanz nötig sein. Ist jedoch die Verbrennungs-

wärme nicht, wohl aber die molekulare Zusammensetzung bekannt, so läßt sich die Menge folgendermaßen annähernd berechnen: Je Gramm-Atom verbrauchten Sauerstoffes werden im Mittel 52,2 kcal frei. Hat der Körper die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_2NS$ , so verbraucht ein Mol  $2 \times 10 + 16/2 - 2 + 3 = 29$  Gramm-Atome Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung zu Kohlendioxyd, Wasser und verdünnter Schwefelsäure; es werden also je Mol  $29 \times 52,2$  kcal = 1514 kcal frei, je Gramm  $1514000 : 214 = 7080$  cal (214 ist das Molekulargewicht des Körpers). Man müßte also  $5000 : 7080 = 0,7$  g anwenden. Für die Verbrennung von Nahrungsmitteln ist diese Rechnung, der oft unbekanntes Zusammensetzung zufolge nicht anwendbar. Hier entscheidet ein Vorversuch.

Feste Stoffe kann man sowohl in loser Form als Pulver oder in Pastillenform verbrennen. Vorzuziehen ist das Zusammenpressen zu Pastillen.

Etwas mehr als die errechnete Substanzmenge (in unbekanntes Fällen 1,0—1,5 g) wird in einen reinen starkwandigen Stahlzylinder *a* von 13 mm weiter Bohrung (Abb. 4), nach Art der bekannten Diamantmörser mit beweglichem Bodenteil und einem im Innenraum gleitenden Stempel *c* gebracht und nach dem Aufsetzen des Stempels *d* mehr oder weniger stark zusammengepreßt. In vielen Fällen genügt der Druck der Hand. Erweist sich dieser als nicht ausreichend, so nimmt man eine Presse zu Hilfe. Nach Entfernen des Bodenteiles *b* läßt sich die fertige Pastille leicht mit dem Stempel aus der unteren Öffnung herausdrücken. Die Pastille wird bis unmittelbar vor der Verbrennung in einem Exsiccator aufbewahrt und dann in dem vorher gewogenen Verbrennungsschälchen genau gewogen. Vor dem Wägen sollen die Pastillen mit einem Haarpinsel abgestäubt werden, damit beim Einfüllen des Sauerstoffs keine Verluste eintreten. Das freie Ende des Zünddrahtes oder des Baumwollfadens legt man unter die Pastille. Das andere Ende des Fadens knotet man an den Zünddraht, ehe das Verbrennungsschälchen in den Träger der Armatur eingesetzt wird.

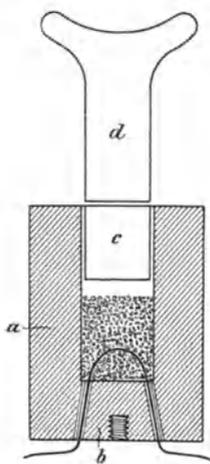


Abb. 4.  
Preßvorrichtung zur  
Herstellung von  
Pastillen.

K. KROCKER preßt den Zünddraht bei Kohle und ähnlichen Stoffen mit in die Substanz ein. Dies geschieht in der Weise, daß in die beiden Nuten des konischen Bodenstückes *b* der Platindraht im Bogen eingelegt und das Bodenstück hineingedrückt wird. In den Hohlraum wird etwa 1 g Substanz geschüttet; jetzt wird der kleine Stahlstempel *c* und über diesen der Stempel *d* eingesetzt, die Preßform auf die zu diesem Zwecke vorher gut gegebnete Druckplatte einer gewöhnlichen Laboratoriumsspindelpresse gesetzt und dann je nach Art der Substanz mehr oder weniger zusammengepreßt. Hierauf dreht man die Spindel ein wenig zurück, zieht das Bodenstück mittels des beigegebenen Gewindestiftes heraus und drückt dann schließlich durch abermaliges vorsichtiges Anziehen der Spindel die Pastille heraus.

W. STEUER<sup>1</sup> warnt davor, aschenreiche Kohlen in Pastillenform zu verbrennen, da meistens ein Koks kern zurückbleibt, die Pastille ferner durch Gasansammlung im Innern explosionsartig gesprengt werden kann, sich also nicht bestimmbare Mengen der Verbrennung entziehen.

E. BERNER<sup>2</sup> schlägt vor, daß man bei Substanzen, die umkristallisiert werden sollen, ein Lösungsmittel wählen möge, das eine ähnliche Verbrennungswärme besitze, wie die Substanz, da doch immer kleine Mengen Lösungsmittel festgehalten würden. BERNER will dadurch den Fehler möglichst klein halten.

Unzersetzt und nicht hoch schmelzende Stoffe können im Verbrennungsschälchen vorsichtig zum Schmelzen gebracht werden; man achte darauf, daß einige Krystalle in der Schmelze bleiben, da sich aus der Schmelze eine andere Modifikation mit ebenfalls anderer Verbrennungswärme ausscheiden könnte. Der Baumwollfaden wird in die erstarrende Schmelze getaucht. Nach dem Erkalten der Substanz klopft man aus der Schmelze und am Faden entstehende, kleine Kryställchen ab, da sie sonst beim Einfüllen des Sauerstoffs abgeschleudert werden können.

Flüssigkeiten, die einen nicht zu hohen Dampfdruck besitzen, werden im Schälchen gewogen.

Hat man aber leicht flüchtige Substanzen, so ist man genötigt, einige Kunstgriffe anzuwenden.

<sup>1</sup> W. STEUER: Brennstoffchemie 1926, 7, 357.

<sup>2</sup> E. BERNER: Tidskr. Kemi Bergvaesen 1927, 7, 47; C. 1927, II, 138.

a) Liegt der Dampfdruck nicht zu hoch, so kann man in der Weise verfahren, daß man das die Substanz enthaltene Platinschälchen mit einem Cellondeckel bedeckt, der mit wenig Vaseline am Rande des Verbrennungsschälchen festgeklebt wird. Die spezifische Verbrennungswärme des Cellons und der Vaseline ist selbstverständlich zu bestimmen, infolgedessen muß das Gewicht der verwandten Hilfsmittel genau bekannt sein. Auf die Mitte des Cellondeckels kommt ein kleines Häufchen Vaseline, in das der Zündfaden gedrückt wird. Einen kleinen Zündfaden kann man als Docht — bei verhältnismäßig kleinem Dampfdruck — in die Flüssigkeit eintauchen (Abb. 5).

b) Ist der Dampfdruck der Flüssigkeit so hoch, daß auch diese Methode nicht zu einer vollständigen Verbrennung führen kann, so muß die flüssige Substanz in Glaskirschen gebracht werden. Diese Glaskirschen können beim Einfüllen des Sauerstoffs platzen, der Versuch ist dann zu wiederholen. Sie dürfen also nicht zu dünnwandig sein. Die Füllung kann entweder durch leichtes Erwärmen der Kirsche über einer kleinen Flamme und anschließendes Eintauchen in die Substanz erfolgen oder in einem Exsiccator, dessen Vakuum aufgehoben wird. In beiden Fällen drückt der Außendruck die Flüssigkeit in die Kirschen, die dann sofort abgeschmolzen werden. Die gefüllten Glaskirschen werden auf den Boden der nicht mit Wasser versehenen Bombe gelegt, ein angeklebtes Klümpchen Vaseline vermittelt wieder über den darin eingedrückten Baumwollfaden die Zündung (Abb. 6). Mit Fehlschlägen ist aber trotzdem zu rechnen.

Bei schwer brennbaren Substanzen muß man eine Hilfssubstanz verwenden, deren leichte und schnelle Verbrennung die Substanz gewissermaßen zwingt, mit zu verbrennen. Eine solche Hilfssubstanz bestand früher aus Naphthalin; heute aber verwendet man nach einem Vorschlage von ROTH Paraffinum liquidum. Pulverige Stoffe werden mit einigen Tropfen, deren Gewicht genau ermittelt wird, mittels eines mitgewogenen Platinstiftes vermischt, Pastillen werden damit getränkt. Die spezifische Verbrennungswärme der Hilfssubstanz ist zwar groß, etwa 11000 cal, aber so genau zu bestimmen, daß Fehler durch die

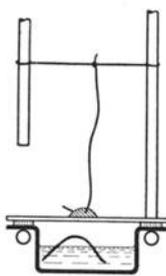


Abb. 5.

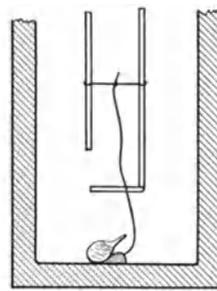
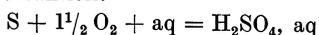


Abb. 6.

Vorrichtungen zur Verbrennung leichtflüchtiger Stoffe.

Verwendung von Paraffin ausgeschlossen sind. Das Paraffin<sup>1</sup>, das vorher von leicht-siedenden Anteilen befreit ist, läßt sich in braunen Flaschen unverändert aufbewahren.

Schwefelhaltige Substanzen, wie sie z. B. in pyrihaltigen Kohlen vorliegen, verbrennt man auch am besten mit Paraffinöl zusammen. Der Schwefel verbrennt, bei Gegenwart von dem in die Bombe einpipettierten Wasser, zu Schwefelsäure. Die Bombengase sind aber in jedem Fall auf Geruch nach Schwefeldioxyd zu prüfen. Die gebildete Schwefelsäure wird nach dem Versuch in der üblichen Weise als Bariumsulfat bestimmt. Die Verbrennungswärme der Reaktion:



beträgt + 142,7 kcal, d. h. je Milliatom Schwefel = 32,07 mg = 142,7 cal oder für 1 mg Schwefel 4,45 cal. Dieser Rechnung ist die Annahme zugrunde gelegt, daß sich verdünnte Schwefelsäure bildet. In Wahrheit ist aber ein ganz beträchtlicher Teil der gebildeten Schwefelsäure als konzentrierte Säure an der Wandung der Bombe niedergeschlagen. Diese Menge ist um so höher, je größer der Schwefelgehalt der Substanz ist. Die Korrektur für den Schwefel ist also mit Fehlern behaftet.

Ist die Substanz eingewogen, so werden in fast allen Fällen 10 ccm Wasser in die Bombe eingefüllt, um die selbstverständlich das Calorimeterwasser geringer sein muß, da der Wasserwert konstant gehalten werden muß. Dieses einpipettierte Wasser dient besonders zur Aufnahme der durch die Verbrennung gebildeten Salpetersäure, da ja der verwandte Sauerstoff aus Stahlflaschen nicht frei von Stickstoff ist. Die Menge der gebildeten Salpetersäure wird später titrimetrisch erfaßt.

Hat man kein Wasser eingewogen, so ist eine Korrektur für das verdampfte Wasser anzubringen. Die Menge Wasserdampf entspricht der Sättigung des Bombeninhaltes. Kennt man also das Volumen der Bombe (durch Auswägen mit Wasser festzustellen) und den Sättigungsgrad der Luft mit Wasserdampf bei der Endtemperatur des Versuches, so sind die Milligramm Wasserdampf leicht zu berechnen. Für 1 mg Wasserdampf werden 0,585 cal verbraucht.

W. STEUER<sup>2</sup> absorbiert das entstandene Wasser während der Verbrennung — er verbrennt ohne einpipettierte Wasser — durch Phosphorsäure oder Aluminiumhydroxyd in

<sup>1</sup> Es kann von der Firma Schering-Kahlbaum, Berlin, bezogen werden.

<sup>2</sup> W. STEUER: Brennstoffchemie 1926, 7, 357.

geeigneten Absorptionsgefäßen. Nach dem Versuch wird die Bombe bis zur völligen Sättigung des Absorptionsmittels einige Zeit in siedendes Wasser gestellt. Die Absorptionsgefäße werden vor- und nachher gewogen. Über die Anwendung einer Korrektur für die Absorptionswärme konnte nichts in Erfahrung gebracht werden.

2. Ist die Bombe mit der Substanz beschickt, so wird sie in der schon oben (S. 124) beschriebenen Art geschlossen, mit Sauerstoff gefüllt und mit aufgestecktem Fuß in das Calorimeter gebracht, wo sie so zentriert wird, daß der daraufhin eingeführte Rührer reibungslos laufen kann. Jetzt wird der innere Deckel aufgelegt, die Zuleitungsdrähte werden befestigt, das Thermometer wird eingeführt — es muß immer eine bestimmte Eintauchtiefe aufweisen — und das Calorimeter mit dem oberen Deckel verschlossen. Die Rührung soll ungefähr mit 120 Hüben in der Minute vor sich gehen. Für genaue Messungen ist die Hubzahl während des Versuches zu kontrollieren.

3. Nachdem Temperatenausgleich eingetreten ist, wird die „Vorperiode“ aufgenommen. Von Minute zu Minute — für genauere Messungen jede halbe Minute<sup>1</sup> wird mit Hilfe der Lupe die Temperatur des BECKMANN-Thermometers abgelesen. (Man vergesse das Klopfen des Thermometers nicht!) Die abgelesenen Grade werden aufgeschrieben. Ist der Gang, d. h. das Intervall zwischen den einzelnen Ablesungen regelmäßig, dann wird gezündet; das geschieht am besten zwischen zwei Ablesungen. Die beobachtete, mittlere Ampère- und Voltzahl und die Zündungszeit werden notiert. Das Thermometer beginnt hierauf sofort schnell anzusteigen. Bleibt der Anstieg aus, so ist der Versuch mißglückt. Die Apparatur muß dann wieder auseinander genommen werden. Mit der Zündung beginnt die „Hauptperiode“. Der Anstieg des Thermometers erfolgt so rasch, daß die Temperatur nur annähernd richtig abgelesen werden kann. Sobald das Thermometer ruhiger geworden ist, wird wieder möglichst genau abgelesen. Die meist absinkende „Nachperiode“ kennzeichnet sich dadurch, daß die Temperaturintervalle wieder einen konstanten Wert annehmen. Nach 8 Ablesungen für die Nachperiode kann der Versuch als beendet angesehen werden. Von der Nachperiode nimmt man im allgemeinen mehr Ablesungen als von der Vorperiode, da erstere für die Berechnung der Korrektur wichtiger ist.

4. Die Apparatur wird auseinander genommen, die Bombe sorgfältig abgetrocknet und das Auslaßventil langsam geöffnet. Man überzeuge sich vom Geruch der Verbrennungsgase. Unvollständige Verbrennung zeigt sich durch charakteristisch riechende Gase an. Ist der Druck gesunken, so wird die Bombe mit Hilfe des Schraubenschlüssels vorsichtig geöffnet und der Bombeninhalte auf Rußbildung untersucht. Manchmal befinden sich kleine Anflüge von Ruß am Schälchen, das getrocknet und gewogen wird. Die ermittelten Milligramm Ruß werden in Rechnung gesetzt. Man hat für 1 mg Ruß 8,06 cal zu wenig gefunden, die also von der Korrektur für Zündung, Baumwollfaden und gebildeter Salpetersäure abgezogen werden müssen. Ist viel Ruß gebildet, so wird der Versuch wiederholt.

5. Der Bombeninhalte wird nun mit einer Spritzflasche in ein Becherglas gespült und dann mit Natriumcarbonatlösung titriert. Da die Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure aus  $N_2$ ,  $O_2$  und  $H_2O$  14,8 cal je Millimol Salpetersäure beträgt, stellt man sich eine 1/14,8 N.-Natriumcarbonatlösung her [3,58 g Natriumcarbonat ( $Na_2CO_3$ ) auf 1 Liter Lösung], so daß also 1 ccm 1 cal entspricht. Als Indicator benutzt man Kongorot, das für Kohlensäure unempfindlich ist. Bei Verwendung von Phenolphthalein muß die Kohlensäure durch Kochen entfernt werden. Man titriert dann mit 1/148, N.-Natronlauge. Diese Art der Titration findet bei schwefelhaltigen Substanzen Verwendung.

<sup>1</sup> Sehr erleichtert wird die Ablesung bei Verwendung einer Uhr, die nach Ablauf jeder einzelnen Minute (1/2 Minute) ein Klingelzeichen ertönen läßt.

Hat man schwefelfreie Substanzen verbrannt, so zeigen die verbrauchten Kubikzentimeter Natriumcarbonatlösung direkt die Calorien an. Ist aber Schwefel vorhanden, so muß die durch nachträgliche Analyse gefundene Menge Bariumsulfat auf Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bzw. auf die 1/14,8 N.-Natriumcarbonatlösung umgerechnet werden. Dieser Betrag ist von der für die Titration der Gesamtsäure verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter abzuziehen. Der Rest ist für Salpetersäure verbraucht.

Bei aschehaltigen Stoffen wird die nach der Verbrennung zurückbleibende Asche gewogen und für die Berechnung auf aschefreie Substanz von der Einwage abgezogen.

### III. Berechnung der Verbrennungsergebnisse.

Sie kann nach verschiedenen Methoden erfolgen.

1. Die einfachste, aber recht ungenau ist die graphische Methode.

Die abgelesenen Temperaturen werden in ein Koordinatensystem eingezeichnet, dessen Abszisse die Minuten und dessen Ordinate die Temperaturen sind (Abb. 7). Vor- und Nachperiode werden geradlinig verlängert. Alsdann wird durch die Mitte der Hauptperiode eine Senkrechte zur Abszisse gezogen. Ihre Schnittpunkte mit der verlängerten Vor- bzw. Nachperiode stellen die Anfangstemperatur  $T_1$  und die Endtemperatur  $T_2$  dar. Die in Rechnung zu setzende Temperaturerhöhung ist  $T_2 - T_1$ .

2. Eine sehr brauchbare Methode ist die nach REGNAULT-PFAUNDLER.

Bezeichnet man mit  $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_{n1}$  die in der Vorperiode nach jeder Minute beobachteten Temperaturen, mit  $\vartheta_1$  ( $\vartheta_1 = \tau_{n1}$  der Vorperiode),  $\vartheta_2, \vartheta_3 \dots \vartheta_n$  die der Hauptperiode, mit  $\tau'_1$  ( $\tau'_1 = \vartheta_n$  der Hauptperiode),  $\tau'_2, \tau'_3 \dots \tau'_{n2}$  die der Nachperiode und setzt man den Gang der Vorperiode

$$\frac{\tau_{n1} - \tau_1}{n_1 - 1} = v,$$

den Gang der Nachperiode

$$\frac{\tau'_{n2} - \tau'_1}{n_2 - 1} = v',$$

ferner die mittlere Temperatur der Vorperiode

$$\frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_{n1}}{n_1} = \tau$$

die mittlere Temperatur der Nachperiode

$$\frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 + \dots + \tau'_{n2}}{n_2} = \tau',$$

so ist nach REGNAULT-PFAUNDLER die der Differenz  $\vartheta_n - \vartheta_1$  hinzuzufügende Korrektur für den Einfluß der Außentemperatur folgende:

$$\sum \Delta t = \frac{v - v'}{\tau' - \tau} \left( \sum_{i=1}^{n-1} \vartheta_i \cdot v + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau \right) - (n - 1)v,$$

worin  $\vartheta$  die Temperaturen der Hauptperiode und  $n$  die Anzahl der Ablesungen in der Hauptperiode bedeuten.

Hat man z. B. durch Verbrennen von 1,0021 g Steinkohle und durch Ablesen am Thermometer folgende Temperaturen beobachtet:

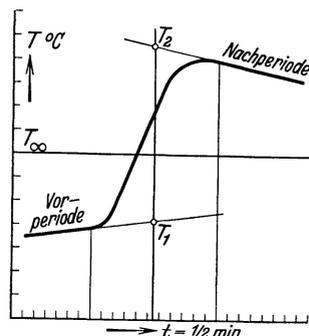


Abb. 7. Graphische Methode zur Berechnung der Verbrennungsergebnisse.

Vorperiode				Hauptperiode				Nachperiode			
Minute	Bezeichnung	Grad	Differenz	Minute	Bezeichnung	Grad	Differenz	Minute	Bezeichnung	Grad	Differenz
1	$\tau_1$	1,779	0,001	6	$\vartheta_1$	1,787	+2,513	10	$\tau'_1$	4,545	-0,004
2	$\tau_2$	1,780	0,002	7	$\vartheta_2$	4,300	+0,247	11	$\tau'_2$	4,541	-0,005
3	$\tau_3$	1,782	0,001	8	$\vartheta_3$	4,547	+0,001	12	$\tau'_3$	4,536	-0,004
4	$\tau_4$	1,783	0,002	9	$\vartheta_4$	4,548	-0,003	13	$\tau'_4$	4,532	-0,004
5	$\tau_5$	1,785	0,002	10	$\vartheta_n$	4,545		14	$\tau'_5$	4,528	-0,004
6	$\tau_{n1}$	1,787						15	$\tau'_{n2}$	4,524	-0,004

so wird in obigen Gleichungen:

$$v = \frac{1,787^{\circ} - 1,779^{\circ}}{5} = 0,0016^{\circ}$$

$$v_1 = \frac{4,524^{\circ} - 4,545^{\circ}}{5} = -0,0042^{\circ}$$

$$\tau = \frac{1,779 + 1,780 + 1,782 + 1,783 + 1,785 + 1,787}{6} = 1,783^{\circ}$$

$$\tau' = \frac{4,545 + 4,541 + 4,536 + 4,532 + 4,528 + 4,524}{6} = 4,534^{\circ}$$

$$n = 5.$$

Es berechnet sich weiter:

$$\sum_{n-1}^n \vartheta v = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \vartheta_4 = 15,182^{\circ},$$

$$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} = \frac{4,545 + 1,787}{2} = 3,166^{\circ},$$

$$n\tau = 5 \times 1,783 = 8,915^{\circ}.$$

Also

$$\sum \Delta t = \frac{0,0016 - (-0,0042)}{4,534 - 1,783} (15,182 + 3,166 - 8,915) - 0,0064$$

$$\sum \Delta t = 0,0135^{\circ}.$$

Die beobachtete Temperaturerhöhung ist  $4,545 - 1,787 = 2,758^{\circ}$   
 Dazu die Korrektur für die Abkühlung . . . . .  $0,0135^{\circ}$

Also korrigierte Temperaturerhöhung:  $2,7715^{\circ}$ <sup>1</sup>

3. Noch besser ist eine von ROTH angegebene, aber nur für wissenschaftliche Zwecke benötigte, rechnerische Ermittlung der Korrektur, die auf der Berechnung der sog. spezifischen Gangänderung beruht.

Nach dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz ist

$$dT/dt = k \cdot (T_{\infty} - T).$$

$dT/dt$  ist die Änderung der Temperatur  $T$  in der kleinen Zeit  $dt$  oder der sog. „Gang“,  $T_{\infty}$  die Konvergenztemperatur,  $k$  eine für die betreffende Apparatur charakteristische Konstante, die „spezifische Gangänderung“.

Bezeichnet man mit  $v_1$  den Gang der Vorperiode, mit  $v_2$  den der Nachperiode, mit  $v_3$  den für jede beliebige Temperatur  $T_m$ , so ist nach der Gleichung von NEWTON:

$$v_1 = k \cdot (T_{\infty} - T_1) \quad (1)$$

$$v_2 = k \cdot (T_{\infty} - T_2) \quad (2)$$

Aus der Differenz beider Gleichungen erhält man:

$$v_1 - v_2 = k \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{oder} \quad k = \frac{v_1 - v_2}{T_2 - T_1}.$$

Es läßt sich also  $k$  ohne Kenntnis der Konvergenztemperatur  $T_{\infty}$  berechnen.  $v_3$  ist dann:

$$v_3 = v_1 - k \cdot (T_m - T_1).$$

Die Berechnung des Ganges erfolgt, wenn er nicht regelmäßig ist, folgendermaßen: Es seien  $n$  Ablesungen in der Vorperiode gemacht worden:  $\mu_1$  bis  $\mu_n$ . Man nimmt die Differenz

<sup>1</sup> Für technische Zwecke genügt nach H. LANGBEIN zur Berechnung der Korrektur auch folgende Abkürzung der Formel:

$$\sum \Delta t = n v' + \frac{v + v'}{2},$$

worin  $v$  und  $v'$  dieselbe Bedeutung wie in obiger Formel besitzen und die Temperaturzunahme mit negativem Vorzeichen, die Abnahme mit positivem Vorzeichen eingeführt wird, also  $v = -0,0016$ ,  $v' = +0,0042$  ist, während  $n$  die Anzahl der Minuten der Verbrennung im Hauptversuche, also hier = 3, bedeutet. Unter Anwendung dieser Formel wird:

$$\sum \Delta t = 3 \times 0,0042 + \left( \frac{-0,0016 + 0,0042}{2} \right),$$

$$\sum \Delta t = 0,0126 + 0,0013 = 0,0139^{\circ} \text{ (statt } 0,0135^{\circ} \text{ wie oben).}$$

$(\mu_n - \mu_1)$ , die den Gang  $(n - 1)$  mal enthält, dann  $(\mu_{n-1} - \mu_2)$ , die ihn  $(n - 3)$  mal enthält usw. Der ersten Differenz ist das größte Gewicht beizumessen. Man erhält mithin für den Gang:

$$\frac{(\mu_n - \mu_1) \cdot (n - 1) + (\mu_{n-1} - \mu_2) \cdot (n - 3) + (\mu_{n-2} - \mu_3) \cdot (n - 5) + \dots}{(n - 1)^2 + (n - 3)^2 + (n - 5)^2 + \dots}$$

oder 
$$\frac{1 \cdot 2 \cdot 3 [(\mu_n - \mu_1) \cdot (n - 1) + (\mu_{n-1} - \mu_2) \cdot (n - 3) + (\mu_{n-3} - \mu_3) \cdot (n - 5) + \dots]}{n \cdot (n + 1) \cdot (n - 1)}$$

Hat man 8 Ablesungen gemacht, so ist

$$\frac{n \cdot (n + 1) \cdot (n - 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 7^2 + 5^2 + 3^2 + 1^2 = 84,$$

bei 7 Ablesungen ist der Bruch:  $6^2 + 4^2 + 2^2 = 56$ ,

bei 6 Ablesungen:  $5^2 + 3^2 + 1^2 = 35$ ,

bei 5 Ablesungen:  $4^2 + 2^2 = 20$ ,

bei 4 Ablesungen:  $3^2 + 1^2 = 10$ .

Die einzelnen Temperaturen der Vorperiode werden nun folgendermaßen behandelt:  $\mu_1 + 0 \cdot$  Gang;  $\mu_2 + 1 \cdot$  Gang;  $\mu_3 + 2 \cdot$  Gang;  $\mu_4 + 3 \cdot$  Gang...  $\mu_n + (n - 1) \cdot$  Gang.

Diese Temperatur wird als die wahre Endtemperatur  $\tau_1$  der Vorperiode angesehen. Sie ist gleichzeitig Anfangstemperatur der Hauptperiode. Dasselbe geschieht bei der Nachperiode, nur daß hier die Anfangstemperatur der Nachperiode (= der Endtemperatur der Hauptperiode) ermittelt wird. Die so gefundenen Temperaturen sind noch mit den Kaliberfehlern des Thermometers zu korrigieren.

Ein Beispiel<sup>1</sup> möge diese Rechnung erläutern:

Abgelesene	Vorperiode	Hauptperiode	Nachperiode
	1,6315 <sup>0</sup>	2,30 <sup>0</sup>	4,0655 <sup>0</sup> = $T_2$
	45	3,88	50
	70	4,045	40
	95	625	30
	420	65	25
	50	4,0665	15
	1,6475 = $T_1$		605
			4,0595

$$\frac{(1,6475 - 1,6315) \times 6 + (1,6450 - 1,6345) \times 4 + (1,6420 - 1,6370) \times 2}{56} = \frac{0,0160 \times 6 + 0,0105 \times 4 + 0,0050 \times 2}{56} = \frac{0,0960 + 0,0420 + 0,0100}{56} = \frac{0,1480}{56} = + 0,0026_4^0 = \text{Gang der Vorperiode.}$$

Für den Gang der Nachperiode errechnet sich nach demselben Schema  $- 0,0008_6^0$ . Man berechnet nun  $T_1$  und  $T_2$  mit Hilfe der Gänge aus allen Temperaturen der betreffenden Periode:

Vorperiode	Nachperiode
1,6475 + 0 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0655 + 0 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0655 <sup>0</sup>
1,6450 + 1 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0650 + 1 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0660 <sup>0</sup>
1,6420 + 2 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0640 + 2 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0655 <sup>0</sup>
1,6395 + 3 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0630 + 3 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0655 <sup>0</sup>
1,6370 + 4 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6485 <sup>0</sup>	4,0625 + 4 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0660 <sup>0</sup>
1,6345 + 5 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0615 + 5 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0660 <sup>0</sup>
1,6315 + 6 × 0,0026 <sub>4</sub> = 1,6475 <sup>0</sup>	4,0605 + 6 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0655 <sup>0</sup>
	4,0595 + 7 × 0,0008 <sub>6</sub> = 4,0655 <sup>0</sup>

Das Mittel aus den Werten der Vorperiode ist 1,6475<sup>0</sup>, die Ablesung war also richtig; für die Nachperiode gilt  $T_2 = 4,0655^0$ , auch hier war die Ablesung korrekt.

Die Gangänderung ist:  $0,0026_4 - (-0,0008_6) = 0,0035_0^0$ . Die Temperaturänderung beträgt:  $4,0655 - 1,6475 = 2,4180^0$ , die spezifische Gangänderung  $k$  ist also  $\frac{0,0035}{2,4180} = 0,0014_5^0$ .

<sup>1</sup> „Bestimmung der Verbrennungswärme und ergänzende thermochemische Messung“ von W. A. РОТН, Braunschweig. Entnommen dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgeg. von E. ABDERHALDEN. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg.

Die Behandlung der Hauptperiode geht folgendermaßen vor sich:

	Mittlere Temperatur $T_m$	Änderung gegen $T_1 (= 1,6475^0)$	Gangänderung $= k \cdot (T_m - T_1)$
1. Intervall	1,97 <sup>0</sup>	0,32 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 0,32 = 0,0004_7^0$
2. „	3,09 <sup>0</sup>	1,44 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 1,44 = 0,0020_9^0$
3. „	3,96 <sup>0</sup>	2,31 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 2,31 = 0,0033_6^0$
4. „	4,05 <sup>0</sup>	2,40 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 2,40 = 0,0034_0^0$
5. „	4,06 <sup>0</sup>	2,41 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 2,41 = 0,0035_0^0$
6. „	4,07 <sup>0</sup>	2,42 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 2,42 = 0,0035_2^0$
7. „	4,07 <sup>0</sup>	2,42 <sup>0</sup>	$0,0014_5 \times 2,42 = 0,0035_2^0$

Bleibt ein Gang von

+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0004 <sub>7</sub>	= + 0,0021 <sub>7</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0020 <sub>9</sub>	= + 0,0005 <sub>5</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0033 <sub>6</sub>	= — 0,0007 <sub>2</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0034 <sub>9</sub>	= — 0,0008 <sub>5</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0035 <sub>0</sub>	= — 0,0008 <sub>6</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0035 <sub>2</sub>	= — 0,0008 <sub>8</sub> <sup>0</sup>
+ 0,0026 <sub>4</sub>	— 0,0035 <sub>2</sub>	= — 0,0008 <sub>8</sub> <sup>0</sup>
Summen	+ 0,0027 <sub>2</sub> <sup>0</sup>	— 0,0041 <sub>9</sub> <sup>0</sup>
Differenz	— 0,0014 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	
abgerundet	— 0,0015 <sup>0</sup>	

Zu der unkorrigierten Temperatur von 2,4180<sup>0</sup> ist also 0,0015<sup>0</sup> zu addieren, da mehr Wärme abgegeben als aufgenommen worden ist. Die korrigierte Temperaturerhöhung ist also 2,4195<sup>0</sup>; das Thermometer war an beiden Stellen ohne Kaliberfehler, so daß weiter keine Korrekturen anzubringen sind. Unter Verwendung eines Rechenschiebers läßt sich diese so kompliziert aussehende Rechnung in einfacher Weise sehr schnell ausführen.

Für die Korrekturen sei im folgenden noch kurz ein Beispiel an Hand der Bestimmung der Verbrennungswärme von Vaseline gegeben.

Der Wasserwert der Bombe betrug 2719,5 ± 0,7 (Wasserfüllung 2300 g). Eingewogen: 0,47175 g Vaseline.

Korrekturen: 3,35 mg Zündfaden (Baumwolle) × 3,9	. . . . . = 13,1 cal
5,75 Amp., 2,2 V., 1,9'' : 4,184	. . . . . = 5,8 „
9,1 ccm Natriumcarbonatlösung	. . . . . = 9,1 „
	<hr/>
Summe der Korrekturen:	28,0 cal
Im Schälchen 0,45 mg Ruß	
0,45 × 8,06 = 3,6 cal; abzuziehen	. . . . . — 3,6 cal
	<hr/>
Gesamtkorrektion:	24,4 cal

Die korrigierte Temperaturerhöhung war: 1,9180<sup>0</sup>.

Entwickelte Calorien: 2719,5 × 1,9180 = . . . . . 5216,0 cal

Davon ab für Zündung usw. . . . . — 24,4 „

---

Bleibt für die Substanz: 5191,6 cal

Für 1 g Vaseline also: 5191,6 : 0,47175 = 11005 cal/g.

## Anhang.

### Mikroapparaturen und andere Verbrennungsapparate.

Eine von W. A. ROTH angegebene Mikroverbrennungsbombe<sup>1</sup> eignet sich für die Bestimmung der Verbrennungswärme geringer Substanzmengen ( $1/5$  der für die Makrobombe verwandten Menge). Die Bombe ist eine verkleinerte Ausführung der üblichen Bombe; der Bombeninhalte beträgt nur 21,5 ccm gegenüber rund 300 ccm der Makrobombe. Der Wasserwert beträgt etwa 600 g. Das Calorimeter ist eigens dafür konstruiert, der Rührer ist ein sehr schnell rotierender Flügelrührer; alle Teile passen in vorgeschriebenen Vertiefungen und Zapfen

<sup>1</sup> W. A. ROTH: Zeitschr. Elektrochemie 1924, 30, 417, 607; 1925, 31, 461; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, 60, 643.

ineinander. Die Apparatur hat sich sehr gut bewährt. Die Behandlung ist die gleiche wie bei der gewöhnlichen Bombe.

CH. FÉRY<sup>1</sup> mißt nicht die Erwärmung des Wassers durch ein Quecksilberthermometer, sondern die der Bombe direkt durch ein Thermoelement. Zu diesem Zwecke ist die Bombe von zwei breiten Konstantanringen umgeben, die sich der äußeren Bombenwand so anschmiegen, daß sie mit der Bombe und einem außen angelegten Metallmantel ein Thermoelement bilden. Die Methode hat sich aber, der stärkeren Abhängigkeit von der Wärmestrahlung aus der Umgebung wegen, nicht eingebürgert, trotzdem für eine Verbrennung nur die Hälfte der Zeit benötigt wird.

Gleichfalls auf Nichtverwendung eines Thermometers und eines Rührers beruht das Verfahren von H. v. WARTENBERG und W. HUSEN<sup>2</sup> (Abb. 8), die eine Verbrennungsbombe *a* mit einem Toluolmantel *b* umgeben, an den eine lange, in 0,02 ccm eingeteilte Bürette *c* angeschlossen ist. Statt des Temperaturganges wird die Verschiebung der Toluolsäule gemessen. *d* ist der Sauerstoffeinlaß und *e* ein Handgriff. Die Auswertung der abgelesenen Vor-, Haupt- und Nachperiode erfolgt graphisch. Das v. WARTENBERG-HUSEN'sche Modell arbeitet mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{2}$ —1% und benötigt eine gepulverte Substanzmenge von 0,05—0,1 g.

Für recht genaue Messungen wird auch das BUNSENSCHE Eiscalorimeter mit Vorteil verwandt<sup>3</sup>. Die Herstellung ist aber schwierig. Gemessen wird die Verschiebung des Quecksilbermeniscus in einer genau kalibrierten Capillare, bedingt durch die Volumenabnahme des schmelzenden Eises.

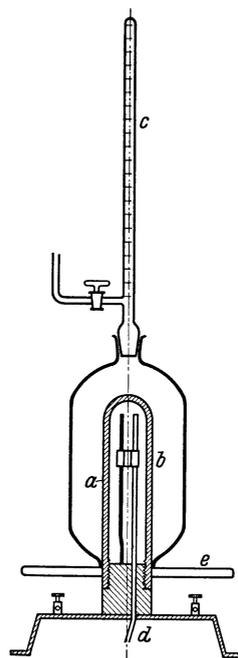


Abb. 8. Apparat für Verbrennungen nach v. WARTENBERG-HUSEN.

<sup>1</sup> CH. FÉRY: Compt. rend. Paris 1912, 154, 691; C. 1912, I, 1416; vgl. auch C. 1927, II, 1373.

<sup>2</sup> H. v. WARTENBERG u. W. HUSEN: Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 184.

<sup>3</sup> M. PADOA u. B. FORESTI: Gazz. chim. ital. 1924, 53, 493; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1925, 58, 1339.

# Bathmometrie

## (Stufenmessung; $p_H$ -Messung).

Von

Professor DR. A. THIEL-Marburg.

Mit 43 Abbildungen.

### I. Definitionen.

Die Bathmometrie<sup>1</sup> befaßt sich mit der Bestimmung der Säurestufen, d. h. der negativ gezählten BRIGGSschen Logarithmen der Wasserstoffionenaktivität, vornehmlich in wäßrigen Lösungen. Das Symbol für die Stufe (Säurestufe) einer Lösung ist  $p_H$ , so daß also die Beziehung gilt:

$$p_H = -\log a_{H^+},$$

wenn  $a_{H^+}$  die Wasserstoffionenaktivität bedeutet, oder

$$a_{H^+} = 10^{-p_H} = \text{Num}(-p_H)^2.$$

Die Aktivität der Ionen ist ein Begriff, den die neuere Theorie der Elektrolyte, insbesondere der starken Elektrolyte, geschaffen hat.

Diese Theorie lehrt, daß in die Gleichungen für die Konstanten chemischer Gleichgewichte, sofern Ionen an den Gleichgewichten beteiligt sind, nicht die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer einzusetzen sind, wie es das Massenwirkungsgesetz nach der älteren Vorstellung verlangte, sondern die Aktivitäten, die man aus den Konzentrationen durch Multiplikation mit einem Zahlenfaktor, dem „Aktivitätskoeffizienten“, erhält. Dieser Faktor trägt der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen infolge ihrer elektrischen Kraftfelder Rechnung und bildet einen Ersatz für die nach der älteren Theorie in allen endlich verdünnten Lösungen auch bei den starken Elektrolyten angenommene unvollständige Ionenspaltung, die nach der neueren Theorie in Wirklichkeit nicht existiert, sondern nur durch die gegenseitigen Störungseffekte der durch vollkommene Dissoziation der starken Elektrolyte entstandenen Ionen vorgetäuscht wird.

Die Einführung des Begriffes der Aktivität hat eine Reihe beachtenswerter Erfolge erzielt, insbesondere die früher unerklärliche Verschiebung von

<sup>1</sup> Über die Nomenklatur siehe das Kapitel „Indikatorenkunde“ dieses Handbuches (S. 174). — Ausführlichere Literatur (mit zahlreichen Zitaten): L. MICHAELIS: Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1922. — W. M. CLARK: The determination of hydrogen ions, 3. Aufl. Baltimore 1928. — E. MISLOWITZER: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin: Julius Springer 1928. — I. M. KOLTHOFF: Die colorimetrische und potentiometrische  $p_H$ -Bestimmung (übersetzt von O. SCHMITT). Berlin: Julius Springer 1932. — J. GRANT: The measurement of hydrogen ion concentration. London 1930. — H. T. S. BRITTON: Hydrogen ions. London 1932.

<sup>2</sup> Ein Zahlenbeispiel:

$$a_{H^+} = 3,5 \cdot 10^{-5}; p_H = -\log 3,5 \cdot 10^{-5} = -(0,54 - 5) = -(-4,46) = +4,46.$$

$$p_H = 7,48; a_{H^+} = \text{Num}(-7,48) = \text{Num}(0,52 - 8) = 3,3 \cdot 10^{-8}.$$

Dissoziationsgleichgewichten durch Zusatz starker Elektrolyte, wie man sie erhält, wenn man die Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Konzentrationen darstellt, in befriedigender Weise aufgeklärt: wenn man statt der Konzentrationen die Aktivitäten einführt, verschwinden jene Veränderungen der Gleichgewichtskonstanten, und letztere erweisen sich als wirklich konstant, d. h. als unbeeinflussbar durch die Gegenwart fremder Elektrolyte.

Zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten und damit der Aktivitäten gibt es verschiedene Wege, die zum Teil auf den Beziehungen zu anderweitigen Einflüssen der Ionenladungen (bei der Ionenwanderung und bei dem osmotischen Verhalten der Elektrolyte zutage tretend) beruhen.

Der unmittelbarste Weg führt über die Potentialmessung und geht von der Überlegung aus, daß auch bei der Potentialbildung an Elektroden, wie bei jeder anderen Gleichgewichtseinstellung, sich nicht die Konzentration sondern die Aktivität der beteiligten Ionen auswirkt. Was man also auf elektromotorischem Wege tatsächlich mißt, ist nicht im Sinne der älteren Theorie die Ionenkonzentration in der Grenzschicht der Elektrode, sondern die Ionenaktivität.

Somit ist denn auch das Potential einer Wasserstoffelektrode außer durch die Lösungstension des Wasserstoffs ( $P_{H_2}$ ) bedingt durch die Aktivität der Wasserstoffionen ( $a_{H^+}$ ), und man hat die NERNSTSCHE Formel für Potentiale und elektromotorische Kräfte nunmehr so zu schreiben, daß  $a_{H^+}$  anstelle von  $[H^+]$  erscheint, also:

$$\pi_H = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}}$$

und

$$E_H = \pi_H - \pi'_H = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}}{a'_{H^+}} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a'_{H^+}}{a_{H^+}},$$

wenn es sich um die elektromotorische Kraft einer Wasserstoffionen-Konzentrationskette (folgerichtig müßte man eigentlich von „Aktivitätsketten“ sprechen) handelt.

Es sei schon hier kurz erwähnt, daß alle Meßverfahren der Praxis letzten Endes auf die potentiometrische Methode der Aktivitätsmessung zurückgehen. Jedoch müssen gewisse Normal- oder Bezugswerte als Meß- und Rechengrundlagen auf anderem Wege beschafft werden, da ja die Messung elektromotorischer Kräfte, wie die obige Formel zeigt, nur das Verhältnis von Aktivitäten, niemals aber einzelne Aktivitätswerte, liefert. Nur wenn eine Lösung von bereits bekannter Aktivität als Vergleichslösung vorhanden ist, kann man mit ihrer Hilfe die Aktivität anderer Lösungen potentiometrisch bestimmen.

## II. Bedeutung der Wasserstoffionenaktivität.

Man muß sich von der älteren Auffassung freimachen, daß die Wirkung der Wasserstoffionen, die in zahlreichen Phänomenen zutage tritt, durch die Konzentration dieser Ionenart quantitativ geregelt wird. Was die Wirkung der Wasserstoffionen bald stärker bald schwächer in Erscheinung treten läßt, ist in Wirklichkeit ihre größere oder kleinere Aktivität. Man kann also die alten, wohlbegründeten Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtslagen und Reaktionsabläufen einerseits und der Gegenwart von Wasserstoffionen andererseits ruhig weiter in Geltung lassen, wenn man sich nur darüber klar ist, daß nicht  $[H^+]$  sondern  $a_{H^+}$  die für quantitative Effekte verantwortliche Größe ist. Und wenn man früher (irrigerweise) die Potentiale von Wasserstoffelektroden als Maß für den Wert von  $[H^+]$  ansah, so braucht man

nunmehr nur den richtigen Zusammenhang zwischen  $\pi_{\text{H}}$  und  $a_{\text{H}^+}$  einzuführen, um die unveränderte Bedeutung der Potentialmessung für die Erforschung der oben genannten Zusammenhänge einzusehen.

Was sich durch die Einführung der neuen Theorie geändert hat, das ist die Auswertung der neuen Potentialmessungen. Es unterbleibt heute die Umrechnung auf Wasserstoffionenkonzentrationen, die ja nebensächliche Größen geworden sind, und die Stufe ( $p_{\text{H}}$ ) einer Lösung erhält wegen ihrer einfachen Zahlenbeziehung zum Potential (s. weiter unten) eine unmittelbare Bedeutung. Man rechnet und denkt gar nicht mehr in Konzentrationen (nach der alten Auffassung) oder in Aktivitäten (nach der neuen Auffassung), sondern nur noch in Stufen und trägt damit dem Umstande Rechnung, daß die Potentialmessung diejenige Methode ist, bei der sich die Aktivität der Wasserstoffionen unmittelbar, und zwar in logarithmischem Verhältnis — also eben nach Stufen — auswirkt.

Es ist hier nicht der Ort, die Bedeutung der Wasserstoffionen für zahlreiche Vorgänge, die dem Stoffkreise dieses Handbuches angehören, eingehend zu erörtern. Doch möge in aller Kürze daran erinnert werden, daß kaum eine wichtige biologische Reaktion unempfindlich gegen Veränderungen der Säurestufe ist. Von diesem Gesichtspunkte aus gewinnt die Hartnäckigkeit, mit welcher der Organismus die acidimetrische Reaktion (Stufe) die Körperflüssigkeiten regelt und konstant erhält, besonderes Interesse, ebenso wie die Störungen, denen diese Stufenwerte unter pathologischen Verhältnissen unterliegen. So wird denn auf dieser Grundlage die Bathmometrie zu einer der wichtigsten biologischen und medizinischen Meßmethoden. Sie gewinnt noch an Bedeutung durch die Erkenntnis, daß auch das Wachstum, das Gedeihen und die Vermehrung der Bakterien und anderer Lebewesen an gewisse Grenzen der Säurestufe gebunden ist. Die Beziehungen dieser Erscheinungen zu vielen Fragen der Lebensmittelchemie liegen auf der Hand.

### III. Gebräuchliche Meßverfahren.

Wie oben bereits kurz angedeutet, ergibt sich aus der Beeinflussung der verschiedensten chemischen Gleichgewichte und zahlreicher Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Gegenwart von Wasserstoffionen die Möglichkeit, auf mannigfachen Wegen Aktivitätsmessungen auszuführen. Jedoch haben die meisten dieser Methoden wegen einer gewissen Umständlichkeit, die ihnen anhaftet, keine praktische Bedeutung als Laboratoriumsmethode. Eine Ausnahme bildet die Beeinflussung der Farbgleichgewichte der als Indikatoren bekannten Farbstoffe durch Wasserstoffionen, welche die Grundlage der Indikatorenmethode in ihren verschiedenen Ausführungsformen abgibt. Da diese Methode aber eine Art von Eichung auf potentiometrischem Wege voraussetzt, wie weiter unten ausgeführt werden wird, soll sie erst an zweiter Stelle besprochen werden, während die potentiometrische Methode didaktisch an die erste Stelle gehört.

#### A. Elektrische (potentiometrische) Methode.

##### 1. Meßanordnung.

###### a) Allgemeines.

Die allgemeine Grundlage der Aktivitätsmessung auf elektrischem Wege besteht in der Messung von elektromotorischen Kräften, die einerseits durch das Potential der Versuchselektrode und andererseits durch dasjenige einer Vergleichselektrode bedingt sind. An der Versuchselektrode entsteht das

Potential unter maßgebender Mitwirkung der (zu ermittelnden) Wasserstoffionenaktivität der Versuchslösung, während die Vergleichselektrode ihr Potential einem beliebigen, genau definierten elektrochemischen Vorgange verdanken kann. Man kann als Vergleichselektrode allerdings ebenfalls eine Elektrode nach Art der Versuchselektrode verwenden, muß dann aber natürlich die maßgebende Aktivität der Wasserstoffionen an dieser Elektrode kennen. Andererseits sind vielfach auch andere Elektroden (Normalelektroden) als Vergleichselektroden in Gebrauch, bei deren Potentialbildung die Wasserstoffionen nicht mitwirken; dann muß die elektromotorische Kraft zwischen der gewählten Normalelektrode und einer Elektrode nach Art der Versuchselektrode, jedoch bei bestimmtem Wert von  $a_{H^+}$  an dieser, bekannt sein.

Diese Beziehungen werden weiter unten eingehender auseinandergesetzt werden. Die nächste Aufgabe der elektrischen Bathmometrie ist also die Messung einer elektromotorischen Kraft, die weitere Aufgabe deren Auswertung in Säurestufen. Von der Messung elektromotorischer Kräfte handeln die nächsten Abschnitte.

#### b) Ausschlagmethode.

Bei dieser Methode wird durch einen aus der Versuchskette (Vergleichselektrode/Versuchselektrode) entnommenen Strom die Zeigervorrichtung eines Anzeigerinstrumentes bewegt. Es ist dies das Prinzip des Voltmeters. Nur dann, wenn der elektrische Widerstand im Instrument groß ist gegen den inneren Widerstand der Versuchskette und ferner, wenn die der Kette entnommenen Ströme keine Änderung der elektromotorischen Kraft der Kette hervorbringen, d. h. beim Fehlen einer galvanischen Polarisation, ist dieses Verfahren anwendbar. Man muß also über sehr empfindliche, d. h. schon auf äußerst schwache Ströme ansprechende Meßinstrumente verfügen. Derartige Instrumente sind Galvanometer (in der Regel mit Lichtzeiger oder mit Fernrohrablesung der Ausschläge), die in der Tat bei genügender Empfindlichkeit exakte Messungen gestatten; Voraussetzung ist ihre Eichung mit zuverlässigen Spannungsnormalen. Die genannten Instrumente sind aber sehr teuer und verlangen eine sehr pflegliche Behandlung, die im Laboratorium meist nicht möglich ist. Daher scheidet die Ausschlagmethode für praktische Zwecke in der Regel aus.

#### c) Elektrostatische Methode.

Der Spannungsunterschied zwischen den beiden Elektroden der Versuchskette kann dazu dienen, einen metallischen Leiter elektrostatisch aufzuladen und die Wirkung dieser Beladung auf die Ortslage des Körpers in einem elektrostatischem Kraftfelde zu beobachten. Je nach Art und Größe der Aufladung ergeben sich verschieden starke ponderomotorische Effekte infolge der herrschenden COULOMBSchen Anziehungs- und Abstoßungskräfte.

Die zu dieser Art von Messungen dienenden Instrumente heißen (elektrostatische) Elektrometer (Fadenelektrometer, Binantenelektrometer, Quadrantenelektrometer). Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß nur äußerst kleine Elektrizitätsmengen zu der erwähnten Aufladung in Anspruch genommen werden, d. h. es arbeitet in fast idealer Weise stromlos, was bei sehr kleinen, leicht polarisierbaren Elektroden und bei großem inneren Widerstande der Kette von Bedeutung ist.

Leider ist die Behandlung der Elektrometer, die auf zahlreiche Störungen leicht reagieren, so diffizil, daß man auch in diesem Falle nicht von einer Laboratoriumsmethode sprechen kann. Damit erübrigt sich eine nähere Erörterung.

## d) Kompensationsmethode (POGGENDORFF).

Dieses Verfahren ist das einfachste, handlichste und bis vor kurzem das für das Laboratorium allein in Frage kommende Meßverfahren. Die Grundlagen sind in der Abb. 1 dargestellt.

$VE$  ist das zu messende Versuchselement. Seine elektromotorische Kraft ( $E_K$ ) wird dadurch ermittelt, daß man bestimmt, welche elektromotorische Gegenkraft nötig ist, um die  $E_K$  der Versuchskette gerade zu kompensieren, so daß also beim Gegeneinanderschalten der beiden elektromotorischen Kräfte in dem so gebildeten Stromkreise kein elektrischer Strom fließt.

Die kompensierende Spannung erzeugt man mit Hilfe eines von einem Akkumulator ( $A$ ) gespeisten Spannungsgefälles ( $SG$ ), das gewöhnlich aus einem

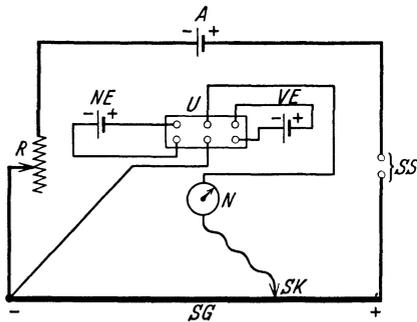


Abb. 1. Schaltungsschema zur Kompensationsmethode.

Widerstandsdraht von angemessener Länge und gleichförmigem Kaliber besteht; auf ihm läßt sich der Schleifkontakt  $SK$  kontinuierlich verschieben, so daß man jeden beliebigen Spannungswert innerhalb der an den Enden von  $SG$  liegenden  $E_K$  abgreifen kann.

Zur bequemeren Ausschaltung der Stromquelle  $A$  bei Nichtgebrauch dient der Stromschlüssel  $SS$ . Mittels eines Umschalters ( $U$ ) kann man abwechselnd das Versuchselement ( $VE$ ) und ein Normalelement ( $NE$ ) an das Spannungsgefälle anlegen und durch Verschieben des Schleif-

kontaktes diejenige  $E_K$  am Spannungsgefälle aufsuchen, bei der das Nullinstrument  $N$  Stromlosigkeit im Kompensationskreise anzeigt.

Verhalten sich die zugehörigen Drahtlängen auf dem „Brückendrahte“ wie  $l_v$  zu  $l_n$ , so stehen auch die Werte der  $E_K$  von  $VE$  und  $NE$  im gleichen Verhältnis, und es ist

$$E_v = E_n \cdot \frac{l_v}{l_n}.$$

Da nun  $E_n$ , die  $E_K$  des Normalelements  $NE$ , bekannt ist, so ist damit die  $E_K$  des Versuchselements  $VE$  ermittelt.

Wie man sieht, kommt in dieser Berechnung von  $E_v$  die an den Enden von  $SG$  liegende Spannung gar nicht vor. Ihr Wert ist ohne Bedeutung für diese Messung, die in einer einfachen Vergleichung der  $E_K$  von Versuchselement und Normalelement besteht; er muß nur so groß sein, daß  $E_v$  innerhalb der auf  $SG$  abgreifbaren  $E_K$ -Skala liegt.

Anstelle eines entweder gerade ausgespannten oder auf einer „Brückenwalze“ spiralig aufgewickelten Drahtes kann man zur Herstellung des Spannungsgefälles  $SG$  auch ein System von Widerstandssätzen (Rheostatenkästen) benutzen. Diese Anordnung zeichnet sich sogar durch große Zuverlässigkeit aus und wird daher mit Vorliebe zu Präzisionsmessungen benutzt.

Sehr bequem wird die Ablesung der gemessenen  $E_K$ , wenn man als Spannung an die Enden von  $SG$  eine ganze Zahl von Volt legt und den Draht entweder 1 m lang macht oder ihm so viele Meter Länge gibt, wie Volt Spannung an seinen Enden liegen. Dann entspricht 1 mm Drahtlänge gerade einem Millivolt Spannung, und man kann die ermittelte  $E_K$  direkt in m Volt ablesen.

Statt des Verhältnisses von mm zu m kann natürlich auch jedes andere Verhältnis von  $\frac{1}{1000}$  zu  $\frac{1}{1}$  der Gesamtlänge bei beliebiger absoluter Länge des

Drahtes treten; man muß nur die Tausendstel der Länge noch ablesen können (die Zehntausendstel pflegen geschätzt zu werden).

Zum Zwecke der Herstelling dieser einfachen Ablesungsverhältnisse macht man Draht und Skala etwas länger, als  $\frac{1000}{1000}$  entspricht, und legt zur Kompensation des  $NE$  dessen Pole an diejenigen Teilstriche der Brückenskala, die den Wert von  $E_n$  in Tausendsteln der Längeneinheit angeben. Wenn man also z. B. ein Normalelement mit einer  $EK$  von 1,0183 Volt bei  $20^0$  benutzt, so legt man den negativen Pol an das linke Ende von  $SG$  und den positiven an den Teilstrich 1018,3 der Brückenskala, die zu diesem Zwecke mindestens 1018,3 Tausendteile lang sein muß (zweckmäßig noch etwas länger). Die Kompensation wird in diesem Falle so bewirkt, daß man die am Teilstrich

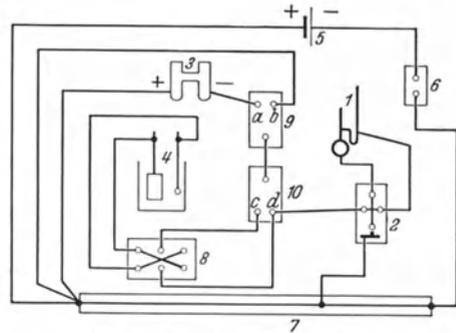


Abb. 2. Kompensationsmethode. Schaltungsschema.

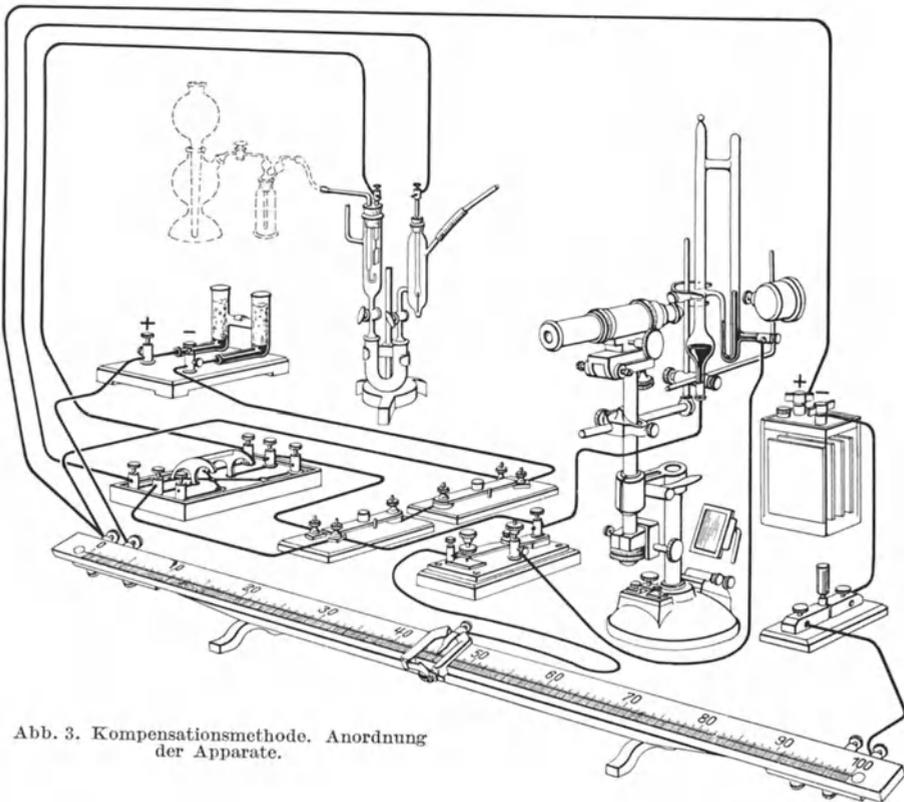


Abb. 3. Kompensationsmethode. Anordnung der Apparate.

1018,3 (gegen das linke Ende von  $SG$ ) liegende Spannung auf genau 1,0183 Volt einstellt. Das geschieht durch Verschiebung eines Schleifkontaktes, der an einem Vorschaltwiderstande  $R$  angebracht ist. Zeigt nunmehr das Meßinstrument  $N$  Stromlosigkeit an, so liegen am Teilstrich 1018,3 genau 1,0183 Volt,

am Teilstrich 1000,0 also genau 1,0000 Volt und an jedem Tausendstel der Länge von da bis zum Brückenanfang (links) 1,0000 Millivolt.

Schaltet man nunmehr (bei unveränderter Stellung des Schleifkontakts *R*) auf *VE* um und bewirkt durch Verschiebung des Schleifkontaktes *SK* wiederum Kompensation, so kann man die *EK* von *VE* unmittelbar in Millivolt auf der Brücke ablesen.

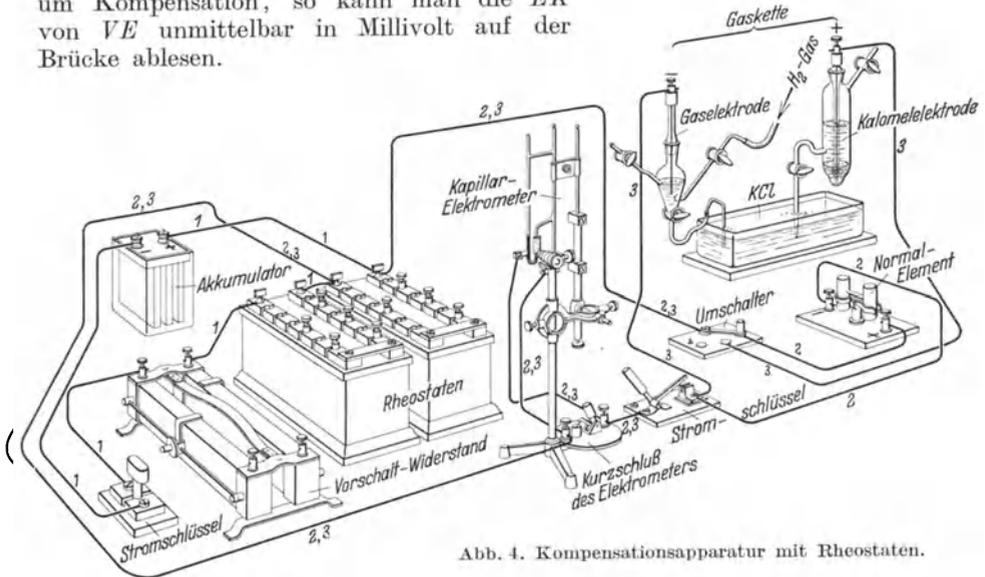


Abb. 4. Kompensationsapparatur mit Rheostaten.

Als Nullinstrumente dienen gewöhnlich kleine Zeigergalvanometer oder Capillarelektrometer.

Die Meßgenauigkeit beträgt bei den technischen Ausführungen einige (etwa 5) Zehntelmillivolt. Sie läßt sich bei Verwendung der Rheostaten-

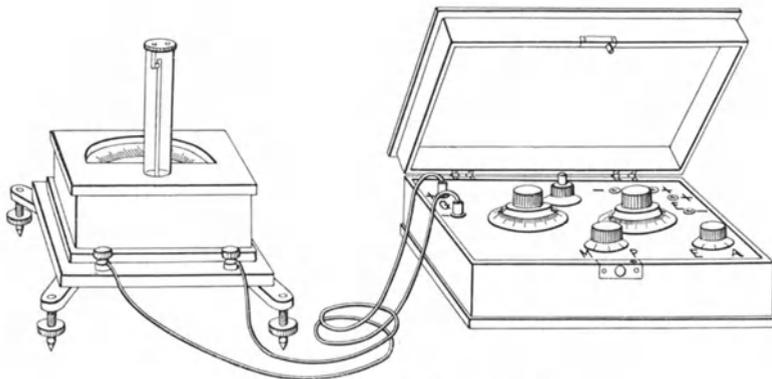


Abb. 5. Potentiometer der V.F.L.

schaltung und empfindlicher Galvanometer mindestens verzehnfachen, so daß also über 0,1 m Volt Unterschied kein Zweifel sein kann.

Jedoch ist in vielen Fällen eine so hohe Meßgenauigkeit ohne praktischen Nutzen, weil die *EK* selbst (insbesondere mit Rücksicht auf die Notwendigkeit der Eliminierung von Flüssigkeitspotentialen) nicht so genau definiert ist (s. weiter unten).

Die Kompensationschaltung ist die Grundlage der Meßanordnungen, wie sie von verschiedenen bekannten Firmen, die physiko-chemische Meßinstrumente herstellen, in den Handel gebracht werden. Die Abb. 2—11 zeigen eine Reihe derartiger Meßapparaturen, zum Teil mit zugehörigem Schalt-schema.

Abb. 2 und 3 geben eine Apparatur der Firma Franz Hugerhoff-Leipzig wieder. Abb. 2 ist die Schaltskizze, in der 5 der Stromquelle *A* in Abb. 1 entspricht. Mithin entsprechen sich in den beiden Abbildungen: 6 und *SS*, 1 + 2 und *N*, 8 + 9 + 10 und *U*, 3 und *NE*, 4 und *VE*.

Die Apparatzusammenstellung der Abb. 3 ist danach wohl unschwer zu verstehen. Links oben ist der Wasserstoffentwickler der Wasserstoffelektrode punktiert angedeutet.

In Abb. 4 ist eine Kompensationsanordnung mit Rheostaten statt des Gefälldrahtes dargestellt (Hersteller: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N 65).

Sehr bequem sind Kompensationsapparaturen, bei denen die Zubehörteile, soweit das möglich ist, fest mit einander verbunden in zweckmäßiger Schaltung

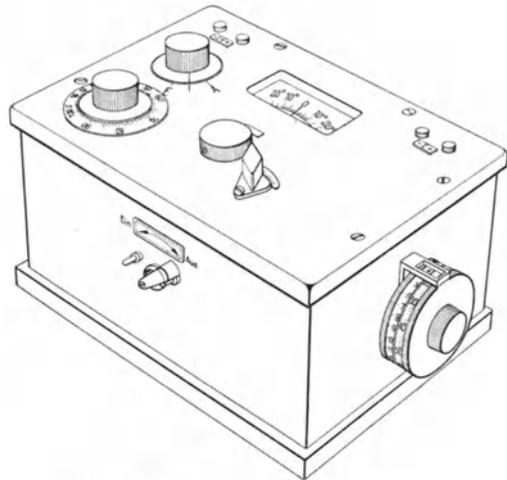


Abb. 6. Potentiometer der V.F.L.

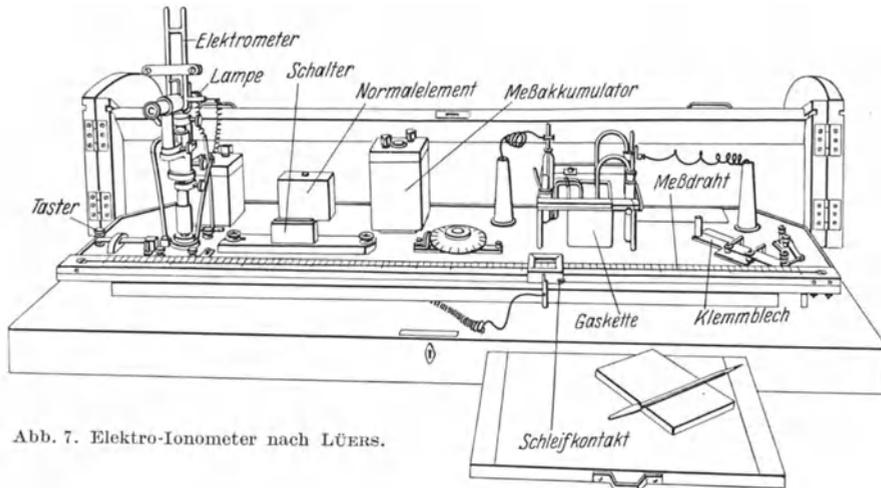


Abb. 7. Elektro-Ionometer nach LÜERS.

vereinigt sind. Hierzu gehören die in den Abb. 5—12 dargestellten Meßvorrichtungen.

Abb. 5 zeigt ein Potentiometer mit gesondert aufgestelltem Nullinstrument, Abb. 6 eine neuere Apparatur mit eingebautem Galvanometer, beide von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N 65.

Ein sehr kompensiöser Kompensationsapparat ist in der Abb. 7 dargestellt, das Elektro-Ionometer nach LÜERS der Firma F. und M. Lautenschläger in München.

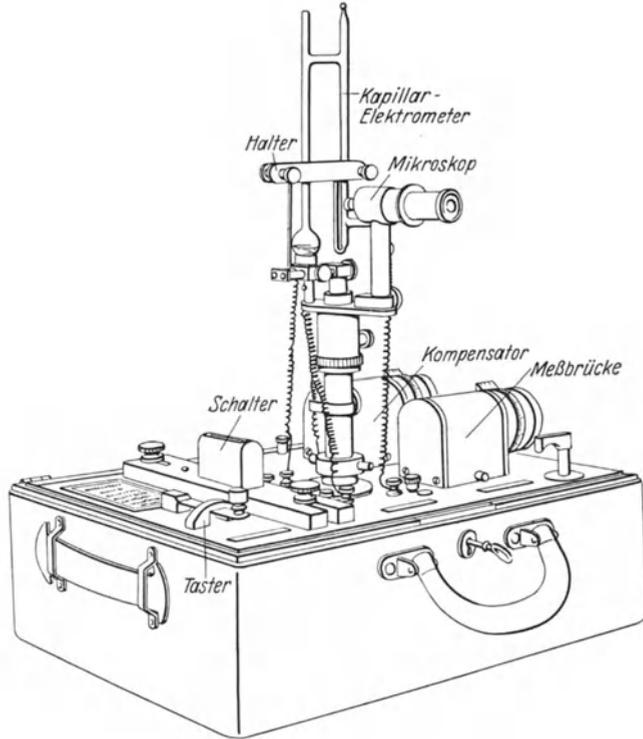


Abb. 8. Mikro-Ionometer (Lautenschläger) mit Capillar-Elektrometer.

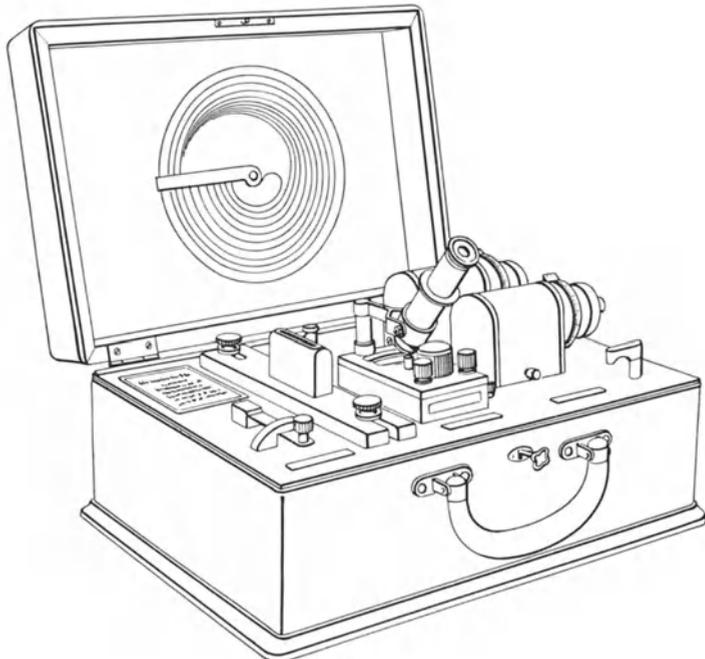


Abb. 9. Mikro-Ionometer (Lautenschläger) mit Galvanometer.

Die Apparatur ist in einen verschließbaren Kasten eingebaut, dessen Wände und Deckel (Rolljalousie-Deckel) weggeklappt bzw. weggeschoben werden können. Das Capillarelektrometer wird in Ruhe heruntergeklappt, zur Messung aufgerichtet. Seine Einschaltung und die seiner Beleuchtungsvorrichtung erfolgt mit einem einzigen Handgriff (Einrücken des Schalters), ebenso die Einschaltung von Normalelement und Meßakkumulator. An der geraden Meßbrücke können Spannungen, wie die der Gaskette, entweder in Millimetern (unter Umrechnung auf Volt mit Hilfe der Kompensationsstellung des Normalelements) oder direkt in Millivolt (mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes und Einstellung von genau 1000 Millivolt zwischen den Teilstrichen 0 und 1000) abgelesen werden.

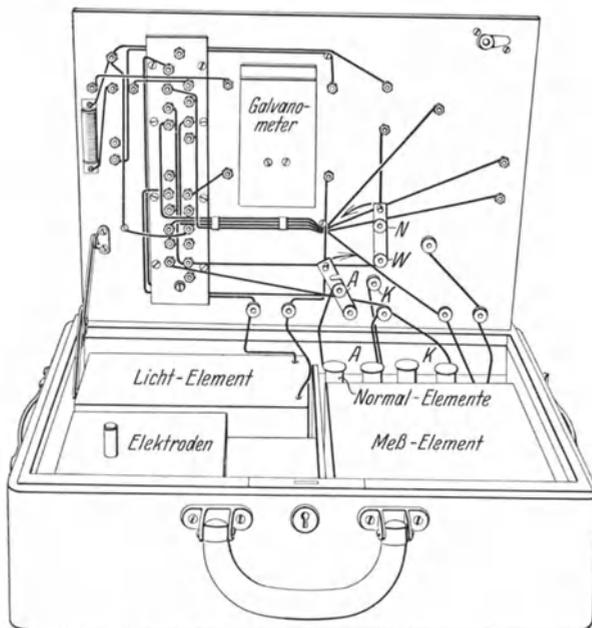


Abb. 10. Mikro-Ionometer von Lautenschläger (innere Einrichtung).

Für Transportzwecke ist das viel kürzere, leichtere und in einen Tragkoffer eingebaute Mikro-Ionometer der gleichen Firma bestimmt, das in den Abb. 8—10 zu sehen ist. Spannungsgefälle und Vorschaltwiderstand bestehen hier aus Walzen. Aus- und Einschalten der Stromkreise geschieht auch hier durch einen Schiebekontakt, der beim Schließen des Deckels selbsttätig die Ausschaltung bewirkt.

Die sehr praktische Unterbringung der im Koffer selbst (unterhalb der Meßplatte) befindlichen Teile zeigt die Abb. 10. Das Versuchselement wird neben dem Apparat aufgestellt und an seine Meßklemmen mit Kontaktschnüren angeschlossen.

Endlich zeigt die Abb. 11 eine Potentiometeranordnung von F. Hellige-Freiburg i. B., bei der die Umwandlung der gemessenen Spannungswerte in Säurestufen nicht durch Rechnung erfolgt, sondern vermittels eines Zählwerkes auf mechanischem Wege ausgeführt wird, so daß die Stufenwerte direkt ablesbar

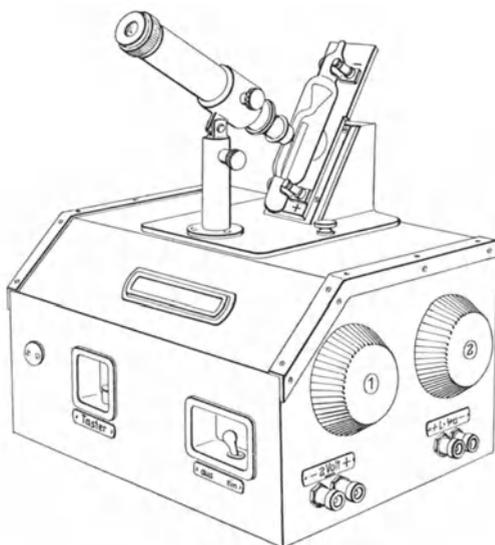


Abb. 11. Potentiometer von Hellige.

an einer Skala erscheinen. Allerdings gilt diese Umwandlung nur für eine einzige Versuchstemperatur.

Auch bei dem „Ionoskop“ von Lautenschläger lassen sich die Stufen-

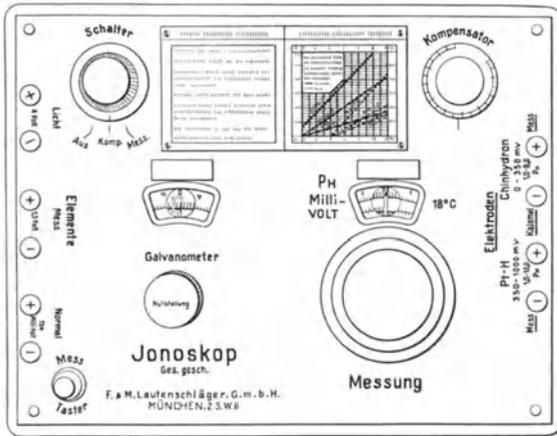


Abb. 12. Ionoskop von Lautenschläger.

werte unmittelbar an einer Skala ablesen; die Meßgenauigkeit ist etwas geringer als beim Mikro-Ionometer der gleichen Firma (einige Hundertstelstufen). Eine dem Apparate beigegebene graphische Darstellung gestattet die Berücksichtigung von Temperaturdifferenzen gegen die Eichtemperatur (18°). Abb. 12 zeigt die Frontplatte des Ionoskops.

Für alle nach dem Prinzip der Kompensation gebauten Anordnungen gemeinsam ist zu bemerken, daß das Verfahren zwar im Augenblicke der Kompensation selbst stromlos arbeitet, daß jedoch vorher, d. h. bei der Aufsuchung der kompensierenden *EK* auf dem Spannungsgefälle, schwache Ströme im Kompensationskreise fließen, die das Nullinstrument zum Ausschlagen bringen. Bei Ketten, deren *EK* sehr empfindlich gegen Entnahme oder Zuführung elektrischer Energie ist, können also in der Vorperiode der Kompensation Störungen entstehen, die unter Umständen länger anhalten und den bei Kompensation gefundenen *EK*-Wert fälschen.

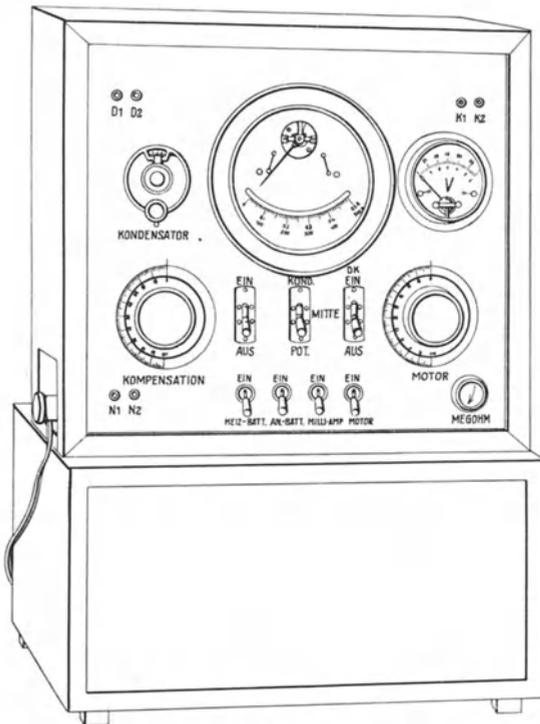


Abb. 13. Triodometer.

Von diesen Fehlerquellen sind nur solche Verfahren frei, die mit großer Annäherung rein elektrostatisch arbeiten. Hierzu gehört die im nächsten Abschnitt zu besprechende Methode.

### e) Röhrenvoltmetermethode.

Wenn man dem Gitter einer Elektronenröhre eine Spannungsdifferenz gegen die Kathode aufzwingt, erfährt der Anodenstrom der Röhre eine Veränderung,

deren Betrag ein Maß für die aufgezwungene Spannung bildet. Dieser einfache Zusammenhang ist die elementare Grundlage für die Konstruktion der Röhrenvoltmeter, deren Betriebseinzelheiten freilich mancherlei Dinge zu

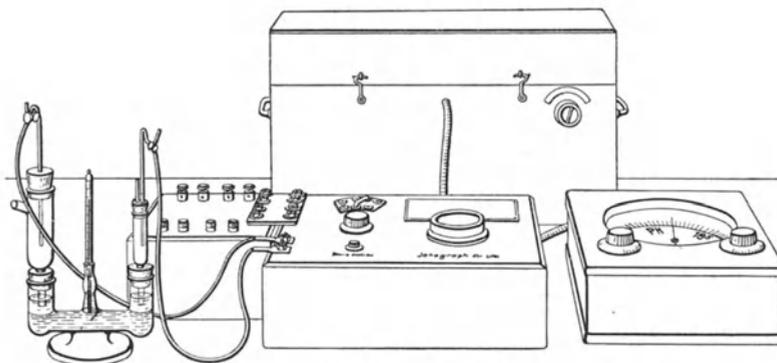


Abb. 14. Stato-Ionograph.

berücksichtigen nötigen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Es muß daher auf die darüber vorhandene Sonderliteratur verwiesen werden<sup>1</sup>.

Eine Reihe praktischer Ausführungen, zum Teil auch für Registrierungszwecke geeignet, ist angegeben worden und wird bereits fabrikmäßig hergestellt.

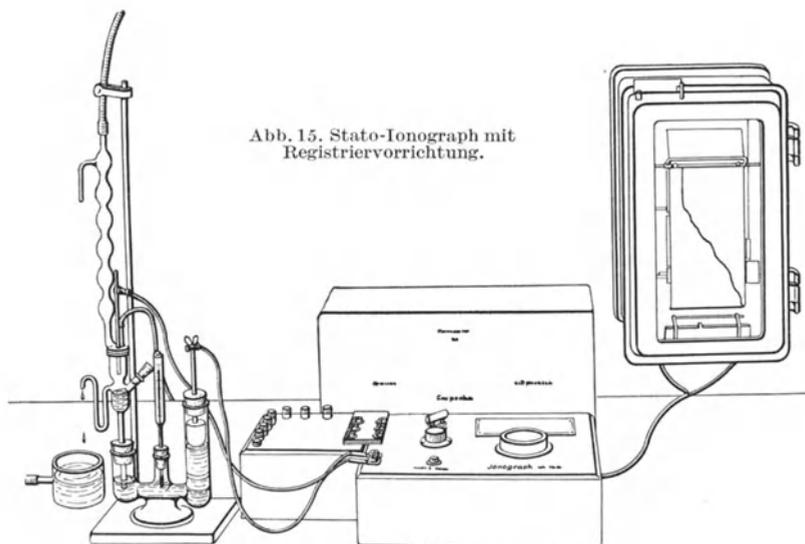


Abb. 15. Stato-Ionograph mit  
Registriervorrichtung.

Hierbei wird den Ansprüchen der Praxis auf bequeme Handhabung und auf weitgehende Ausschaltung von Störungsmöglichkeiten in recht vollkommener Weise Rechnung getragen.

Die Röhrenvoltmetermethode ist als eine praktisch rein elektrostatische Methode anzusprechen; denn die zur Aufrechterhaltung der dem Gitter auf-

<sup>1</sup> Der Beachtung empfohlen werden die kritischen Zusammenstellungen von P. WULFF u. W. KORDATZKI: Chem. Fabr. 1930, 3, 329, 342, 353 und von FR. MÜLLER: Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 698; Zeitschr. physikal. Chem. A 1931, 155, 451.

gezwungenen Spannung nötigen Elektrizitätsmengen sind so klein, daß das Verfahren auch bei Elektroden, die gegen galvanische Polarisation sehr empfindlich sind, und bei Ketten von sehr hohem inneren Widerstande anwendbar ist, und zwar natürlich nicht nur für Zwecke der Bathmometrie, sondern für Potentialmessungen allgemein (besonders auch für potentiometrische Titrationsen u. dgl.).

Von Apparaturen der genannten Art seien erwähnt das Triodometer nach EHRHARDT (Hersteller: F. Kurt Retsch-Düsseldorf), der Stato-Ionograph nach WULFF-KORDATZKI (Hersteller: F. u. M. Lautenschläger-München), das Röhrenvoltmeter nach BERL, HERBERT und WAHLIG (Hersteller: Ströhlein u. Co.-Düsseldorf) und die Universal-Apparatur nach PLÜCKER und KEILHOLZ (Hersteller: Ernst Schmidt-Remscheid).

Der äußere Aufbau des Triodometers ist aus der Abbildung 13, derjenige des Stato-Ionographen aus der Abb. 14 und — in Verbindung mit einer Registriervorrichtung — aus der Abb. 15 zu ersehen.

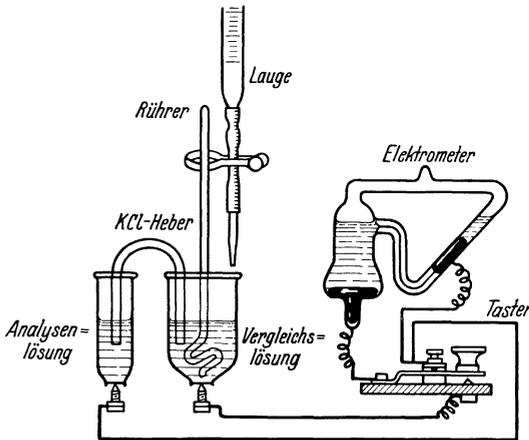


Abb. 16. Versuchsanordnung zur Titrationsmethode.

Versuchslösung, deren Stufe gemessen werden soll, die andere mit einer bestimmten Pufferlösung beschickt ist, wird unmittelbar an ein Capillarelektrometer angelegt. Die Pufferlösung muß zunächst eine von der Versuchslösung in der Richtung nach kleineren Stufenwerten abweichende Säurestufe (von bekanntem Werte) besitzen. Man fügt ihr aus einer Bürette unter Umrühren 0,5 N.-Natronlauge zu und beobachtet den Laugenverbrauch, bei dem die Pufferlösung die gleiche Stufe zeigt, wie die Versuchslösung, daran kenntlich, daß das Capillarelektrometer beim Niederdrücken des Tasters keinen Ausschlag gibt. Die verwandten Pufferlösungen sind so gewählt, daß ihre Stufenänderungen in einfachen Beziehungen zum Laugenverbrauche stehen. Es werden vier verschiedene Pufferlösungen benutzt, die zusammen das Stufengebiet zwischen etwa 3 und 10 umfassen.

Das Verfahren empfiehlt sich durch die — infolge des Wegfallens von Meßbrücke und Normalelement — sehr einfache und daher billige Apparatur. Das Capillarelektrometer ist eine sehr praktische Neukonstruktion. Die Meßgenauigkeit beträgt bei der Einzelmessung etwa 0,05 Stufeneinheiten und läßt sich durch Mittelbildung aus mehreren Einzelmessungen noch erhöhen. Sie genügt also für sehr viele praktischen Zwecke vollauf<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die Methode ist in meinem Institut durch Herrn Dr. G. WOLF eingehend geprüft worden. Die im Prospekt angegebene Unabhängigkeit des Ergebnisses von der Temperatur ist bei den beiden alkalischeren Pufferlösungen in Wirklichkeit nicht vorhanden. Es ist hierbei übersehen worden, daß die Säurestufe dieser Pufferlösungen nicht unerheblich temperaturempfindlich ist.

#### f) Titrationsmethode.

Ein Verfahren von verblüffender Einfachheit (nach G. ROEDER) liegt der von der Firma Dr. N. Gerber (Leipzig, Carolinenstr. 13) hergestellten Meßapparatur zugrunde (siehe Abb. 16). Eine Kette, bestehend aus zwei Chinhydronelektroden, von denen die eine mit der

Statt der elektromotorischen Einstellung auf Stufengleichheit kann auch eine colorimetrische Einstellung (mit Hilfe von Indicatorenfärbungen) verwandt werden. Diese Modifikation der Methode gehört also in den Abschnitt B.

## 2. Meßelektroden.

### a) Wasserstoffelektroden.

Elektroden mit Wasserstoff als elektromotorisch wirksamer Substanz (in Verbindung mit den Wasserstoffionen der Lösung) werden sowohl als Versuchs-

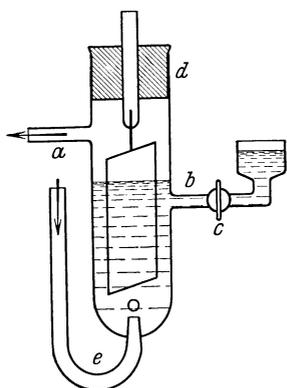


Abb. 17. Wasserstoffelektrode.

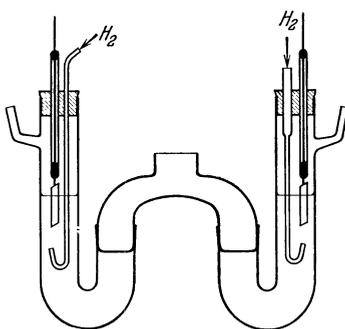


Abb. 18. Wasserstoffelektroden.

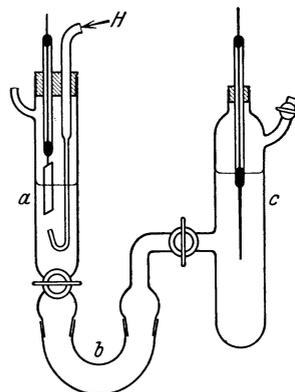


Abb. 19. Wasserstoffelektrode in Kombination.

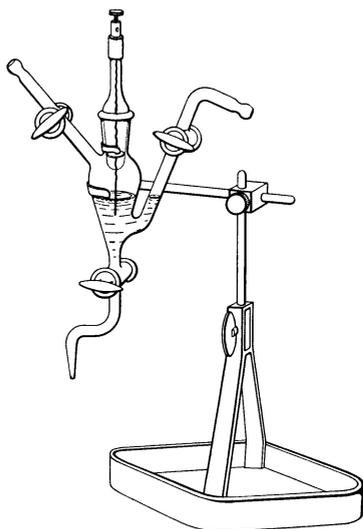


Abb. 20. Wasserstoffelektrode.

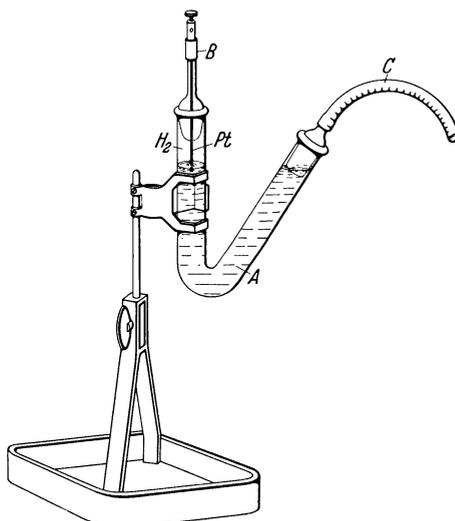


Abb. 21. Wasserstoffelektrode mit ruhendem Gas.

elektroden (in der Lösung, deren Stufe gemessen werden soll) wie auch als Vergleichselektroden (in einer Lösung bekannter Stufe) benutzt.

Sie bestehen aus Blechen oder Drähten von geeignetem Edelmetall, gewöhnlich platinierter Platin<sup>1</sup>, die in ihrem oberen Teile von Wasserstoffgas

<sup>1</sup> Die Platinierung wird im Kapitel „Elektrolytische Leitfähigkeit“ beschrieben. In schwach gepufferten Lösungen soll man namentlich dann, wenn nur kleine Flüssigkeits-

umspült werden, während der untere Teil in den flüssigen Elektrolyten eintaucht.

Die Abb. 17—24 zeigen eine Reihe gebräuchlicher Anordnungen (Nr. 17—22 nach dem Katalog von Fritz Köhler-Leipzig, Nr. 23 und 24 Elektroden der Firma F. und M. Lautenschläger-München<sup>1</sup>).

Bei den Formen der Abb. 17—20 und 22—24 wird der Elektrolyt durch Durchleiten des Gases mit Wasserstoff gesättigt. Wenn sich dieses Verfahren verbietet, wie bei Flüssigkeiten, aus denen dabei Reaktionsteilnehmer (vornehmlich Kohlendioxyd) ausgewaschen werden, wird die Sättigung durch Stehenlassen der Flüssigkeit mit einer Blase von ruhendem Wasserstoff herbeigeführt (unterstützt durch Schaukeln oder Schütteln mit der begrenzten Gasmenge); zu diesem Zwecke dient eine Elektrode, die in Abb. 21 dargestellt ist.

Abb. 22 zeigt eine Mikroelektrode, für kleine Mengen Versuchsflüssigkeit bestimmt. Hier taucht ein dünnes

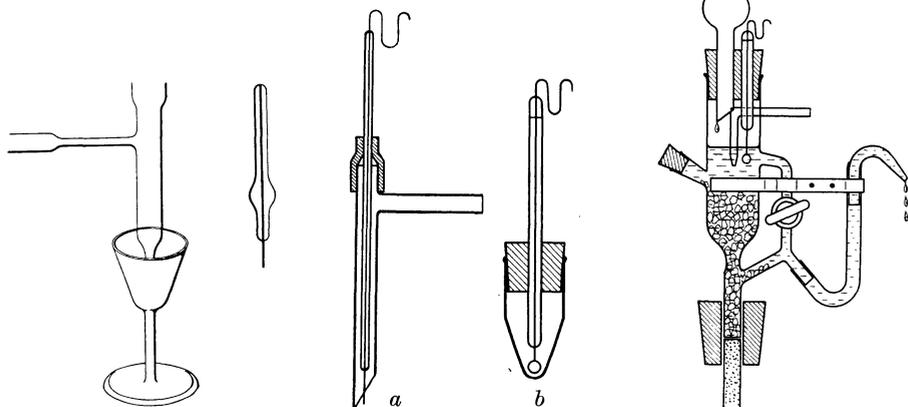


Abb. 22. Wasserstoffelektrode (Mikroelektrode).

Abb. 23. Elektrode in porösem Tiegelgefäß.

Abb. 24. Wasserstoffelektrode (Universalelektrode, auch für Chinhydrin verwendbar).

Glasrohr, durch das die Drahtelektrode geführt ist und gleichzeitig der Wasserstoff eingeleitet wird, in einen kleinen Spitzbecher mit der Versuchsflüssigkeit ein.

Abb. 23 betrifft eine Elektrodenanordnung, bei der das Elektrodenrohr (23a) in ein unteres poröses Tiegelgefäß (23b; die darinsteckende Elektrode anderer Art ist wegzudenken) eingesetzt wird. Die Tiegelwand vermittelt die elektrolytische Leitung.

Durch besonders rasche Einstellung zeichnen sich Wasserstoffelektroden aus, bei denen als Material Gold, elektrolytisch dünn mit Iridium überzogen, verwendet wird<sup>2</sup>.

Die Potentialeinstellung des Wasserstoff an Edelmetallen wird durch gewisse Fremdstoffe (Potentialgifte) gestört. Hierzu gehört z. B. Arsenwasserstoff,

mengen benutzt werden, nur schwache Platinierung oder statt dessen elektrolytische Aufrauhung der Oberfläche verwenden, um die Fälschung des Ergebnisses durch Adsorptionserscheinungen (Effekt nach KOLTHOFF-KAMEDA und WOLF, vgl. A. THIEL u. G. COCH: Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1932, 208, 397) zu vermeiden.

<sup>1</sup> Die in Abb. 24 dargestellte körnige Füllung besteht aus Kaliumchlorid.

<sup>2</sup> Näheres bei OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl. 1931, S. 563.

wie er als Verunreinigung des aus Zink und Säure dargestellten Wasserstoffs vorkommt. Der Wasserstoff muß daher durch Waschen mit Silbernitratlösung oder angesäuertes Permanganatlösung von solchen Beimengungen befreit und mit alkalischer Pyrogallollösung sauerstofffrei gemacht werden. Am besten verzichtet man ganz auf die Gewinnung des Gases auf chemischem Wege und verwendet elektrolytisch (aus Natronlauge zwischen Nickelelektroden) hergestellten Wasserstoff, der außer Sauerstoff keine Fremdgase enthalten kann. Waschen mit alkalischem Pyrogallol und Überleiten über erhitzten Palladiumasbest liefert Wasserstoff in der erforderlichen Reinheit.

Auch in den zu untersuchenden Lösungen können Potentialgifte vorhanden sein oder sich unter der reduzierenden Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Edelmetalls bilden. Hierzu gehören Eiweißstoffe. Ihre Einwirkung (und die anderer kolloider Fremdstoffe mit Giftwirkung) kann man in einfacher Weise vermeiden, wenn man die Elektrode (am besten hat sich für diesen Zweck aufgerauhtes Iridium bewährt) mit einer Hülle aus kolloidundurchlässigem Material (Ultrafilter-Membran aus Kollodium) überzieht: geschützte Elektrode<sup>1</sup>.

Zur Beschickung von Wasserstoffelektroden kann als Elektrolyt einerseits die Versuchslösung andererseits (in einem zweiten Elektrodengefäße) eine Ver-

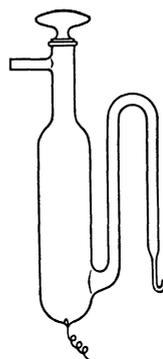


Abb. 25. Kalomelelektrode.

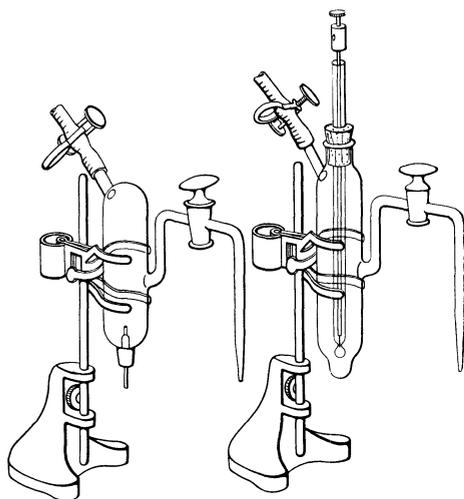


Abb. 26. Kalomelelektroden.

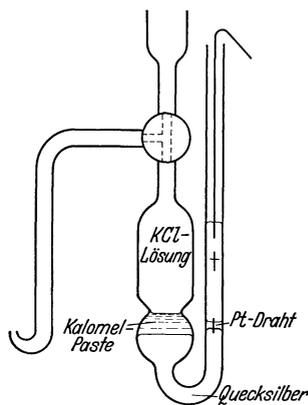


Abb. 27. Kalomelelektrode.

gleichslösung bekannter Stufe dienen. Man erhält so eine Wasserstoffionen-Aktivitätskette (Konzentrationskette nach älterer Anschauung). Ihre *EK* liefert in besonders einfacher Weise die gesuchte Säurestufe.

Ebenso brauchbar ist aber als Vergleichselektrode jede andere bewährte „Normalelektrode“. In praktischem Gebrauche sind von solchen fast ausschließlich die Kalomel-Normalelektroden, die aus Quecksilber (mit Platinableitung) unter Kalomel mit Kaliumchloridlösung bestimmter Konzentration bestehen. Die Kaliumchloridlösung ist entweder 0,1 *n* oder 1,0 *n* oder 3,5 *n* oder gesättigt.

<sup>1</sup> A. THIEL u. G. SCHULZ: Zeitschr. Elektrochem. 1930, **36**, 408.

Gebräuchliche Elektrodenformen<sup>1</sup> zeigen die Abb. 25—28 (von Fritz Köhler-Leipzig) und 29 (von F. und M. Lautenschläger-München). In der Abb. 28 ist ein besonderer „Erschütterungsschutz“ für die Kalomelpaste zu sehen (bei *b* in der Abbildung). Die in Abb. 29 dargestellte „Tiegelform“ der Elektrode gewährleistet ebenfalls Widerstandsfähigkeit gegen Bewegungs- und Erschütterungswirkungen.

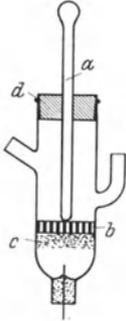


Abb. 28.  
Kalomelelektrode mit  
Erschütterungsschutz.

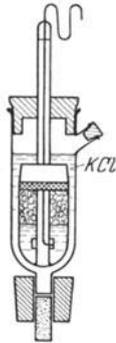


Abb. 29.  
Kalomelelektrode.

#### b) Chinhydronelektroden.

Die Herstellung und Reinigung gasförmigen Wasserstoffs für die Wasserstoffelektroden bedeutet eine praktische Komplikation, die in gewissem Umfange Zeitverluste und Unbequemlichkeiten mit sich bringt.

Demgegenüber zeichnet sich das Meßverfahren mit Hilfe von Chinhydronelektroden durch eine geradezu verblüffende Einfachheit und Schnelligkeit aus.

Chinhydronelektroden sind die Molekularverbindungen (1:1) von Chinon und Hydrochinon. Es ist ein schwärzlich-grünes Krystallpulver, das sich in Wasser ziemlich schwer löst und dabei zum Teil in die beiden Komponenten zerfällt. Die Anwesenheit eines Oxydationsmittels (Chinon) neben einem Reduktionsmittel (Hydrochinon),

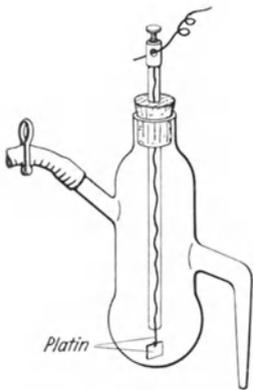


Abb. 30.  
Chinhydronelektrode.

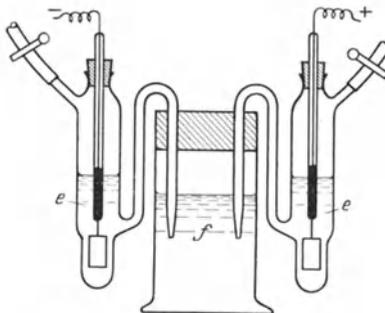


Abb. 31. Chinhydronelektroden.

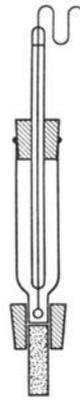


Abb. 32.  
Chinhydronelektrode.

die unter Mitwirkung von Wasserstoffionen und Elektronen in einander übergehen können, ist hierbei die Grundlage einer Potentialbildung, welche der Wirkung von außerordentlich verdünntem freiem Wasserstoff entspricht. Taucht man also in die Chinhydronelektrodenlösung eine Edelmetallelektrode (blankes Platin oder Gold), so erhält man Potentiale, die bedeutend edler sind als diejenigen, die Wasserstoff von Atmosphärendruck in derselben Lösung ergeben würde, im übrigen aber in der gleichen Weise von der Säurestufe abhängen, wie die Wasserstoffpotentiale, und zwar nach Sinn und Betrag der Potential-Änderung bei gegebener Stufenänderung.

<sup>1</sup> Näheres über die Herstellung ist zu finden in OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl. 1931, S. 570. Fertige Elektroden sind im Handel erhältlich.

Die Herstellung einer Chinhydronelektrode erfolgt sehr einfach in der Weise, daß man in die zu messende Probe der Lösung eine kleine Menge festes Chinhydrone (so daß ein Überschuß ungelöst bleibt) hineinschüttet und durch Rühren oder Schütteln Sättigung bewirkt. Eine hineingetauchte Edelmetallelektrode zeigt nach wenigen Minuten das richtige Potential.

Auch die Form der Elektroden weist gegenüber den Wasserstoffelektroden größere Einfachheit auf, wie die Abb. 30 und 31 (Fritz Köhler-Leipzig) und 32 (F. und M. Lautenschläger-München) erkennen lassen.

Für Serienmessungen sind die „Doppelchinhydronelektroden“ nach E. MISLOWITZER<sup>1</sup> sehr bequem (Abb. 33; Doppelwand-Becher).

Mit Hilfe von Chinhydrone lassen sich auch „Dauerelektroden“ herstellen, welche die laufende Verfolgung von Stufenänderungen in Versuchsflüssigkeiten gestatten (Betriebskontrolle). Die Abb. 34 zeigt die Verwendung einer Dauerelektrode (nach KORDATZKI; Hersteller: Lautenschläger) zur kontinuierlichen Stufenmessung.

Leider ist Chinhydrone in stärker alkalischen Lösungen nicht brauchbar, weil dann chemische Reaktionen eintreten, welche die normale Potentialbildung stören. Man muß sich daher auf Stufenwerte beschränken, die kleiner als 8 sind (in gut gepufferten Lösungen darf  $p_H = 9$  als Grenze gelten).

Auch größere Salzkonzentrationen sowie die Gegenwart von Eiweißstoffen bedingen Potentialverschiebungen, die bei genaueren Messungen beobachtet werden müssen<sup>2</sup>.

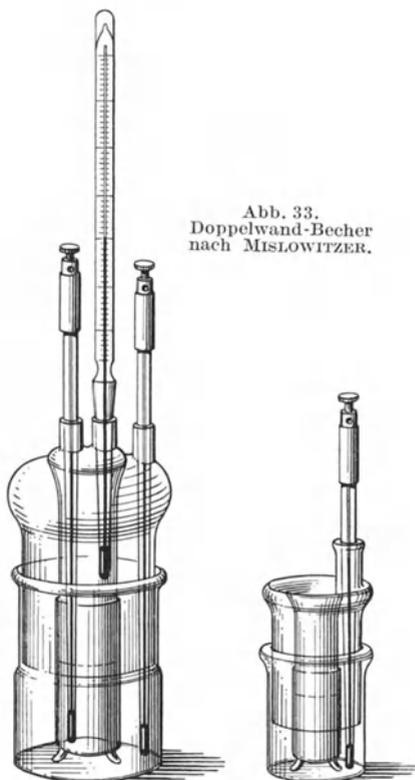
Als Vergleichselektroden dienen beim Chinhydroneverfahren entweder ebenfalls Chinhydronelektroden mit Lösungen bekannter Stufe oder Kalomelektroden.

### c) Andere Elektroden.

Es wird außer den unter a) und b) beschriebenen noch eine Anzahl anderer Elektroden in der Literatur erwähnt, deren Potentiale gleichfalls in gesetzmäßiger Weise von der Säurestufe abhängen und daher zu Stufenmessungen herangezogen werden können. Keine von diesen Elektrodenarten erreicht an Zuverlässigkeit und Definiertheit der Potentialeinstellung die Wasserstoff- und die Chinhydronelektrode. Für exakte Messungen kommen derartige Elektroden also vorläufig noch nicht in Frage.

<sup>1</sup> E. MISLOWITZER: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten, S. 224. Berlin: Julius Springer 1928.

<sup>2</sup> Näheres bei E. MISLOWITZER: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin: Julius Springer 1928.



Für manche praktischen Zwecke scheint die Antimonelektrode, insbesondere wegen der großen Einfachheit ihrer Handhabung, Nutzen zu versprechen. Es sei daher wenigstens kurz auf das sie betreffende Schrifttum hingewiesen<sup>1</sup>. Weiteres erscheint noch verfrüht.

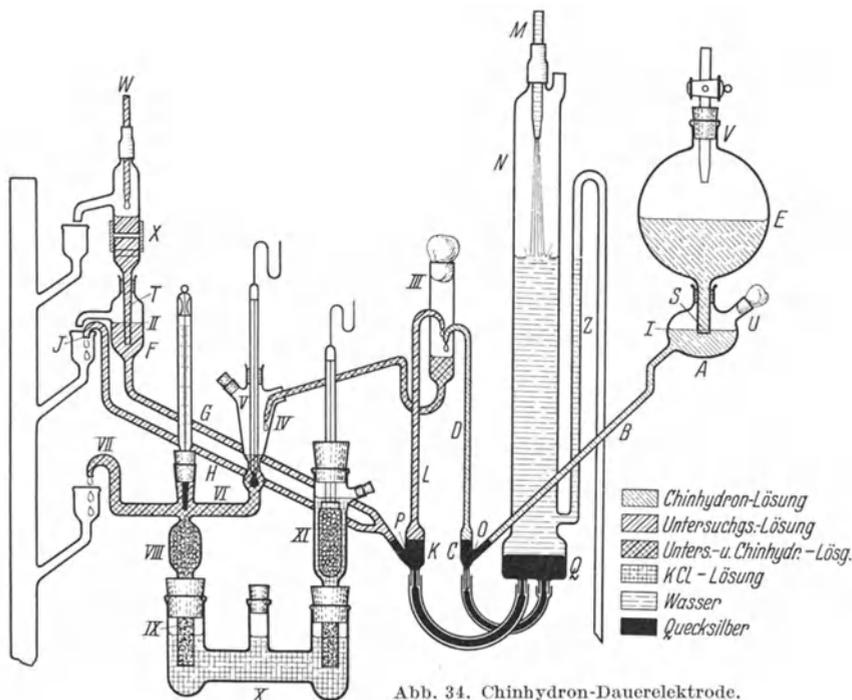


Abb. 34. Chinhydron-Dauerelektrode.

### 3. Auswertung der Messungen. Grundlagen und Vorsichtsmaßregeln.

Es wird angenommen, daß die Versuchslösung entweder mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode oder einer Chinhydronelektrode gemessen wird. Vergleichselektrode ist im ersten Falle ebenfalls eine Wasserstoffelektrode oder eine Kalomelektrode, im zweiten Falle ebenfalls eine Chinhydronelektrode oder eine Kalomelektrode. Die Möglichkeit, eine Chinhydronelektrode gegen eine Wasserstoff-Normalelektrode oder eine Wasserstoffelektrode gegen eine Chinhydron-Normalelektrode zu messen, besteht wohl theoretisch, wird aber praktisch kaum jemals ausgenutzt werden, so daß es sich erübrigt, darauf einzugehen.

Die Meßgrundlagen<sup>2</sup> sind folgende:

a) Eine Wasserstoffelektrode (bei gewöhnlichem Druck) in der Säurestufe 2,04<sup>3</sup> ist bei 20° gegen eine Chinhydronelektrode mit derselben Lösung um 0,7027 Volt negativ. Derselbe Potentialunterschied besteht zwischen jedem anderen Paar der genannten Elektrodenarten, falls Lösungen gleicher Stufe verwendet werden; er ist der Ausdruck für die Verschiedenheit der Beladung der Elektroden mit elementarem Wasserstoff.

<sup>1</sup> Siehe J. J. SHUKOFF u. G. P. AWSEJEWITSCH: Zeitschr. Elektrochem. 1929, **35**, 349, wo die ältere Literatur zu finden ist. Ferner R. BRINKMAN: Chem. Zentralbl. 1930, I, 558; S. BODFORSS u. A. HOLMQVIST: Zeitschr. physikal. Chem. 1932, A, **161**, 61; hier weitere Literatur.

<sup>2</sup> Unter Berücksichtigung der neuesten, kritischen Bearbeitung von H. RIEHM: Zeitschr. physikal. Chem. 1932, A, **160**, 1, aufgestellt.

<sup>3</sup> Lösung nach VEIBEL: 0,01 n-HCl + 0,09 n-KCl.

b) Eine Wasserstoffelektrode in der Lösung nach VEIBEL (Stufe 2,04) ist bei 20° gegen die Kalomelektrode mit 0,1 n-KCl um 0,4564 Volt negativ geladen, eine Chinhydronelektrode der gleichen Stufe also um  $-0,4564 + 0,7027 = 0,2463$  Volt positiv.

c) Für die verschiedenen Kalomelektroden bestehen folgende Potentialunterschiede:

KCl . . . . .	0,1 n	1,0 n	3,5 n	gesättigt
Δ Volt . . . . .	—	—0,0520	—0,0838	—0,0889

d) Als Normalstufe wird auch die einer „Standardacetatmischung“ (0,1 n-HAc + 0,1 n-NaAc) gebraucht:  $p_H = 4,62$  bei 20°. Die Potentiale von Wasserstoff- und Chinhydronelektrode in dieser Lösung sind um 0,1499 Volt negativer als diejenigen in der VEIBELschen Lösung.

Hiernach ergibt sich folgende Potentialübersicht, in der  $H_{2,04}$  usw. die Differenz des Wasserstoffpotentials in der Stufe 2,04 gegen eine der anderen Lösungen,  $Ch_{2,04}$  die des Chinhydronepotentials,  $K_{0,1}$  des Potentials der Kalomel­elektrode mit 0,1 n-KCl usw. bedeuten:

Potentialübersicht.

Potentialdifferenzen in Volt bei 20° (linke gegen rechte Elektrode).

	$H_{2,04}$	$H_{4,62}$	$Ch_{2,04}$	$Ch_{4,62}$	$K_{0,1}$	$K_{1,0}$	$K_{3,5}$	$K_{ges.}$
$H_{2,04}$	—	+0,1499	−0,7027	−0,5528	−0,4564	−0,4044	−0,3726	−0,3675
$H_{4,62}$	−0,1499	—	−0,8526	−0,7027	−0,6063	−0,5543	−0,5225	−0,5174
$Ch_{2,04}$	+0,7027	+0,8526	—	+0,1499	+0,2463	+0,2983	+0,3301	+0,3352
$Ch_{4,62}$	+0,5528	+0,7027	−0,1499	—	+0,0964	+0,1484	+0,1802	+0,1853
$K_{0,1}$	+0,4564	+0,6063	−0,2463	−0,0964	—	+0,0520	+0,0838	+0,0889
$K_{1,0}$	+0,4044	+0,5543	−0,2983	−0,1484	−0,0520	—	+0,0318	+0,0369
$K_{3,5}$	+0,3726	+0,5225	−0,3301	−0,1802	−0,0838	−0,0318	—	+0,0051
$K_{ges.}$	+0,3675	+0,5174	−0,3352	−0,1853	−0,0889	−0,0369	−0,0051	—

Aus den gegen irgend eine Vergleichselektrode gemessenen Potentialdifferenzen berechnet sich nun die Stufe der Versuchslösung in folgender Weise.

Einer vollen Säurestufe entspricht bei 20° eine Potentialdifferenz von 0,0581 Volt, die für je 1° um 0,0002 Volt zu- oder abnimmt (gleichsinnig mit der Temperaturänderung). Folglich liegt die Stufe der Versuchslösung um so viele Einheiten höher (kleinerer Zahlenwert) als die Vergleichsstufe, wie die *EK* der gemessenen Kette (aus Wasserstoff- oder Chinhydronelektroden) Vielfache des Wertes  $[0,0581 + 0,0002 (t^0 - 20)]$  beträgt.

Hat eine Kalomelektrode als Vergleichselektrode gedient, so ist deren Potentialdifferenz gegen eine Elektrode von der Art der Versuchselektrode in einer Lösung bekannter Stufe einzuführen. Man kann dabei auf den Wert  $p_H = 0,00^1$  ( $a_{H^+} = 1,00$ ) extrapolieren und erhält so Formeln, wie sie weiter unten angegeben sind. Es wird dabei auf die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten von Vergleichs- und Versuchselektroden Rücksicht genommen.

Formeln für die Berechnung von Säurestufen ( $p_H$ -Werten) aus der *EK* einer Versuchselektrode gegen eine Vergleichselektrode einer der nachbezeichneten Arten<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Reine Rechengröße.

<sup>2</sup> Es ist überall angenommen, daß die *EK* bereits durch Eliminierung des Flüssigkeitspotentials (siehe weiter unten) korrigiert ist.

a) Die Versuchselektrode ist eine Wasserstoffelektrode.

α) Die Vergleichselektrode ist eine Wasserstoffelektrode in einer Lösung der Stufe  $p_{H_0}$ .

Dann ist die Potentialdifferenz ( $E_{h_0}$ ) positiv zu zählen, wenn die Versuchselektrode den positiven, negativ dagegen, wenn sie den negativen Pol der Kette bildet, und es ist:

$$p_H = \frac{-E_{h_0}}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} + p_{H_0}.$$

β) Die Vergleichselektrode ist eine Kalomelektrode (0,1 n, 1,0 n, 3,5 n oder gesättigte (4,1 n) Lösung von  $KCl$ ; dementsprechend gemessene Spannungen  $E_{c\,0,1}$ ,  $E_{c\,1,0}$  usw.). Dann ist die Vergleichselektrode stets positiver Pol der Kette, und alle Potentialdifferenzen haben negative Vorzeichen.

Die gesuchte Stufe ( $p_H$ ) ist dann:

$$p_H = \frac{-E_{c\,0,1} - 0,3379 + 0,00006(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,1,0} - 0,2859 + 0,00024(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,3,5} - 0,2541 + 0,00039(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,ges.} - 0,2491 + 0,00065(t^0 - 20)^1}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)}$$

b) Die Versuchselektrode ist eine Chinhydronelektrode.

α) Die Vergleichselektrode ist eine Chinhydronelektrode in einer Lösung der Stufe  $p_{H_0}$ .

Für das Vorzeichen der Potentialdifferenz ( $E_{ch_0}$ ) gilt dieselbe Regel wie bei a) α). Der Stufenwert berechnet sich also zu:

$$p_H = \frac{-E_{ch_0}}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} + p_{H_0}.$$

β) Die Vergleichselektrode ist eine Kalomelektrode. Die  $EK$  gilt als positiv, wenn die Versuchselektrode positiver Pol der Kette ist. Die Bezeichnung der  $EK$ -Werte ist dieselbe wie bei a) β).

Die gesuchte Stufe ( $p_H$ ) ist dann:

$$p_H = \frac{-E_{c\,0,1} + 0,3648 - 0,00068(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,1,0} + 0,4168 - 0,00050(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,3,5} + 0,4487 - 0,00035(t^0 - 20)}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)} - \frac{-E_{c\,ges.} + 0,4537 - 0,00009(t^0 - 20)^2}{0,0581 + 0,0002(t^0 - 20)}$$

Für die allen Verfahren gemeinsamen Nennerwerte und die Zahlenwerte der Verfahren a) β) und b) β) gibt es Tabellen, welche die für volle Grade zwischen  $10^0$  und  $38^0$  ausgerechneten Zahlenwerte enthalten<sup>3</sup>.

Als Vergleichslösung mit bekannter Säurestufe empfiehlt es sich eine Lösung zu verwenden, deren Stufe nur wenig von derjenigen der Versuchslösung (durch

<sup>1</sup> Zwischen  $16^0$  und  $40^0$  brauchbar.

<sup>2</sup> Nur zwischen  $16^0$  und  $40^0$  gültig.

<sup>3</sup> KÜSTER-THIEL: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 35.—40. Aufl. 1929, S. 92. Die Grundlagen zeigen geringe Abweichungen gegenüber den hier mitgeteilten.

eine vorläufige, rohe Messung, am einfachsten nach dem Indicatorenverfahren — s. weiter unten — zu ermitteln) entfernt ist. Solche Vergleichslösungen (außer denen der Stufen 2,04 und 4,62, die bereits erwähnt wurden) lassen sich jetzt in sehr einfacher, bequemer Weise mit Hilfe der „Bathmonormpackungen“<sup>1</sup> herstellen, welche die zur Bereitung von je 1 Liter Pufferlösung irgendeiner ganzen oder halben Stufenzahl zwischen  $p_H = 2,00$  und  $p_H = 11,00$  nötigen Stoffe in fester Form enthalten. Die Mischungen sind potentiometrisch geprüft und auf wenigstens 0,01 Stufeneinheiten genau. Sie enthalten praktisch konstante (geringe) Ionenkonzentrationen.

An der Berührungsstelle zweier verschiedener Elektrolytlösungen bildet sich stets ein gewisser Potentialsprung aus, der von der Art und der Konzentration der Elektrolyte in den beiden Lösungen abhängt. Besonders große Werte treten auf, wenn Anionen und Kationen sehr verschieden schnell wandern, also gerade bei Säure- und bei Basenlösungen.

Daher muß in der Bathmometrie auf diese Erscheinung Rücksicht genommen werden.

Die Auswertung dieser „Flüssigkeitspotentiale“ oder „Diffusionspotentiale“ auf rechnerischem Wege ist, wenn überhaupt möglich, unsicher. Man eliminiert sie daher nach einem experimentellen Verfahren. Dieses besteht darin, daß man die beiden verschiedenen Lösungen nicht unmittelbar mit einander in Berührung bringt, sondern unter Zwischenschaltung geeigneter Zwischenlösungen, welche die Diffusionspotentiale mehr oder weniger vollkommen vernichten. Hierzu dienen Lösungen von Kaliumchlorid. Man mißt nun einmal unter Einschaltung einer 1,75 n-Kaliumchloridlösung. Die gemessene  $EK$  sei  $E_1$ . Dann ersetzt man die 1,75 n-Lösung als Zwischenlösung durch eine 3,5 n-KCl-Lösung. Das Ergebnis sei jetzt  $E_2$ . Um die Differenz  $E_1 - E_2$  ist der Wert  $E_2$  noch einmal in gleichem Sinne wie beim Übergange von  $E_1$  zu  $E_2$  zu verändern. Das Ergebnis ( $E_3$ ) ist der richtige Wert der  $EK$ .

Diese Regel<sup>2</sup> möge durch zwei Beispiele erläutert werden.

- a)  $E_1 = 0,4530$  Volt;  $E_2 = 0,4514$  Volt;  
 $E_3 = 0,4514 - (0,4530 - 0,4514) = 0,4498$  Volt.
- b)  $E_1 = 0,5312$  Volt;  $E_2 = 0,5336$  Volt;  
 $E_3 = 0,5336 + (0,5336 - 0,5312) = 0,5360$  Volt.

Im Hinblick auf eine gewisse Unsicherheit, die der Ermittlung der wahren  $EK$ -Werte noch anhaftet, empfiehlt es sich, bei genauen Messungen nur solche Vergleichslösungen zu benutzen, die an sich schon eine nur geringe Stufenverschiedenheit gegenüber der Versuchslösung zeigen.

Zur Zwischenschaltung der Kompensationslösungen bedient man sich verschiedener Vorrichtungen. Man kann z. B. die Ableitungsröhren der Elektrodengefäße, mit Watte verstopft, beiderseits in ein Gefäß mit der Zwischenlösung eintauchen. Anstelle der Watteverschlüsse kann man mit Vorteil auch poröse Tonstücke benutzen, die mit der Zwischenlösung getränkt sind, und die so abgedichteten Elektroden in Gefäße mit der gleichen Zwischenlösung einsetzen. Anordnungen dieser Art zeigen die Abb. 35 und 36 (Hersteller: F. und M. Lautenschläger-München).

Der Wechsel der Zwischenflüssigkeit ist dann recht bequem, wenn man die Elektrodenableitungsröhren in je ein Becherglas mit der gleichen Lösung eintauchen läßt und erst diese Bechergläser durch Heberrohre mit Zwischenlösung verbindet. Letztere können unten offen und mit Watte verstopft sein

<sup>1</sup> Bei der Firma E. Leitz-Wetzlar erhältlich.

<sup>2</sup> Über diese Regel besteht keine volle Einigkeit; manche Autoren benutzen beim Übergange von  $E_2$  zu  $E_3$  nur die halbe Korrektur.

(Abb. 37a) oder unten beiderseits mit Pergament, Schweinsblase oder dgl. abgebunden sein (Abb. 37b).

Auslaufen der Zwischenflüssigkeit und ungewollte Vermischung mit den Elektrodenflüssigkeiten wird in einfacher Weise auch dadurch vermieden,

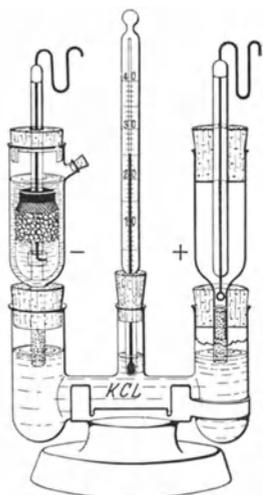


Abb. 35. Elektrodenkombination.

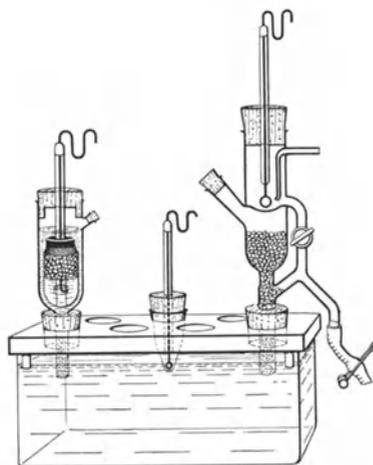


Abb. 36. Elektrodenkombination.

daß man statt der flüssigen Zwischenlösung eine starre Gallerte (mit Agar-Agar oder Gelatine bereitet), die den Zwischenelektrolyten in der gewünschten Konzentration enthält, anwendet. Man füllt die Gallerte in warmem und daher leichtflüssigem Zustande ein und läßt sie im Heberrohr erstarren.

Die Genauigkeit, mit der man Stufenwerte bei Verwendung der üblichen Potentiometeranordnungen (mit Drahtgefälle) tatsächlich messen kann, beträgt nach den vorliegenden Erfahrungen<sup>1</sup> (bei 0,5 bis zu einigen Millivolt Meßfehler) 1—4 Hundertstelstufen. Genauigkeiten entsprechend weniger als 0,01 Einheiten Fehler

setzen die Verwendung von Rheostatensätzen voraus und verlangen auch die Auswertung des jeweiligen Partialdruckes des Wasserstoffs, wenn mit Gaselektroden gemessen wird (Barometerkorrektur und Umrechnung auf Trockenheit), ferner die Wahl geeigneter Vergleichslösungen, die keine merkliche Korrektur für das Diffusionspotential verlangen.

Die Abhängigkeit der Potentialdifferenzen zwischen Versuchs- und Vergleichselektroden von der Temperatur sind bei der Umrechnung

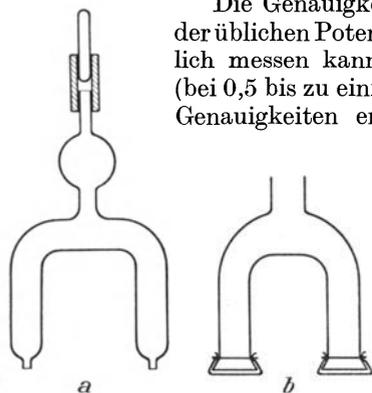


Abb. 37. Heberrohre.

von Volt in Stufen auf sehr elegante Weise bei einem „Rechenkreis“ ( $p_H$ -Skala nach HOCK) berücksichtigt, den die Firma F. und M. Lautenschläger-München herstellt. Die Ablesung erfolgt an einem radial angeordnetem Lineal, das vor einer Kreisskala beweglich angebracht ist. Die Temperaturkorrekturen ergeben sich aus dem Schnitt von Spiralkurven mit der Kante des Lineals. In der Abb. 9 ist dieses Umrechnungsgerät an der Innenseite des Kastendeckels befestigt zu sehen.

<sup>1</sup> Vgl. W. KORDATZKI: Chem. Fabr. 1931, 4, 25.

## B. Optische (colorimetrische und photometrische) Methoden: Indicatorenmethoden.

### 1. Allgemeine Grundlagen.

Der Farbzustand eines Indicators ist bekanntlich<sup>1</sup> in gesetzmäßiger Weise von der Säurestufe der Lösung abhängig. Ist  $\alpha$  der Umschlagsgrad eines einwertigen Indicators, d. h. der von der oberen (saureren) nach der unteren (alkalischeren) Grenzfärbung umgeschlagene Bruchteil, dann besteht die (für einwertige Indicatoren von saurer oder basischer Natur gemeinsame) Beziehung:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = p_H - p_{H^{1/2}} = \Delta p_H,$$

worin  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  das „Umschlagsverhältnis“,  $p_H$  die Säurestufe der Lösung und  $p_{H^{1/2}}$  die „Halbwertstufe“ des Indicators, d. h. die Säurestufe, in der  $\alpha = 0,5$  und  $\frac{\alpha}{1-\alpha} = 1,0$  ist, bedeutet. Wie man sieht, ist für alle positiven Werte von  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ , d. h. für Werte des Umschlagsverhältnisses, die größer als 1 sind, entsprechend Umschlagsgraden größer als 0,5 (50%), der Zahlenwert der Versuchsstufe größer als derjenige der Halbwertstufe. Bei negativen Werten von  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  ( $\frac{\alpha}{1-\alpha} < 1$ ;  $\alpha < 0,5$ ) ist dementsprechend  $p_H < p_{H^{1/2}}$ .

Will man also die Säurestufe einer Versuchslösung nach der Indicatorenmethode messen, so muß man die Halbwertstufe des verwendeten Indicators kennen und den Umschlagsgrad des Indicators in der Versuchslösung ermitteln.

Alsdann ist

$$p_H = p_{H^{1/2}} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = p_{H^{1/2}} + \Delta p_H.$$

Die zu einem beliebigen Umschlagsgrade gehörigen Werte von  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \Delta p_H$  entnimmt man am bequemsten der folgenden Tabelle.

Tabelle der Werte von  $\alpha = \frac{\text{Num } \Delta p_H}{1 + \text{Num } \Delta p_H}$  für Werte von  $\Delta p_H$  zwischen  
— 3,00 bis + 3,00 in Abstufungen von 0,01.

#### A. Negative Werte von $\Delta p_H$ .

$\Delta p_H$	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
— 3,0										0010
— 2,9	0010	0011	0011	0011	0011	0012	0012	0012	0013	0013
— 2,8	0013	0014	0014	0014	0014	0015	0015	0015	0016	0016
— 2,7	0016	0017	0017	0017	0018	0018	0019	0019	0020	0020
— 2,6	0020	0021	0021	0022	0022	0023	0024	0024	0025	0025
— 2,5	0026	0026	0027	0028	0028	0029	0030	0030	0031	0032
— 2,4	0033	0033	0034	0035	0035	0036	0037	0038	0039	0040
— 2,3	0041	0042	0043	0043	0045	0046	0046	0048	0049	0050
— 2,2	0051	0052	0054	0055	0056	0057	0059	0060	0061	0063
— 2,1	0064	0065	0067	0069	0070	0072	0074	0075	0077	0079
— 2,0	0081	0083	0084	0087	0089	0091	0092	0094	0097	0099

<sup>1</sup> Siehe das Kapitel „Indicatorenkunde“.



Allen vierstelligen Zahlen der Tabelle ist 0, vorgesetzt zu denken. Wenn also z. B. gefunden wurde, daß ein Indicator zu 62% nach der unteren (alkalischen) Grenzfarbe umgeschlagen ist, dann geht man mit dem Werte 0,62 in die Tabelle ein (Abteilung B, für  $\alpha > 0,5$ ) und findet als nächstliegenden Tabellenwert 0,6186. Ihm entspricht ein  $\Delta p_H$ -Wert von +0,21. Der Stufenwert der Versuchslösung ist also um 0,21 größer als die Halbwertstufe des Indicators, und wenn letztere z. B. 7,07 ist, so ist die Säurestufe der Lösung

$$p_H = 7,07 + 0,21 = 7,28.$$

Ergab sich andererseits der Umschlagsgrad eines Indicators zu 42% (0,42), so findet man in entsprechender Weise in Abteilung A der Tabelle als nächsten Zahlenwert 0,4201 und  $\Delta p_H = -0,14$ , mithin bei einer Halbwertstufe des Indicators von 3,40

$$p_H = 3,40 - 0,14 = 3,26.$$

Bei einwertigen Indicatoren ist also die Umrechnung von Umschlagsgraden in Säurestufen außerordentlich einfach und geschieht bei jedem beliebigen einwertigen Indicator grundsätzlich in der gleichen Weise.

Wesentlich verwickelter liegen die Verhältnisse bei mehrwertigen Indicatoren, deren Salzbildungsgebiete sich teilweise überdecken. Auch hier ist grundsätzlich eine rechnerische Ermittlung von  $\Delta p_H$  bei gegebenem  $\alpha$  möglich. Jedoch ist die Aufstellung einer empirischen Tabelle für den Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $\Delta p_H$  bei weitem vorzuziehen. Diese setzt natürlich eine genügend dicht belegte Durchmessung von zusammengehörigen Wertepaaren für  $\alpha$  und  $p_H$  im Umschlagsgebiete des Indicators voraus.

Die Grundlage der Messung von Halbwertstufen ist die Potentiometrie. Man bestimmt die zu Stufen von bekannten, potentiometrisch gemessenen Werten gehörigen Umschlagsgrade und berechnet daraus die Halbwertstufe nach der Gleichung

$$p_{H^{1/2}} = p_H - \log \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

was jedoch nur bei einwertigen Indicatoren möglich ist, oder stellt (bei mehrwertigen Indicatoren) den Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $p_H$  graphisch oder in Tabellenform dar. Die Halbwertstufe wird dann nötigenfalls durch Interpolation gefunden.

Auf Salz- und Kolloidfehler der Indicatoren ist Rücksicht zu nehmen. Daß die für rein wäßrige Lösungen geltenden Grundlagen nicht kritiklos auf Lösungen mit Gehalten an fremden Lösungsmitteln angewandt werden dürfen, ist eigentlich selbstverständlich. Besonderer Erwähnung bedarf der Umstand, daß vielfach schon sehr kleine Mengen fremder Lösungsmittel große „Lösungsmittelfehler“ bei Indicatoren bedingen.

Bei größeren Konzentrationen von Fremdstoffen ist auch die Beschaffung einwandfreier potentiometrischer Unterlagen mißlich.

Die technische Meßaufgabe der optischen Bathmometrie besteht in der Bestimmung des Umschlagsgrades eines Indicators. Die folgenden Abschnitte schildern die Verfahren, mittels deren die in Rede stehende Aufgabe gelöst wird.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam die Verwendung der optischen Absorption (Extinktion) zur Ermittlung des Umschlagsgrades.

Man unterscheidet dabei Verfahren, die mit weißem Licht arbeiten, von dem ein Teil durch die Indicatorfarbstoffe absorbiert wird — was die Farbigkeit bedingt —, und solche, bei denen spektral zerlegtes Licht benutzt wird. Die erstgenannten Verfahren sind die colorimetrischen, die letztgenannten die spektralphotometrischen und spektrographischen Verfahren.

Die Colorimetrie<sup>1</sup> benutzt zur Lösung ihrer Meßaufgaben den Umstand, daß die vom Auge wahrgenommene „Farbintensität“ mit dem von der Lösung selektiv absorbierten Anteil des weißen Lichtes steigt und fällt. Andererseits hängt letzterer wieder mit der Konzentration des farbigen Stoffes in der Lösung gleichsinnig zusammen. Die colorimetrische Messung läuft darauf hinaus, daß man die Schichtdicke ermittelt, in der zwei verschieden stark gefärbte Lösungen bei gleicher Beleuchtungsintensität gleich stark farbig aussehen. Dann verhalten sich (nach dem BEERSchen Gesetze) ihre Farbstoffgehalte umgekehrt wie die gemessenen Schichtdicken. Sorgt man also dafür, daß in der einen Lösung (der Vergleichslösung) der Indicator sich zu 100% in der farbigen Form befindet, dann ergibt sich aus derjenigen Schichthöhe  $h_x$  der schwächer farbigen Versuchslösung, die der Schichthöhe  $h_{100}$  der Vergleichslösung gleichwertig ist, die Konzentration der farbigen Indicatorform zu

$$x = \frac{100 \cdot h_{100}}{h_x},$$

wenn die Konzentration in der Vergleichslösung gleich 100 gesetzt wird, und demgemäß der Umschlagsgrad des Indicators zu

$$a = \frac{x}{100}.$$

Diese Bestimmungsmethode ist, wie ersichtlich, zunächst nur bei einfarbigen Indicatoren anwendbar, bei denen sich die Farbe nur ihrer Intensität nach, aber nicht ihrer Qualität (dem Farbton) nach ändern kann.

Mit Hilfe einer besonderen Art von Colorimetern (der Mischfarbencolorimeter) läßt sich jedoch, wie weiter unten gezeigt werden wird, nach dem gleichen Prinzip auch der Umschlagsgrad von zweifarbigem Indicatoren messen.

Die spektralphotometrischen und spektrographischen Methoden beruhen auf der absoluten Messung der von der Versuchslösung durchgelassenen (und damit auch der von ihr absorbierten) Anteile des spektral zerlegten (monochromatischen) Lichtes. Ihre Grundlage ist das Gesetz von LAMBERT, kombiniert mit dem Gesetze von BEER, das durch die Gleichungen

$$\frac{J}{J_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{und} \quad \log \frac{J}{J_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d$$

wiedergegeben wird.

Hierin bedeuten  $J$  und  $J_0$  die Intensitäten von monochromatischem Licht nach und vor dem Durchgange durch eine Lösung von der Schichtdicke  $d$  (in cm). Der in der Lösung enthaltene Farbstoff hat die Konzentration  $c$  (in Mol/Liter). Seine Farbstoffeigenschaften werden durch die Größe  $\varepsilon$ , den „molaren Extinktionskoeffizienten“, eine Stoffkonstante, gekennzeichnet.  $\varepsilon$  ist im allgemeinen eine Wellenlängenfunktion, d. h. mit der Wellenlänge des monochromatischen Lichtes veränderlich.  $\varepsilon$  wird in  $\text{cm}^2/\text{m Mol}$  ausgedrückt, d. h. durch diejenige Fläche, auf der man ein m Mol des Farbstoffes gleichmäßig verteilen muß, damit das durch diese Schicht fallende Licht (von bestimmter Wellenlänge) bis auf den zehnten Teil seiner Intensität geschwächt wird. Bei den gebräuchlichen Indicatoren pflegt der Maximalwert von  $\varepsilon$  zwischen  $10^4$  und  $10^5$  zu liegen<sup>2</sup>.

Der Bruch  $\frac{J}{J_0}$  heißt die „Durchlässigkeit“, der Logarithmus des reziproken Wertes,  $\log \frac{J_0}{J}$ , die „Extinktion“ der Lösung.

<sup>1</sup> Siehe den einschlägigen Abschnitt dieses Handbuches.

<sup>2</sup> Man kann  $\varepsilon$  auch in  $\text{ha}/\text{Mol}$  (Hektar pro Mol) ausdrücken. Dann sind die Grenzen 0,1 und 1,0.

Wenn die Durchlässigkeit direkt gemessen wird, nennt man das Verfahren absolut. Hierbei wird keine farbige Vergleichslösung benutzt, sondern nur das unangefärbte Lösungsmittel als Vergleichsflüssigkeit (zur Eliminierung der durch Reflexion und Zerstreuung bewirkten Lichtverluste) verwendet.

Kennt man ferner die Schichtdicke  $d$  und die Konzentration  $c$ , so ergibt sich die Stoffkonstante  $\varepsilon$  zu

$$\varepsilon = -\frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J}{J_0} = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \left( \frac{\text{cm}^3}{\text{m Mol} \cdot \text{cm}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{m Mol}} \right).$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Lösung den gesamten Farbstoff (Indicator) in derjenigen farbigen Form enthält, für die  $\varepsilon = f(\lambda)$  gemessen werden soll.

Enthält nun eine andere Lösung den gleichen Indicator nur zu einem Bruchteile, entsprechend der Konzentration  $c'$ , in der zu untersuchenden Farbform, so ergibt sich das Produkt  $\varepsilon \cdot c'$  aus der Gleichung

$$\varepsilon \cdot c' = -\frac{1}{d} \cdot \log \frac{J'}{J_0},$$

wenn  $J'$  die von dieser Lösung hindurchgelassenen Lichtintensität darstellt, und

$$c' = -\frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot \log \frac{J'}{J_0}.$$

Die Konzentrationsbestimmung der farbigen Form und damit die Messung des Umschlagsgrades des Indicators setzt also die Kenntnis der Stoffkonstante  $\varepsilon$  voraus.

Diese ist nicht erforderlich, wenn man statt einer absoluten Messung eine relative ausführt, d. h. statt des ungefärbten Lösungsmittels als Vergleichslösung eine farbige Lösung verwendet, in welcher der Indicator zu einem bestimmten Bruchteile umgeschlagen ist. Nenne ich diesen (bekannteren) Umschlagsgrad  $a'$  und die ihm entsprechende Konzentration der farbigen Form  $c'$ , so ist der zu messende Umschlagsgrad  $a$  durch die Beziehungen bestimmt:

$$\log \frac{J}{J_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d \quad \Bigg| \quad \log \frac{J'}{J_0} = -\varepsilon \cdot c' \cdot d$$

und

$$\frac{\log \frac{J}{J_0}}{\log \frac{J'}{J_0}} = \frac{c}{c'} = \frac{a}{a'}.$$

Auch bei zweifarbigen Indicatoren läßt sich der Umschlagsgrad nach den gleichen Prinzipien spektralphotometrisch (und spektrographisch) bestimmen. Die obwaltenden Verhältnissen lassen sich am besten an der Hand eines praktischen Beispiels erörtern. Als solches soll der Indicator Methylorange dienen. Methylorange kommt in einer unteren, gelben und in einer oberen, roten Grenzform vor. Seine Halbwertstufe ist 3,40. Trägt man die Werte von  $\varepsilon$  für jede der beiden Grenzformen als Funktion von  $\lambda$  (der Lichtwellenlänge) in ein Koordinationssystem ein, so erhält man die Extinktionskurven der Grenzformen oder kurz die „Grenzkurven“ des Methylorange. In der Abb. 38 ist diese Konstruktion ausgeführt, allerdings in etwas abweichender Weise, indem nicht  $\varepsilon$ , sondern  $\log \varepsilon$  als Ordinate eingetragen ist<sup>1</sup>.

Die mit 1,0 bezeichnete Kurve entspricht der roten Grenzform (in der Stufe 1,0 aufgenommen), die mit 13,0 bezeichnete (in der Stufe 13,0 aufgenommen) der gelben Grenzform; diese beiden Kurven sind also die (logarithmischen) Grenzkurven des Methylorange.

<sup>1</sup> Diese Abweichung dient dazu, auch kleine  $\varepsilon$ -Werte neben großen deutlich zur Darstellung zu bringen.

Außer diesen Kurven sind in der Abbildung noch mehrere andere zu sehen, von denen jede als Bezeichnung den Stufenwert trägt, für den sie gilt. Extinktionskurven für eine bestimmte Stufe, alle  $\epsilon$ -Werte gleicher Stufe enthaltend, heißen Isobathmen.

Die Grenzkurven und alle anderen Isobathmen (des Umschlagsintervalls) gehen, wie die Abbildung zeigt, durch einen Punkt, der allen Kurven gemeinsam

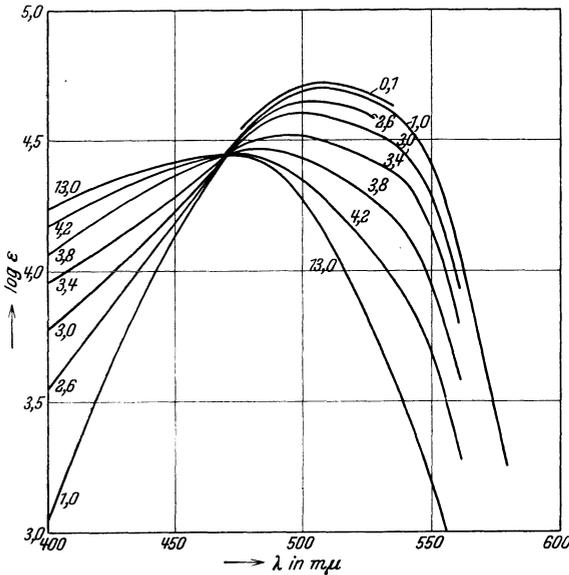


Abb. 38. Isobathmensystem des Methylorange.

ist: den isosbestischen Punkt. Seine Abscisse ist 472 m $\mu$ . Licht von dieser Wellenlänge wird also von den beiden Grenzformen und damit auch von allen ihren Mischungen bei gleicher molarer Gesamtkonzentration gleich stark absorbiert.

Das Kurvenbild ist der geometrische Beweis für die gegenseitige Unabhängigkeit der beiden Farbformen hinsichtlich ihrer optischen Absorption und die Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes für jede von ihnen.

Die Extinktion einer zum Bruchteil  $\alpha$  von Rot nach Gelb umgeschlagenen Lösung von der Gesamtkonzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$  berechnet sich also, wenn die

molaren Extinktionskoeffizienten für die gelbe und für die rote Farbform  $\epsilon_g$  und  $\epsilon_r$  heißen sollen, zu

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d = [\epsilon_g \cdot \alpha + \epsilon_r \cdot (1 - \alpha)] \cdot c \cdot d = \log \frac{J_0}{J}$$

und hieraus  $\alpha$  zu

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_r}{\epsilon_g - \epsilon_r}$$

worin  $\epsilon$  den Wert  $\frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$  bedeutet.

Die Messung von  $\epsilon$  und damit die Ermittlung von  $\alpha$  kann, mit Ausnahme des isosbestischen Punktes, bei jedem beliebigen Wellenlängenwerte  $\lambda$  erfolgen. Zweckmäßig wird man natürlich solche Wellenlängen wählen, bei denen ein recht großer Unterschied zwischen den Grenzkurvenordinaten besteht. Vielfach wird man dabei (beim Methylorange z. B. im Gebiete etwas rechts vom Maximum der „roten“, oberen Grenzkurve) die Extinktion der in dem gewählten Gebiete farbschwächeren Grenzform praktisch ganz vernachlässigen können, den Indicator also in diesem Sinne als einfarbig behandeln dürfen (was natürlich nur für monochromatisches Licht gilt).

Jedenfalls ergibt die vorstehende Betrachtung, daß die Extinktionskoeffizienten von Grenzformenmischungen sich additiv (nach der Gesellschaftsrechnung) aus den Einzelkoeffizienten der Grenzformen herleiten lassen.

Bei der Bestimmung des Umschlagsgrades (und hieraus der Säurestufe) zweifarbigere Indicators muß man, wie die vorstehenden Darlegungen zeigen, die molaren Extinktionskoeffizienten benutzen, d. h. die Messungen an Indicator-

lösungen von genau bekannter Konzentration ausführen. Die Erfüllung dieser Bedingung ist oft recht unbequem, ja manchmal überhaupt unmöglich, z. B. wenn nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen vorliegen, deren Anfärbung mit Indicatorlösungen bestimmter Konzentration unüberwindliche technische Schwierigkeiten macht. In solchen Fällen kann man auf eine grundsätzlich allgemein anwendbare Methode zurückgreifen, welche die Quotientenmethode genannt werden möge. Sie besteht darin, daß man die spezifische Extinktion (den für  $d = 1$  cm gültigen E-Wert) an zwei verschiedenen Stellen des Spektrums mißt und den Quotienten aus diesen beiden Werten bildet. Letzterer ist von der Indicatorkonzentration unabhängig und eine eindeutige Säurestufenfunktion (die natürlich vorher ermittelt worden sein muß). Man kann diese Zusammenhänge an der Hand der Abb. 38 leicht einsehen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Extinktion z. B. für  $450 \text{ m}\mu$  beim Übergange von alkalischer zu saurer Reaktion abnimmt und andererseits für  $510 \text{ m}\mu$  bei der gleichen Stufenänderung zunimmt. Der Quotient aus diesen beiden Extinktionen wird also beim Übergange von alkalischer zu saurer Reaktion starke Veränderungen erfahren, die in gesetzmäßigem Zusammenhange mit den Änderungen der Säurestufe stehen und letztere aus dem Werte des Quotienten zu berechnen gestatten. Es kommt natürlich hierbei darauf an, zur Bildung des Quotienten recht günstig liegende Spektralstellen zu wählen (am besten nahe den Maximalwerten der Grenzkurven). Jeder Indicator deckt selbstverständlich nur ein beschränktes Stufenintervall. Die Quotientenmethode erfordert ein Absolutverfahren der Farbmessung.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der einzelnen Meßverfahren über.

## 2. Relative Meßverfahren.

### a) Die Komparatormethode nach MICHAELIS-WALPOLE.

Bei einfarbigen Indicatoren kann man den Umschlagsgrad wenigstens annähernd durch die Vergleichung von Farbstärken ermitteln. Zu diesem Zwecke färbt man ein bestimmtes Volum der Versuchslösung mit einem geeigneten Indicator in angemessener Menge an und vergleicht die Farbstärke dieser Lösung mit einer Skala von Vergleichslösungen, die entweder durch Anfärben einer Skala von Stufenlösungen mit der gleichen Indicatorkonzentration bereitet werden oder dadurch, daß man zu einer Lösung, in welcher der Indicator bereits maximale Färbung (100% Umschlag) zeigt, abgestufte Mengen Indicator zufügt, die natürlich ebenfalls abgestufte Farbstärken ergeben. Man stellt also nach einem dieser Verfahren Vergleichslösungen mit Färbungen her, die verschiedenen Umschlagsgraden des Indicators und demgemäß verschiedenen Abständen von seiner Halbwertstufe entsprechen. Damit ist die Stufenbestimmung erledigt. Zu beachten ist selbstverständlich, daß die Betrachtung der Versuchslösung und der Vergleichslösungen, auf Grund deren die Einordnung der ersteren in die Farbskala erfolgt, unter gleichen optischen und räumlichen Bedingungen geschehen muß. Gewöhnlich benützt man Reagenzröhren von gleichen Abmessungen und blickt durch sie unter gleichen Bedingungen hindurch. Am besten bedient man sich dabei eines Komparators, eines Holzklotzes mit vertikalen Bohrungen, in die man die Röhren steckt, während die Betrachtung durch andere, senkrecht zu den ersten geführte Bohrungen erfolgt. Wenn man zwei Reihen von Bohrungen hintereinander anbringt, kann man auch Eigenfarben oder Trübungen der Versuchslösung ausschalten, indem man hinter die angefärbte Versuchslösung ein Röhren mit reinem Wasser, hinter jede der Vergleichslösungen aber ein Röhren mit der unangefärbten Versuchslösung stellt (Prinzip von WALPOLE).

Das Auge nimmt Unterschiede in der Farbstärke von Lösungen, namentlich bei gelber oder roter Farbe, nur mit ziemlich geringer Genauigkeit wahr. Durch die Vorschaltung farbiger Scheiben (Lichtfilter) und die dadurch bewirkte Umwandlung der Farbstärkevergleichung in eine Farbtonvergleichung läßt sich die Meßgenauigkeit erhöhen. Jedoch bleibt die Methode trotz allem nur eine Annäherungsmethode, die allerdings sehr rasch und bequem ausgeführt werden kann, zumal wenn man sich der Vergleichsfärbungen in Gestalt von „Dauerreihen“ bedient, die eine Skala fertiger, luftdicht verschlossene Farblösungen bilden.

#### b) Die gewöhnliche Colorimetermethode.

Über dieses Verfahren ist, zumal da ein besonderer Abschnitt dieses Handbuches der Colorimetrie gewidmet ist, nur noch wenig zu sagen.

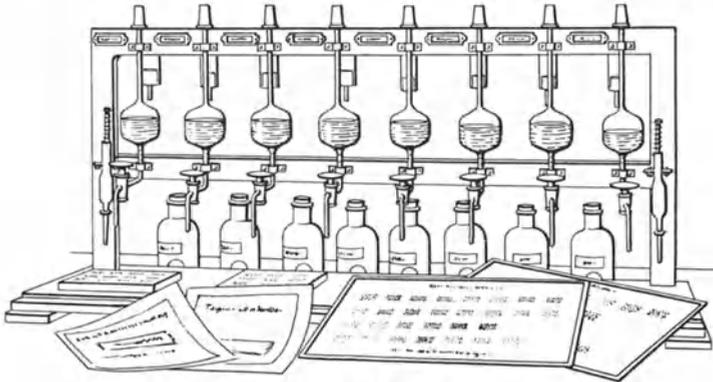


Abb. 39. Tüpfelapparat.

Man bestimmt den Umschlagsgrad eines einfarbigen Indicators durch Messung der Schichthöhe einer farbigen Vergleichslösung mit zu 100 % umgeschlagenem Indicator, in der diese die gleiche Farbstärke ergibt, wie eine gegebene Schichthöhe der Versuchslösung — bei gleicher Indicatorkonzentration.

Auch in diesem Falle liefert die Vorschaltung eines geeigneten Farbfilters eine merkliche Erhöhung der sonst oft nur bescheidenen Meßgenauigkeit. Durch rationelle Filterauswahl kann man die Meßgenauigkeit des Mischfarbencolorimeters (s. weiter unten) erreichen.

#### c) Tüpfelmethode und Methode der Vergleichsfarbenskalen.

Für viele Zwecke, bei denen starke Eigenfarben oder Trübungen der Versuchslösungen andere Methoden ausschließen, läßt sich die Tüpfelmethode (nach TÖDT) verwenden. Sie beruht auf der Beobachtung sehr dünner Flüssigkeitsschichten auf einer weißen Unterlage; die Färbung durch zugesetzte Indicatoren wird mit Farbskalen verglichen, aus denen sich sofort die Stufe (nach dem Umschlagsgrade jedes Indicators) ablesen läßt.

Die einfache Apparatur (Ströhlein & Co.-Düsseldorf) ist in Abb. 39 zu sehen.

Präzisionsmessungen sind naturgemäß von diesem Verfahren nicht zu verlangen.

Nahe verwandt der Tüpfelmethode ist die (ältere) Farbfolienmethode (Foliencolorimeter mit Farbfolien nach WULFF).

Durchsichtige Folienstreifen, welche bestimmte Indicatoren enthalten, werden in der Versuchslösung nach genauer Vorschrift gebadet und dann mit

zugehörigen trockenen Farbskalen verglichen. Die Einordnung der Mischfarbentöne der Folien in diese Skalen liefert direkt die Stufenwerte. Die Genauigkeit ist nur mäßig (etwa 0,2 Einheiten), läßt sich aber durch Verwendung angefärbter Stufenlösungen als Farbnormalen bis auf etwa das Vierfache steigern (0,05 Einheiten).

Die Apparatur ist in der Abb. 40 dargestellt.

Zur annähernden Stufenbestimmung für orientierende Versuche (etwa um eine Eingrenzung des in Frage kommenden Stufengebietes für spätere genauere Messungen vorzunehmen) kann man sich auch eines „Universalindicators“ bedienen. Als solche werden Mischungen verschiedener Indicatoren bezeichnet,

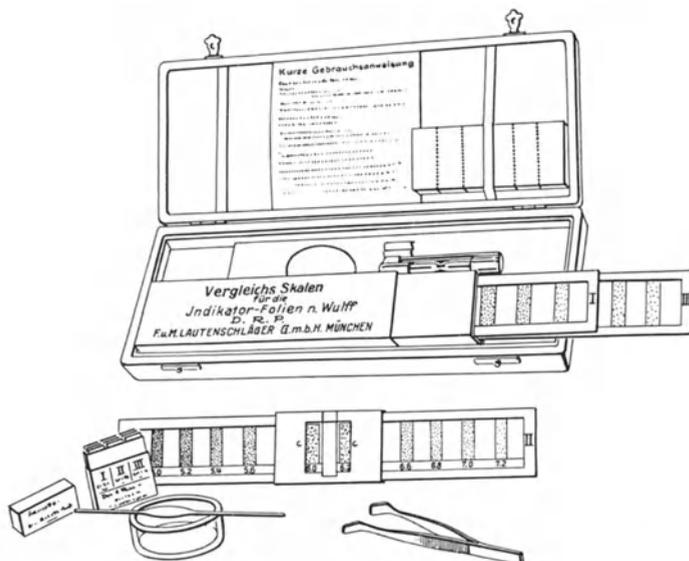


Abb. 40. Foliencolorimeter.

deren Farbe bei Stufenänderung eine sich über viele Stufen erstreckende stetige Änderung erfährt, weil sich verschiedene Umschläge überdecken. Man stuft den bei der Anfärbung der Vergleichslösung (nach besonderer Vorschrift) entstehende Farbton in eine beigegebene Farbskala ein.

Der von der Firma E. Merck-Darmstadt hergestellte Universalindicator schlägt zwischen den Stufen 4 und 9 von Rot über Orange, Gelb und Grün (verschiedener Töne) nach Blau um.

#### d) Doppelkeilmethode nach BJERRUM-ARRHENIUS.

Eine genauere Bestimmung des Umschlagsgrades, insbesondere von zweifarbigen Indicatoren, gestattet die Verwendung der in der Abb. 41 dargestellten Doppelkeilapparatur (F. und M. Lautenschläger-München).

In die beiden keilförmigen Abteilungen des Glastroges (am besten an dem in der Abbildung unten abgebildeten Reservetrog zu sehen) werden die beiden Grenzlösungen des Indicators (Stufenlösungen, in denen der Indicator die Grenzfarbe zeigt) eingefüllt. Längs dieses Troges, in dem also die Farbe von dem einen zum anderen Ende sich von der einen nach der anderen Grenzfarbe stetig über alle Zwischenfarben ändert, kann ein Schlitten verschoben werden, in dem sich ein Gefäß mit der Versuchslösung (bei gleicher Schichtdicke mit

der Flüssigkeit im Trog und gleicher Indicatorkonzentration) befindet. Man sieht die Farben von Versuchslösung und Vergleichstrogflüssigkeiten in einem Okular unmittelbar übereinander. Die Beleuchtung erfolgt von hinten durch eine besondere Lampe. Man verschiebt den Schlitten so lange, bis man oben und unten gleiche Farben sieht, und liest die Stufendifferenz gegen die Halbwertstufe, der das ermittelte Mischungsverhältnis der beiden Grenzfarben (identisch mit dem Quotient  $\frac{a}{1-a}$ ) entspricht, an einer Skala ab. Im Verein

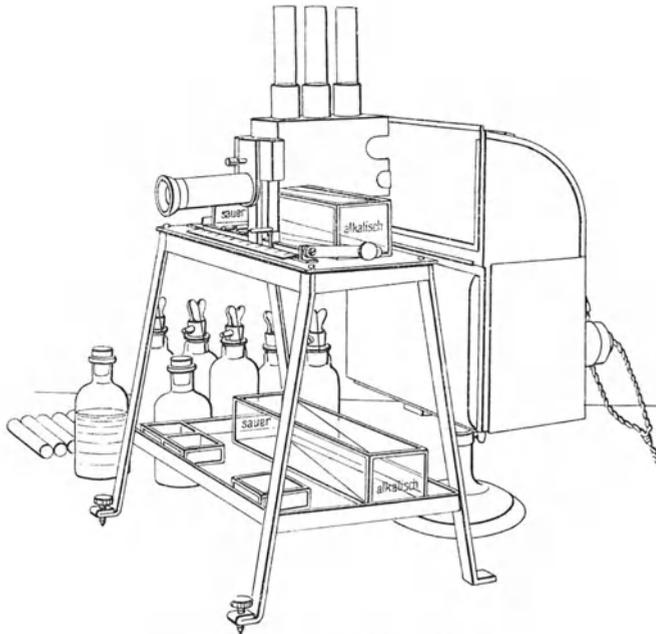


Abb. 41. Doppelkeilcolorimeter.

mit der bekannten Halbwertstufe des benutzten Indicators ergibt sich so sehr einfach die Lösungsstufe.

Eigenfärbungen oder Trübungen der Versuchslösung können nach dem WALPOLE-Prinzip kompensiert werden.

Die Skalenteilung ist auf 0,05 Einheiten durchgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Anwendung der geeignetsten Indicatoren wenige Hundertstelstufen, ist also recht ansehnlich.

#### e) Mischfarbencolorimeter.

Eine Kombination des gewöhnlichen Colorimeters mit dem Doppelkeilprinzip hat zum Mischfarbencolorimeter geführt<sup>1</sup>. Nur wird die Veränderung des Mischungsverhältnisses der Grenzfarben eines Indicators hier nicht durch die Verwendung keilförmiger Gefäße bewirkt, sondern durch eine gleichzeitige Veränderung der Schichthöhen zwischen planparallelen Flächen und zwar in der Weise, daß die Schichthöhe der einen Grenzlösung um den gleichen Betrag zunimmt, wie die der anderen abnimmt (bei konstanter Gesamtschichthöhe).

<sup>1</sup> Über die Entwicklung des Grundgedankens, der von GILLESPIE stammt, siehe A. THIEL: Marburger Sitzungsber. 1930, 65, 159; 1931, 66, 37.

Durch diese Anordnung wird der große Vorteil erzielt, daß die Farbe der betrachteten Lösungen über das ganze Gesichtsfeld die gleiche ist, während beim Doppelkeil eine gewisse Abstufung von links nach rechts vorhanden ist. Auch läßt sich die optische Vereinigung der beiden zu vergleichenden Farbfelder in einem modernen Colorimeter exakter durchführen und so eine für die genaue Farbvergleiche günstigere Grundlage schaffen.

Der vollkommenste Apparat dieser Art ist das Mischfarbencolorimeter von E. Leitz-Wetzlar.

Das Instrument ist ein Eintauchcolorimeter mit Tauchbechern und massiven Eintauchstäben aus farblosem Glase. Wie die schematische Abb. 42 erkennen läßt, sind 3 Paare von Bechern mit zugehörigen Stäben übereinander angeordnet (von unten nach oben als Satz I, II und III bezeichnet). Die Becher der Sätze I und III stehen fest, diejenigen des Satzes II sind mit den Stäben des Satzes I fest verbunden und mit ihnen mittels je eines Triebes (*Tr. II* und *Tr. I r*) vertikal beweglich.

Auch die Stäbe des Satzes II lassen sich — nur gemeinsam — mit dem Trieb 2 bewegen. Ihre Höhenlage ist so abgepaßt, daß zwischen ihren unteren Enden und der Grundplatte der Tauchbecher von Satz I ein bestimmter freier Raum bleibt, dessen Höhe an der Skala bei *Tr. 2* abgelesen wird. In diesen freien, d. h. nicht von Glasteilen erfüllten Raum teilen sich die in den Bechern von Satz I und II vorhandenen Flüssigkeitshöhen so, daß bei der Betätigung der Triebe *II* und *I r* die Schichthöhe im oberen Becher um ebensoviel zunimmt, wie die im unteren abnimmt (und umgekehrt).

Wird nun in den linken Becher von Satz I die Versuchslösung eingeführt und bei festgelegter Gesamtschichthöhe (an *Tr. 2* eingestellt) der linke obere Becher (Satz II) bis zum Anschlag an den oberen Stab gehoben (mit Trieb *Tr. II*), so befindet sich nunmehr im linken unteren Becher eine Schichthöhe der Versuchslösung, die gleich der Gesamtschichthöhe ist.

In den oberen linken Becher wird etwas reines Lösungsmittel gegeben, das zur Sicherung des optischen Kontaktes zwischen Stab und Becher in Satz II dient.

Auf der rechten Seite kommt in den oberen Becher die „obere“, in den unteren Becher die „untere“ Grenzlösung für den zu benutzenden Indicator.

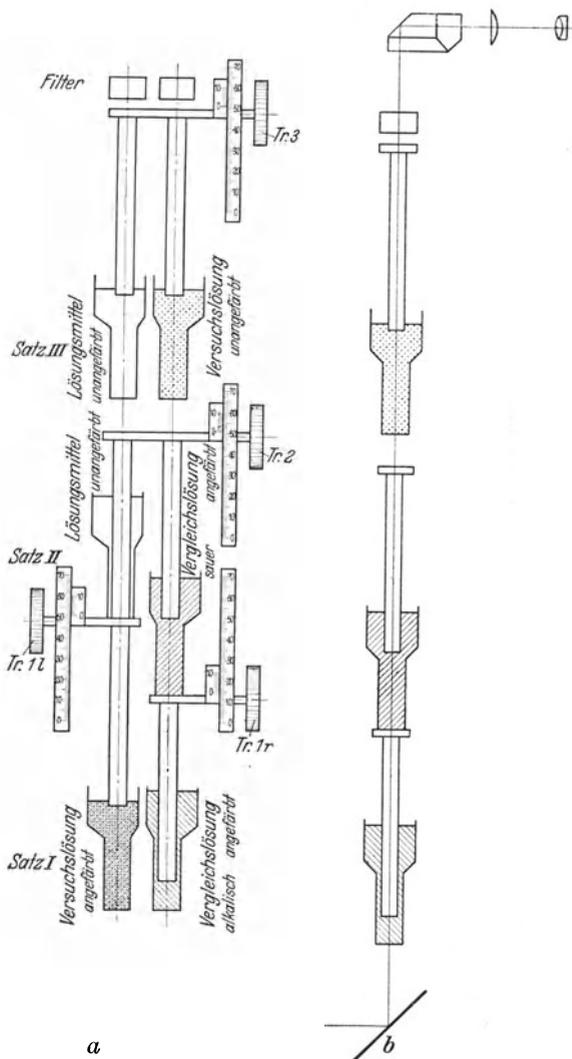


Abb. 42. Mischfarbencolorimeter von E. Leitz (schematisch).

Versuchslösung und beide Grenzlösungen werden mit ihm in gleicher Konzentration angefärbt.

Nun erfolgt die Messung des Umschlagsgrades sehr einfach in der Weise, daß man mittels des Triebes *Tr. 1r* die Höhenlage von oberem Becher + unterem Tauchstab so lange ändert, bis im Okular des Colorimeters die halbmondförmigen Gesichtsfelder auf beiden Seiten identische Farben zeigen. Das dazugehörige Mischungsverhältnis der beiden Grenzfärbungen (entsprechend dem Quotienten  $\frac{a}{1-a}$ ) ergibt sich aus der Ablesung an der Triebkala von *Tr. 1r* im Verein mit der

Gesamthöhe (Ablesung an der Skala von *Tr. 2*). Hieraus folgt in Verbindung mit der Halbwertstufe des benutzten Indicators in bekannter Weise die Säurestufe der Versuchslösung.

Nimmt man eine bestimmte Gesamthöhe (in der Regel 50 mm) als normal an, so läßt sich aus Tabellen, die dem Instrument beigegeben sind, für jede Einstellung auf der Skala von *Tr. 2* bei einem bestimmten Indicator unmittelbar die Versuchsstufe entnehmen. 10 Tabellen, für die verwendeten Umschlagsgebiete von 9 verschiedenen Indicators (der eine davon ist mit 2 Umschlägen beteiligt) berechnet, decken das ganze praktisch in Betracht kommende Stufengebiet von 1,00—11,30.

Die Becher und Stäbe des Satzes *III* dienen zur Kompensation etwa vorhandener Eigenfärbungen oder Trübungen der Versuchslösung. Zu diesem Zwecke wird letztere unangefärbt in den rechten Becher von Satz *III* eingeführt, und zwar in der gleichen Schichthöhe, wie sie die Versuchslösung im linken Becher von Satz *I* zeigt, während der linke Becher von Satz *III* eine Fül-

lung mit reinem Lösungsmittel erhält.

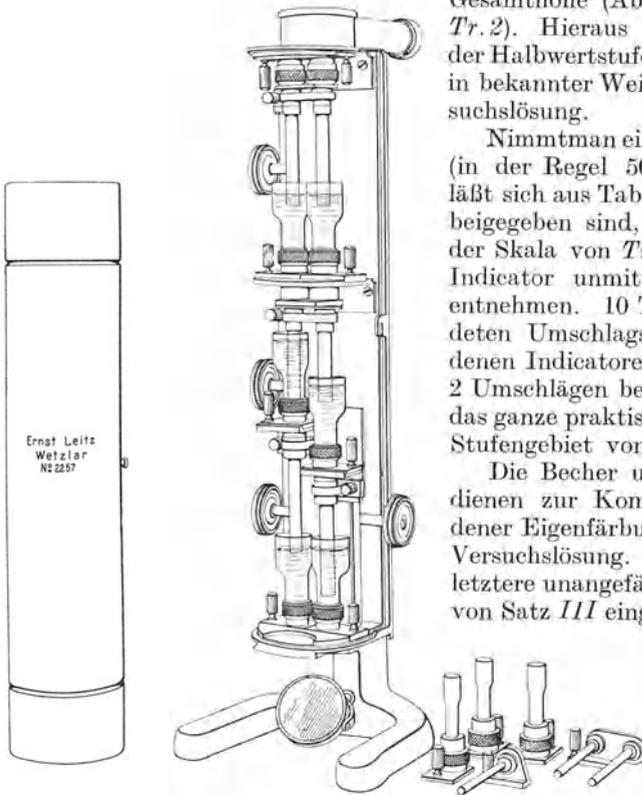


Abb. 43. Mischfarbencolorimeter von E. Leitz (Gesamtansicht).

Die am oberen Ende der Teilabb. 42a abgebildeten „Filter“ sind Flüssigkeitsträger von fester Schichthöhe (10 mm), in die Farbstofflösungen mit günstigsten Lichtfiltereigenschaften eingefüllt werden. Mit ihrer Hilfe werden einfarbige Umschläge in zweifarbige verwandelt, physiologisch weniger günstige zweifarbige Umschläge in günstigere übergeführt.

Über die Herstellung von Vergleichslösungen, Indicatorlösungen und Filterlösungen gibt die Gebrauchsanweisung jede nötige Auskunft. Größte Einfachheit und Bequemlichkeit ist auch darin erzielt.

Die Teilabb. 42b ist eine Strahlengangsskizze. Eine Ansicht der ganzen Apparatur gibt die Abb. 43.

Die Beleuchtung erfolgt am besten mit künstlichen Lichte mittels eines aufgeschobenen Beleuchtungsansatzes. Unter diesen Umständen ist die Meßgenauigkeit so groß, daß die Stufe der Versuchslösung auf 0,01 Einheiten genau

bestimmt werden kann (bei einer Reihe von Einzelablesungen und Mittelbildung). Damit ist die Gekauigkeit der potentiometrischen Methode (mit Drahtgefälle) erreicht.

Für die Untersuchung sehr kleiner Flüssigkeitsmengen ( $1 \text{ cm}^3$  gegen  $11 \text{ cm}^3$  bei der normalen Ausführung) sind Mikrobecher und Mikrostäbe vorgesehen.

#### f) Titrationsmethode.

Das Meßprinzip ist im Abschnitt A, 1, f (S. 148) dargelegt worden. Die angefärbte Versuchslösung und die mit dem gleichen Indicator in gleicher Konzentration versetzte, durch Laugenzusatz auf Stufengleichheit zu bringende Pufferlösung werden in einem Coloriskop, einer Vorrichtung nach Art eines Komparators (s. den Abschnitt a), verglichen.

### 3. Absolute Meßverfahren.

#### a) Spektrographische Methode.

Läßt man die Strahlung einer Lichtquelle, die ein Linienspektrum liefert, durch eine absorbierende Flüssigkeit fallen und zerlegt das Licht darauf spektral, so erweisen sich in dem entstehenden Spektrum diejenigen Linien, die im Gebiete der Absorption liegen, als mehr oder weniger stark geschwächt. Die photographische Aufnahme des Spektrums zeigt also an diesen Stellen eine relativ geringe Schwärzung.

Das Maß der Lichtschwächung kann durch eine Vergleichsaufnahme ohne absorbierendes Medium und photometrische Bestimmung der in den beiden Fällen bewirkten Schwärzung ermittelt werden, wird aber noch einfacher und recht genau in der Weise festgestellt, daß man das Vergleichsspektrum mitphotographiert, nachdem man die Strahlung der Lichtquelle in derjenigen Hälfte des geteilten Strahlenganges, die das Vergleichsspektrum liefert, durch eine geeignete Vorrichtung (rotierender Sektor od. dgl.) meßbar schwächt und dann durch Vergleichung mit dem bewaffneten Auge feststellt, welche Elemente (Linien oder Banden) des Spektrums in beiden Spektren gleichstark erscheinen. Man sucht also die Stellen gleicher Helligkeit auf. Als Lichtquelle dient meist das sehr linienreiche Licht des Eisenbogens.

Das Verfahren ist besonders auch im Ultraviolett vortrefflich brauchbar; seine Ergebnisse sind von der Fähigkeit des Auges, Farbintensitäten oder Farbtöne wahrzunehmen, unabhängig und, wenn man eine physikalische Auswertung der Schwärzungen (mit einem der üblichen Schwärzungsmesser) vornimmt, überhaupt unabhängig von jeder Meßleistung des Auges. Sein Nachteil besteht in dem hohen Preise der notwendigen Apparatur und in der Empfindlichkeit ihrer Teile. Eine Laboratoriumsmethode ist die Spektrographie also nicht.

#### b) Lichtelektrische Methode.

Die letzte Aussage gilt in noch höherem Grade für dieses genaueste aller Meßverfahren.

Hier wird bei Lichtschwächung durch die Messung der Photoströme bewirkt, welche die ungeschwächte und die durch Absorption geschwächte, spektral zerlegte Strahlung in einer lichtelektrischen Zelle erregt. Die Leistung des Auges besteht lediglich in der Ablesung eines Instrumentausschlages. Das Verfahren arbeitet also völlig objektiv, so daß Meßfehler auf Grund unzureichender physiologischer Leistung des Auges wegfallen.

Unter günstigen Bedingungen lassen sich Extinktionskoeffizienten mit einer Genauigkeit von 0,1% messen. Eine eingehendere Beschreibung erübrigt sich an dieser Stelle.

## c) Spektralphotometrische Methode.

Von den Spektralphotometern steht dasjenige nach KÖNIG-MARTENS an erster Stelle, ein Instrument, das auch im Laboratorium bei verständiger Schonung brauchbar ist, dessen Verbreitung aber leider durch den hohen Preis stark beschränkt wird.

Von einer Beschreibung im einzelnen muß abgesehen werden. Doch sei das Meßprinzip hier kurz erläutert.

Das Licht einer intensiven Lichtquelle (Punktlampe, Glühlampe oder Quecksilberbogenlampe) fällt einerseits durch die Versuchslösung, andererseits durch ein Gefäß mit reinem Lösungsmittel. Beide Strahlenbündel werden senkrecht zueinander polarisiert (Wollastonprisma als Polarisator), spektral zerlegt und nach Ausblendung eines bestimmten Spektralstreifens (Monochromasierung) und Einschaltung eines Nicols (Analysator) so in ein Okular gebracht, daß sie zwei unmittelbar aneinander grenzende halbmondförmige Gesichtsfelder monochromatisch beleuchten.

Die Drehung des Analysators gestattet die Helligkeit beider Felder gleich zu machen; der Drehwinkel des Analysators bestimmt das Schwächungsverhältnis für Licht einer bestimmten Wellenlänge. Aus Schwächungsverhältnis, Schichtdicke und Konzentration der Lösung berechnet sich in bekannter Weise der molare Extinktionskoeffizient und damit der Umschlagsgrad eines Indicators.

Indem dieser für verschiedene Spektralgebiete ermittelt wird, gewinnt die Messung größere Zuverlässigkeit (Mittelung des Ergebnisses über das ganze Spektrum hin).

Die Meßgenauigkeit kann mit 1—3% des Extinktionskoeffizienten angesetzt werden. Individuelle Begabung, Disposition und Übung machen sich stark bemerkbar; das Maß der spektralen Reinheit der verwendeten Strahlung kann erheblichen Einfluß auf das Ergebnis gewinnen. Die spektrale Reinheit läßt sich durch die Weite von Zerlegungs- und Ausblendungsspalt variieren.

## d) Messung mit dem Stufenphotometer.

Auch das im Abschnitt „Colorimetrie“ beschriebene Stufenphotometer (Zeiß) kann zu einer Art von Spektralphotometrie benutzt werden. Die spektrale Zerlegung geschieht hier durch Einschaltung „monochromatischer“ Lichtfilter, die Schwächung des nicht der Absorption unterworfenen Strahlenbündels durch Blendenverengung. Die Ergebnisse sind, soweit das bei der unvollkommenen spektralen Reinheit des verwendeten Lichtes möglich ist, recht brauchbar. Die Umrechnung der Durchlässigkeit in Extinktionskoeffizienten, Umschlagsgrade und weiterhin in Säurestufen erfolgt in der uns bereits bekannten Weise.

## e) Absolutcolorimetrie.

Als Absolutcolorimeter wird ein von der Firma Leitz-Wetzlar hergestellter Apparat bezeichnet, der seinem äußeren Aufbau nach ein Colorimeter ist, jedoch die Ausführung absoluter Farbmessungen (Extinktionsmessungen) gestattet. Hierzu befähigt ihn die Verwendung eines flüssigen Graufilters, bestehend aus der Lösung eines Farbstoffgemisches, die im Bereiche des praktisch allein in Betracht kommenden sichtbaren Spektralbezirkes (400—700  $m\mu$ ) konstante Extinktion besitzt und daher grau aussieht (Graufilterlösung, Graulösung). Diese Graulösung spielt die Rolle einer universellen Vergleichslösung. Man findet durch Aufsuchen der äquivalenten Schichtdicke der Graulösung in überraschend einfacher Weise die Extinktion einer Versuchslösung in dem oben genannten Wellenlängenbereiche und zwar an 11 Stellen, die durch die optischen Schwerpunkte der zur Monochromasierung verwendeten Spektralfilter bestimmt

sind. Diese Filter zeigen hinsichtlich ihrer Monochromasie Verbesserungen gegenüber den oben beim Stufenphotometer erwähnten Filtern, so daß im allgemeinen die Versuchsbedingungen immer so gewählt werden können, daß auf beiden Seiten des Gesichtsfeldes identische Färbungen (bei richtiger Einstellung) beobachtet werden.

Das Absolutcolorimeter kann bei größter Einfachheit des Aufbaus und demgemäß niedrigem Preise sowie beim Besitze aller Eigenschaften eines Laboratoriumsapparates viele sonst dem Spektralphotometer zufallenden Aufgaben ohne Einbuße an Genauigkeit lösen. Vermöge gewisser Kunstgriffe methodischer Art lassen sich die Messungen so gestalten, daß das Ergebnis unmittelbar an der Tauchtiefenskala der Graulösung abgelesen werden kann. Näheres ist im Abschnitte „Colorimetrie“ dieses Handbuches (S. 403), sowie in der Sonderliteratur<sup>1</sup> zu finden. Bei der Anwendung der Absolutcolorimetrie auf die Aufgaben der gewöhnlichen Colorimetrie wird die Verwendung der sonst für jeden einzelnen Fall erforderlichen besonderen Vergleichslösung vermieden und zudem eine beträchtliche Erhöhung der Meßgenauigkeit erzielt.

---

<sup>1</sup>A. THIEL u. R. DIEHL: Marburger Sitzungsber. 1932, 67, 11; A. THIEL u. W. THIEL: Chem. Fabrik 1932, 5, 409.

# Indikatorenkunde.

Von

Professor **DR. A. THIEL**-Marburg.

Mit 2 Abbildungen.

## I. Allgemeiner Teil.

### 1. Begriff des Indicators.

Unter „Indicatoren“ sollen hier lediglich die Farbindicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie verstanden werden<sup>1</sup>. Es sind das Farbstoffe, deren Farbe in gesetzmäßiger Weise von der Konzentration der Wasserstoffionen (und Hydroxylionen) wäßriger Lösungen abhängt. Diese Beziehungen beruhen darauf, daß die Indicatoren selbst Säure- und Baseneigenschaften (manchmal beides) besitzen. Daher muß z. B. für einen sauren Indicator, den wir allgemein mit dem Symbol HX bezeichnen wollen, die Gleichgewichtsgleichung



gelten und demgemäß auch die weitere Gleichung

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = K_x, \quad (1)$$

in der die eingeklammerten Symbole Konzentrationen<sup>2</sup> bedeuten. Die Größe  $K_x$  ist die Dissoziations-(Affinitäts)-Konstante des Stoffes HX.

Ganz analog ist für einen basischen Indicator zu schreiben:



und

$$\frac{[\text{Y}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{YOH}]} = K_y. \quad (2)$$

Nun gilt aber für alle (verdünnten) wäßrigen Lösungen die Beziehung

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_w = K_w', \quad (3)$$

d. h. es ist das Produkt der Ionenkonzentrationen  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , das „Ionenprodukt des Wassers“, bei gegebener Temperatur eine Konstante, deren Wert nur von der Temperatur abhängt und mit dieser ansteigt<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Ausführlichere Literatur bei A. THIEL: Der Stand der Indicatorenfrage. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. 1911, 16, H. 8/10. — N. BJERRUM: Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen. Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vortr. 1914, 21, H. 1/3. — I. M. KOLTHOFF: Säure-Basen-Indicatoren. (4. Aufl. des Buches: Der Gebrauch von Farbindicatoren). Berlin 1932.

<sup>2</sup> Streng genommen sind an Stelle der Konzentrationen die „Aktivitäten“ der Gleichgewichtsteilnehmer zu setzen. Dieses sind Größen, die sich aus den Konzentrationen durch Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Gleichgewichtsteilnehmern, dem Lösungsmittel und den sonst noch in der Lösung befindlichen Ionen herleiten (neuere Theorie der Elektrolyte).

<sup>3</sup> In verdünnten wäßrigen Lösungen ist  $[\text{H}_2\text{O}]$ , die Konzentration des ungespaltenen Wassers, praktisch unveränderlich.

<sup>4</sup> Die für das Temperaturgebiet von 0—200° gültigen  $K_w'$ -Werte sind zu finden in KÜSTER-THIEL: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker usw., 35.—40. Aufl. 1929, S. 93.

Wir können daher  $[\text{OH}^-]$  immer auch durch  $[\text{H}^+]$  ausdrücken  $\left([\text{OH}^-] = \frac{K'_w}{[\text{H}^+]}\right)$  und mithin die Gleichung (2) auch in der Form schreiben:

$$\frac{[\text{Y}^+] \cdot K'_w}{[\text{YOH}] \cdot [\text{H}^+]} = K_y$$

oder

$$\frac{[\text{Y}^+]}{[\text{YOH}] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_y}{K'_w} = K'_y, \quad (4)$$

d. h. auch bei den basischen Indicatoren besteht, wie bei den sauren, ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissoziation und  $\text{H}^+$ -Konzentration. Nur ist hier der Sinn der Abhängigkeit der umgekehrte: während die umgeformte Gleichung (4):

$$\frac{[\text{Y}^+]}{[\text{YOH}]} = K'_y \cdot [\text{H}^+] \quad (5)$$

erkennen läßt, daß der Bruchteil eines basischen Indicators, der in Ionenform (als Kation) vorhanden ist,  $\alpha_y = \frac{[\text{Y}^+]}{[\text{Y}^+] + [\text{YOH}]}$ , um so größer ist, je größer  $[\text{H}^+]$  ist (bei gegebenem Werte von  $K'_y$ ), zeigt die umgeformte Gleichung (3), nämlich

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_x}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

daß der in Ionenform (als Anion) befindliche Bruchteil eines sauren Indicators  $\alpha_x = \frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-] + [\text{HX}]}$  um so kleiner ist, je größer  $[\text{H}^+]$  gewählt wird.

Jedenfalls ist danach klar, daß bei sauren wie bei basischen Indicatoren der Spaltungsgrad ( $\alpha_x$  bzw.  $\alpha_y$ ) gesetzmäßig von  $[\text{H}^+]$  abhängt.

Für die Herleitung des Zusammenhanges zwischen der Farbe der Indicatoren und der Wasserstoffionenkonzentration ( $[\text{H}^+]$ ) bedarf es nun noch einer Beziehung zwischen Spaltungsgrad und Farbe. Diese wird dadurch hergestellt, daß Indicatoren eben gerade solche Säuren oder Basen sind, bei denen Ionen und ungespaltene Stoffe verschiedene Farben besitzen.

Die Ursache dieser fundamentalen physikalischen Verschiedenheiten beruht auf chemischen Konstitutionsverschiedenheiten in dem Sinne, daß sich Ionen einerseits und ungespaltene Stoffe andererseits von isomeren Formen der Indicatoren ableiten. Hierbei braucht nicht notwendig eine Identität zwischen Farbgleichgewicht und elektrolytischem Gleichgewicht zu bestehen, wobei also die Ionen ausschließlich der einen Indicatorform, der ungespaltene Stoff ausschließlich der anderen angehören würden. Vielmehr können sich Ionen einerseits und ungespaltene Stoffe andererseits von beiden Farbformen herleiten, wenn dies nur in genügend verschiedenen Grade geschieht, indem also z. B. die Ionen zum größeren Teile Derivate des einen, die ungespaltenen Stoffe zum größeren Teile Derivate des anderen Isomeren sind. Fälle der einen und der anderen Art werden wir im speziellen Teil kennen lernen.

Ganz gleichgültig aber, ob praktisch völlige oder ob unvollständige Deckung von Farbgleichgewicht und elektrolytischem Gleichgewicht stattfindet, so gilt doch wegen des notwendigerweise konstanten Verhältnisses, in dem sich ein bestimmter Gleichgewichtsteilnehmer (Ion oder ungespaltener Stoff) von den beiden isomeren Farbstoffen herleitet, bei allen sauren Indikatoren die Beziehung

$$\alpha_x = \frac{[\text{X}^-]}{[\text{X}^-] + [\text{HX}]}$$

und bei allen basischen Indicatoren die Beziehung

$$\alpha_y = \frac{[Y^+]}{[Y^+] + [YOH]}$$

auch in dem Sinne, daß  $\alpha_x$  und  $\alpha_y$  die „Umschlagsgrade“ der Indicatoren bedeuten, d. h. die Bruchteile, die in einer Mischung von ungespaltenen Indicatoren und Ionen sich im „ionenfarbigen“ Zustande befinden. Hierbei kann die „Ionenfarbe“ als die eine der beiden „Grenzfalten“ eine „reine Farbe“ oder auch eine „Mischfarbe“<sup>1</sup> sein, je nachdem, ob sich Ionengleichgewichte und Umlagerungsgleichgewichte decken oder nicht. Das gleiche gilt sinngemäß für die andere „Grenzfalte“, die dem völlig ungespaltenen Zustande des Indicators (den undissoziierten Stoffen HX und YOH) entspricht.

Beachtet man, daß, wenn der Bruchteil  $\alpha$  in der einen Grenzfarbe vorhanden ist, der Rest, also  $1-\alpha$ , in dem anderen vorhanden sein muß, so resultieren die weiteren Gleichungen

$$\frac{\alpha_x}{1-\alpha_x} = \frac{K_x}{[H^+]} \quad (7)$$

und

$$\frac{\alpha_y}{1-\alpha_y} = K'_y \cdot [H^+]. \quad (8)$$

$\frac{\alpha}{1-\alpha}$  ist das „Umschlagsverhältnis“.

Als weiteres charakteristisches Kennzeichen der Indicatoren ist zu nennen, daß der Übergang in die Isomerenderivate und die Einstellung der zugehörigen Gleichgewichte beiderseits (bei Ionisation und Ionisationsrückgang) praktisch momentan, also nicht nach Art einer erkennbaren Zeitreaktion, erfolgt. Der eigentliche Indicatorumschlag (Farbumschlag) verläuft also unmeßbar schnell<sup>2</sup>.

## 2. Umschlagsgrad und Säurestufe. Halbwertstufe. Umschlagsgebiet (Umschlagsintervall).

Wie sich aus den allgemeinen Gleichungen für das Umschlagsverhältnis  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  (7, 8) ergibt, ist dieses eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration  $[H^+]$ , und zwar entweder ihr selbst (8) oder ihrem Kehrwerte (reziproken Werte) (7) proportional.

Nun ist es wegen des sehr großen Konzentrationsbereiches, in dem sich  $[H^+]$  ändern kann (zwischen etwa 1 und  $10^{-14}$ ) üblich geworden, den Wert von  $[H^+]$  als Zehnerpotenz auszudrücken (H. FRIEDENTHAL, 1904<sup>3</sup>) und den (ganzen oder gebrochenen) negativ genommenen Exponenten dieser Zehnerpotenz als Maßzahl für die Wasserstoffionenkonzentration<sup>4</sup> zu benutzen. Für diese Größe hat S. P. L. SÖRENSEN<sup>5</sup> das Symbol  $p_{H^+}$  und die Bezeichnung „Wasserstoffionenexponent“ vorgeschlagen. Dieser Vorschlag hat sich für das Symbol (unter Vereinfachung zu  $p_H$ ) allgemein durchgesetzt, während die

<sup>1</sup> Als Mischfarbe wäre in diesem Sinne auch eine Mischung von Farblich mit Farblos zu bezeichnen.

<sup>2</sup> Ausnahmen kommen nur bei wenigen jetzt nicht mehr als Indicatoren gebräuchlichen Farbstoffen vor.

<sup>3</sup> H. FRIEDENTHAL: Zeitschr. Elektrochem. 1904, 10, 114.

<sup>4</sup> Auf potentiometrischem Wege findet man unmittelbar die Wasserstoffionen-Aktivität. Benutzt man also die Potentiometrie als Grundlage für die Stufenmessung (s. weiter unten), so bedeutet  $p_H$  den negativen BRIGGSchen Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität.

<sup>5</sup> S. P. L. SÖRENSEN: Biochem. Zeitschr. 1909, 21, 134.

Bezeichnung selbst — wohl wegen ihrer Länge — nicht in Aufnahme gekommen ist. Es wird vielmehr in der Regel das Symbol selbst als Wort gebraucht, und dieses ist sogar in Wortzusammensetzungen übergegangen. Dabei ist ganz vergessen worden, daß bereits FRIEDENTHAL für den gleichen Begriff die kurze und eindeutige Bezeichnung „Stufe“ geprägt hatte (im Sinne von Wasserstoffionenstufe oder Säurestufe), und so erscheint es angebracht, diesen historisch älteren Namen wieder in Gebrauch zu nehmen und sich der leider üblich gewordenen Wortungeheuer, wie Pehamessung, Pehameter usw., wieder zu entledigen.

Wir werden hier demgemäß durchweg nur von Stufen (Säurestufen), Stufenwerten, Stufenmessung usw. sprechen. Als international verständliche Bezeichnung für Stufenmessung wird das Wort *Bathmetrie* (von  $\delta$  βαθμός = die Stufe) benutzt.

Wir schreiben also nunmehr

$$[\text{H}^+] = 10^{-p_{\text{H}}}$$

und mithin  $p_{\text{H}} = -\log [\text{H}^+]$  (log = BRIGGScher Logarithmus). Auf dieser Grundlage erfahen die Gleichungen (7) und (8) eine wesentliche Vereinfachung.

Wir finden durch Logarithmieren

$$\log \frac{\alpha_x}{1-\alpha_x} = \log K_x - \log [\text{H}^+] = \log K_x + p_{\text{H}} \quad (9)$$

und

$$\log \frac{\alpha_y}{1-\alpha_y} = \log K'_y + \log [\text{H}^+] = \log K'_y - p_{\text{H}}. \quad (10)$$

Diese Beziehungen bedeuten, daß sich der Logarithmus des Umschlagsverhältnisses  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  um den gleichen absoluten Betrag ändert wie die Säurestufe  $p_{\text{H}}$ .

Kennt man also den Umschlagsgrad  $\alpha$  (und damit das Umschlagsverhältnis) sowie die zugehörige Säurestufe, so hat man damit auch  $K_x$  bzw.  $K'_y$  und beherrscht dadurch völlig die Umschlagserscheinung des Indicators.

Andererseits ist die Bestimmung des Umschlagsgrades eines Indicators, dessen  $K$ -Wert bekannt ist, ein Mittel zur Messung der Säurestufe. Hierauf beruht die optische (colorimetrische) *Bathmetrie*, die an anderer Stelle ausführlich behandelt wird.

Für den Fall, daß  $\alpha = 0,5$ , der Indicator also gerade zur Hälfte umgeschlagen ist, nimmt das Umschlagsverhältnis den Wert 1 an. Sein Logarithmus ist also gleich Null, und daher wird (wenn wir die zugehörige Säurestufen mit  $p_{\text{H}^{1/2}}$  bezeichnen)

$$\log K_x = -p_{\text{H}^{1/2}}$$

und

$$\log K'_y = +p_{\text{H}^{1/2}},$$

sowie<sup>1</sup>

$$\log K_y = \log K'_y + \log K'_w = +p_{\text{H}^{1/2}} + \log K'_w.$$

Das bedeutet also, daß die Gleichgewichtskonstante eines Indicators in einer höchst einfachen Zahlenbeziehung zu  $p_{\text{H}^{1/2}}$ , seiner „Halbwertstufe“, steht. Es ist daher die Halbwertstufe  $p_{\text{H}^{1/2}}$  als charakteristische Stoffkonstante eines Indicators von gleicher Bedeutung wie die Gleichgewichtskonstante und wird denn auch vorwiegend statt der letzteren gebraucht.

Beiderseits von der Halbwertstufe nimmt das Umschlagsverhältnis mit dem Stufenabstande gleichförmig zu und ab, und zwar steigt es einerseits bis zum Werte  $+\infty$  (für  $\alpha = 1,0$ ) und fällt andererseits bis auf Null (für  $\alpha = 0$ ).

<sup>1</sup> Siehe Gleichung (4).

Stellt man den Umschlagsgrad selber, z. B. für HX, als Funktion der Säurestufe dar<sup>1</sup>, und zwar so, daß  $p_{H^{1/2}}$  (bei  $p_H$  als Abscisse) im Anfangspunkte des Koordinatensystems liegt, und nach rechts und links die Abstände der Säurestufe von der Halbwertstufe,  $\Delta p_H = p_H - p_{H^{1/2}}$ , aufgetragen werden, so erhält man die in Abb. 1 dargestellte S-förmige Kurve, die Umschlagskurve oder Charakteristik des Indicators.

Sie hat bei basischen Indicatoren die gleiche Gestalt, wenn die Vorzeichen von  $\Delta p_H$  vertauscht werden oder zunehmender Umschlag im Sinne abnehmender Ionenbildung (also umgekehrt wie bei HX) gerechnet wird.

Die hier besprochene Charakteristik ist allen als einwertige Säure oder Base wirkende Indicatoren gemeinsam. Von Fall zu Fall verschieden ist nur die Lage der Halbwertstufe im Stufengebiete.

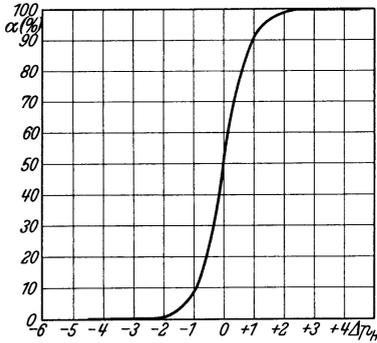


Abb. 1. Umschlagskurve (Charakteristik) eines (einwertigen) Indicators.

Wie man sieht, verläuft die Umschlagskurve unten und oben zur  $p_H$ -Achse asymptotisch, d. h. erst in unendlich großem Abstände ( $\Delta p_H$ ) von der Halbwertstufe wird der Umschlagsgrad streng  $= 0$  oder  $= 1$ . Das bedeutet also, daß das Umschlagsgebiet eines Indicators theoretisch eine unendlich große Zahl von Säurestufen umfaßt.

Für praktische Verhältnisse kommt dagegen nur ein beschränktes Säurestufengebiet als Umschlagsintervall in Betracht, nämlich dasjenige Gebiet, innerhalb dessen sich Farbänderungen des Indicators tatsächlich noch beobachten lassen. Je nach der Art der Beobachtungs- und Meßmethode, ihrer Empfindlichkeit und Genauigkeit wird man dem Umschlagsintervall mithin verschiedene Ausdehnung zusprechen müssen.

Setzt man die Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit — was für das Auge allerdings schon viel zu weit gegriffen ist — mit 1% und 99% Umschlag an, so entspricht das Umschlagverhältnissen von etwa 0,01 und etwa 100 oder Logarithmenwerten von  $-2$  und  $+2$ , d. h. das Umschlagsgebiet erstreckt sich über je 2 Stufen oberhalb und unterhalb von der Halbwertstufe hinweg und umfaßt somit 4 Stufen.

In den meisten Fällen wird man sich bei okularer Beobachtung mit den Grenzen von 10% und 90% Umschlag begnügen müssen und demgemäß mit einer Umschlagsbreite von etwa 2 Stufen zu rechnen haben. Aus physiologischen Gründen hängt die Breite des Umschlagsgebietes sehr wesentlich auch von der Art der Farben ab, da diese für das Unterscheidungsvermögen und damit für die Grenzziehung von großer Bedeutung sind.

So kommt es, daß man die praktischen Grenzen des Umschlagsgebietes von Fall zu Fall verschieden angeben muß, obwohl bei allen (acidimetrisch einwertigen) Indicatoren die gleiche Abhängigkeit des Umschlaggrades von dem Abstände zwischen vorliegender Säurestufe und Halbwertstufe gilt.

Nach dem Vorstehenden ist nun auch klar, daß von einem bestimmten „Umschlagspunkte“ bei keinem Indicator die Rede sein kann. Leider findet sich diese gänzlich verfehlt Bezeichnung auch jetzt gelegentlich noch im Schrifttum vor.

<sup>1</sup> Nach der Gleichung

$$\alpha = \frac{\text{Num}(\log K_x + p_H)}{1 + \text{Num}(\log K_x + p_H)} = \frac{\text{Num}(p_H - p_{H^{1/2}})}{1 + \text{Num}(p_H - p_{H^{1/2}})} = \frac{\text{Num} \Delta p_H}{1 + \text{Num} \Delta p_H} \quad (11)$$

Je kleiner der Zahlenwert der Halbwertstufe eines Indicators ist, je weiter sie also im Gebiete saurer Reaktion ( $p_H < 7,0$ ) liegt, desto stärker ist der Indicator, wenn er saure Natur, und desto schwächer ist er, wenn er basische Natur besitzt. Analog spricht die mehr oder weniger weit im alkalischen Gebiete ( $p_H > 7,0$ ) liegende Halbwertstufe eines Indicators für seine größere oder geringere Stärke als Base und seine weniger oder mehr ausgesprochene Schwäche als Säure. Wirklich starke Säuren oder Basen, deren Ionenspaltung mit einem Farbumschlage Hand in Hand ginge, gibt es nicht. Das hängt damit zusammen, daß starke Elektrolyte überhaupt keine bedeutenden Ionisationsverschiedenheiten erkennen lassen, und findet im übrigen besonders durch die neuere Theorie der Elektrolyte seine plausible Deutung. Die meisten Indicatoren sind ausgesprochen schwache Säuren oder Basen.

### 3. Mehrwertige Säuren oder Basen sowie Ampholyte als Indicatoren.

Viele Indicatoren sind mehrwertige Elektrolyte, insbesondere mehrbasische Säuren. Liegen die Halbwertstufen ihrer Betätigungsgebiete genügend weit d. h. etwa 4 Stufen oder mehr, auseinander, so stören sich die beiden Teilerscheinungen gegenseitig nicht. Wenn also nur einer der beiden Salzbildungsvorgänge mit einem Farbumschlage verbunden ist, so verläuft er für sich genau so, wie das im vorigen Abschnitte für einwertige Indicatoren dargelegt worden ist. Sind beide Teilvorgänge zugleich Umschlagsreaktionen, so treten die beiden Umschläge (bei fortschreitender Stufenänderung in bestimmtem Sinne) ungestört nach einander auf.

Das gleiche gilt auch für die Kombination einer sauren mit einer basischen Funktion bei demselben Indicatorstoffe. Wir werden derartige Fälle im speziellen Teile kennen lernen.

Dagegen treten wesentliche Komplikationen ein, wenn sich zwei Betätigungsgebiete gegenseitig zum Teil überdecken (Differenz der Halbwertstufen  $< 4$ ).

Handelt es sich etwa um eine zweibasische Indicatorsäure, bei der nur die eine, z. B. die schwächere Dissoziationsstufe einen Farbumschlag bedingt<sup>1</sup>, so gehorcht der Umschlagsgrad  $\alpha$  der Gleichung

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 [H^+] + [H^+]^2},$$

wobei  $K_1$  und  $K_2$  die Dissoziationskonstanten der ersten und der zweiten sauren Funktion darstellen.

Die Umschlagskurve (Charakteristik) verläuft in diesem Falle weniger steil, und das Umschlagsintervall erscheint auseinandergezogen, erweitert. Die oben angegebene einfache Beziehung zwischen  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  bzw.  $\alpha$  und  $\Delta p_H$  (9, 10, 11) gilt also in derartigen Fällen nicht. Für mehrwertige Basen treten analoge Entwicklungen in Kraft.

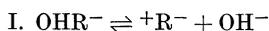
Besondere Verhältnisse greifen Platz, wenn Indicatoren gleichzeitig saure und basische Natur entfalten, sog. Ampholyte (amphotere Elektrolyte) sind.

Hierbei sind drei grundsätzlich verschiedene Fälle zu unterscheiden. Sind die beiden Funktionen (als Säure und als Base) so schwach, daß ihre Halbwertstufen um 4 oder mehr Stufen auseinanderliegen, so stören sie sich gegenseitig nicht. Die Basenfunktion macht sich erst bemerkbar, wenn die Säure praktisch vollkommen in ungespaltener Form vorliegt. Demgemäß verlaufen auch die mit den elektrochemischen Vorgängen etwa verknüpften beiden

<sup>1</sup> Hierbei sollen Salzbildung in der zweiten Dissoziationsstufe und Farbänderung sich decken.

Farbumschläge jeder für sich in normaler Weise. Der zweite Fall betrifft eine Kombination einer starken Säure mit einer schwachen Base, wie sie etwa bei Aminosulfonsäuren vorliegt (der analoge Fall einer starken Base und schwachen Säure kommt bei Indicatoren nicht vor). Bei derartigen Ampholyten ist in allen praktisch vorkommenden wäßrigen Lösungen die Abdissoziation des Wasserstoffions der sauren Gruppe vollkommen, wenn die Betätigung der Basennatur einsetzt; als ungespaltene Form der Base fungiert daher das Anion der Säure. Die Bildung des Kations der Base führt mithin zu einem gleichzeitig negativ und positiv geladenen Gebilde, einem „Zwitterion“. Der Übergang des Anions in das Zwitterion verläuft, wenn mit Farbumschlag verbunden, in normaler, der Salzbildung einwertiger Säuren oder Basen entsprechender Weise. Die Halbwertstufe entspricht der Affinitätskonstante der Basenfunktion.

Sind endlich Säure- und Basenfunktion von mittlerer Stärke, so daß die Halbwertstufen weniger als 4 Stufen auseinanderliegen, so überlagern sich die auf der Bildung des Zwitterions aus dem Anion und die auf der Bildung des Kations aus dem Zwitterion beruhenden Farbvorgänge, die also den Teilvorgängen



und



entsprechen, und es kommt zu komplizierten Gleichgewichten, etwa ähnlich den bei mehrwertigen Säuren oder Basen auftretenden. Die hierbei vorhandenen Halbwertstufen kennzeichnen die Affinitätskonstanten der Basenfunktion und der Säurefunktion.

#### 4. Einfarbige und mehrfarbige Indicatoren.

Bei manchen Indicatoren ist die eine isomere Form farblos: einfarbige Indikatoren. Der Farbumschlag vollzieht sich dann also von Farblos nach Farblich, und sein Fortschreiten bedingt eine Zunahme der Farbintensität (bei unveränderter Farbqualität) bis zu einem Maximalwerte, der dem vollkommenen Umschlage des gesamten in der Lösung vorhandenen Indicators in die farbige Grenzform entspricht. Die Intensität der Färbung hängt also einerseits von der Indicatorkonzentration und andererseits vom Umschlagsgrade des Indicators ab; beide Größen können sich hinsichtlich der Wirkung auf den Farbzustand gegenseitig vertreten, so daß also z. B. ein niedriger Umschlagsgrad bei hoher Indicatorkonzentration denselben Färbungseffekt hervorrufen kann wie ein hoher Umschlagsgrad bei niedriger Indicatorkonzentration. Die Farbintensität ist mit anderen Worten proportional dem Produkte  $c \cdot a$ . Es kann daher eine bestimmte Farbintensität je nach dem Werte der Indicatorkonzentration  $c$  ganz verschiedenen Umschlagsgraden  $a$  und demgemäß auch sehr verschiedenen Stufenabständen  $\Delta p_H$  von der Halbwertstufe, d. h. sehr verschiedenen Stufen der Versuchslösung entsprechen.

Die mehrfarbigen Indicatoren sind durch die Farblichkeit aller ihrer Derivate, deren Zahl bei Mehrwertigkeit größer als zwei sein kann, gekennzeichnet. Bei ihnen bewirkt der Umschlag den Übergang von einer Farbe in eine andere unter Zwischenschaltung einer stetigen Folge von Mischfarben. Wie bei den einfarbigen Indicatoren ist auch hier der Umschlagsgrad maßgebend für die Intensität der einen der beiden Farben in der Lösung. Bei okularer Beurteilung kommen aber stets beide Farben zugleich zur Wirkung, so daß der Umschlagsgrad für das Auge den Ton der Mischfarbe bedingt. Die Indicatorkonzentration kann bei gleichem Umschlagsgrade (außer der Mischfarbenintensität) aus physiologischen Gründen auch den Farbton mitbedingen. Eine eindeutige,

einfache Beziehung zwischen Indicatorkonzentration, Farbzustand und Stufe, wie bei einfarbigen Indicatoren, besteht hier jedoch nicht. Die eindeutige Bestimmung der Säurestufe aus dem Umschlagsgrade mit Hilfe der Mischfarbenqualität setzt daher eine Verfügung über die Indicatorkonzentration voraus und beruht auf dem besonderen Verfahren der Mischfarbencolorimetrie.

### 5. Erkennbarkeit der Farbumschläge.

Wie bereits erwähnt, besteht der Umschlag eines einfarbigen Indicators in einer allmählich (bis zu einer oberen Grenze) verlaufende Intensitätssteigerung einer und derselben Farbe. Die Festlegung eines bestimmten Punktes in dieser Skala gleicher, nur verschieden intensiver Farben ist im allgemeinen nur mit Hilfe einer Vergleichsfärbung möglich. In der Praxis definiert man daher den „Indicatorumschlag“ gewöhnlich als denjenigen Punkt, in dem sich die typische Indicatorfarbe eben bemerkbar macht, und spricht in diesem Sinne von einem „Umschlagspunkte“ des Indicators in der Stufenskala. Es ist aus dem oben Erörterten einleuchtend, daß dabei die Indicatorkonzentration eine sehr wichtige Rolle spielt. Die genannte mehr qualitative Farbermittlung ist ein nur ziemlich rohes Verfahren. Genauere Ergebnisse liefert lediglich das Arbeiten mit Vergleichsfärbungen, insbesondere im Colorimeter. Die Meßfehler betragen bei einer solchen colorimetrischen Ermittlung von Farbintensitäten immerhin mehrere Prozente. Gelbe und rote Farben wirken physiologisch besonders ungünstig und ergeben eine geringere Meßgenauigkeit<sup>1</sup>.

Wesentlich empfindlicher als gegen Unterschiede der Intensität einer und derselben Farbe ist das normale Auge gegen Unterschiede im Farbton bei zweifarbigem Umschlägen. Daher sind die zweifarbigem Indicatoren in dieser Hinsicht den einfarbigem grundsätzlich überlegen. Auch kann man hier in vielen Fällen eine bestimmte Mischfarbe und damit den Umschlagsgrad besser kennzeichnen und daher auch ohne eigentliche Vergleichsfärbung fixieren. In vollem Umfange entfalten die zweifarbigem Indicatoren ihre Vorzüge bei der Mischfarbencolorimetrie, die eine sehr exakte Messung von Umschlagsgraden und damit auch von Säurestufen gestattet.

Nicht alle zweifarbigem Farbumschläge sind physiologisch gleich günstig. Weniger scharf kann z. B. das Auge im allgemeinen Mischfarbentöne zwischen Rot und Gelb unterscheiden.

In solchen Fällen kann man die Lichtfiltermethode anwenden, um physiologisch ungünstige Farbübergänge in günstiger liegende umzuwandeln. So erhält man z. B. hinter einen geeigneten Blaufilter anstatt des Überganges von Gelb nach Rot einen solchen von Grün nach Violett, der für das Auge weit schärfere Unterscheidungsmöglichkeiten bietet.

Die gleiche Methode kann dazu dienen, einfarbige Farbumschläge in zweifarbigem zu verwandeln, z. B. den Übergang von Farblos in Gelb mit Hilfe eines blaugrünen Filters in einen solchen aus Blaugrün in Gelbgrün, der ebenfalls für das Auge recht günstig liegt.

Statt vorgeschalteter Farbfilter lassen sich für den praktischen Gebrauch, namentlich bei Titrationen, auch Farbstoffgemische in gemeinsamer Lösung verwenden, also Indicatoren mit geeigneten Zusatzfarbstoffen, die entweder  $[H^+]$ -unempfindlich oder auch selbst Indicatoren sein können<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. auch die Angaben von C. FRICK: Chem. Fabrik 1932, 5, 481 u. von N. E. PESTOW: Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 89, 9.

<sup>2</sup> Über die Lichtfiltermethode siehe A. THIEL u. R. DIEHL: Marburger Sitzungsber. 1929, 64, 79. Beispiele für „Mischindicatoren“ gibt I. M. KOLTHOFF: Biochem. Zeitschr. 1927, 189, 28.

## 6. Einfluß der Versuchsbedingungen: Temperatur, Gegenwart von Salzen, Anwesenheit von Kolloiden, Beimischung fremder Lösungsmittel.

Die Affinitätskonstanten der Indicatorstoffe und die Gleichgewichtskonstanten ihrer Isomerenumwandlungen sind von der Temperatur abhängig. Daher zeigen auch die Halbwertstufen der Indicatoren eine mehr oder weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit.

Man darf also die für eine bestimmte Temperatur, z. B. 10°, gültigen Indicatoreigenschaften keineswegs ohne weiteres auch bei stark abweichender Temperatur, etwa 0° oder gar 100°, voraussetzen, muß vielmehr die für derartige Versuchsbedingungen gültigen Werte (insbesondere die Halbwertstufen) besonders ermitteln<sup>1</sup>. Das gilt für alle Verwendungszwecke der Indicatoren, vor allem aber für ihre Anwendung zur genaueren Messung von Säurestufen.

Ob die Indicatorfarben selbst, also die einerseits bei 0%, andererseits bei 100% Umschlag vorhandenen Farben, die „Grenzfarben“, auch noch qualitativen Veränderungen bei Änderung der Temperatur unterworfen sind, ist nicht allgemein bekannt. In manchen Fällen, in denen die Grenzfarbe ebenfalls das Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen verschiedenfarbigen Stoffen darstellt, ist ein solcher Einfluß der Temperatur wahrscheinlich, teilweise auch schon nachgewiesen.

Salzartige Fremdstoffe, insbesondere Neutralsalze, wie NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw., üben, wenn in größeren Konzentrationen vorhanden, in doppelter Hinsicht einen Einfluß auf Indicatoren aus. Einmal verändern sie die Lage der Halbwertstufe, indem sie diese entweder nach kleineren oder auch größeren Stufenwerten (p<sub>H</sub>-Werten) verschieben. Diese Wirkung nennt man den „Salzfehler“ der Indicatoren in engerem Sinne. Sein Betrag steigt mit der Konzentration eines Salzes und ist im übrigen von der Art der Salze abhängig und von Indicator zu Indicator individuell verschieden<sup>2</sup>.

Dieser Salzfehler beruht auf die Verschiebung der elektrolytischen Gleichgewichte beim Indicator, wenn man diese als Funktion der Konzentration darstellt, durch die Wirkung der fremden Ionen und erklärt sich zwanglos mit Hilfe der neueren Theorie der Elektrolyte.

Der zweite Einfluß der Salze äußert sich in einer qualitativen Veränderung der Grenzfarben (manchmal nur einer von ihnen) und tritt in der Gesamtwirkung im allgemeinen hinter dem Salzfehler im engeren Sinne zurück. Immerhin ist bei genauen colorimetrischen Messungen auch die qualitative Farbänderung zu beachten. Außer spektralen Verschiebungen der Absorptionsbanden kommen beim qualitativen Salzeinfluß auch Änderungen der Größe der Absorption in Betracht. Die Erforschung dieser Zusammenhänge ist noch in vollem Flusse.

Unter „Kolloidfehler“ versteht man die Verschiebung von Indicatorfarbgleichgewichten durch die Gegenwart von Kolloidstoffen. Unter diesen spielen Eiweißstoffe und deren Abbauprodukte in der Praxis die Hauptrolle. Die Ursache der Veränderung ist, wie an einigen speziellen Beispielen wahrscheinlich gemacht werden konnte, die Adsorption bestimmter Teilnehmer der Farbgleichgewichte an den Ultramikronen der Kolloide und die dadurch bedingte Entfernung des adsorbierten Bestandteiles aus dem wäßrigen Gleichgewichtsgemisch, das demzufolge eine Neueinstellung des Gleichgewichtes durchmacht. Die adsorbierten Bestandteile behalten dabei ihre Farbstoffeigenschaften im wesentlichen unverändert bei. Daher kommt es, daß das Farbgleichgewicht eine Veränderung im Sinne einer Verstärkung der den adsorbierten Bestandteilen

<sup>1</sup> Angaben darüber bei KOLTHOFF: Säure-Basen-Indicatoren.

<sup>2</sup> Zahlenmaterial bei KOLTHOFF: Säure-Basen-Indicatoren.

eigentümlichen Farbkomponente erfährt. Der Kolloidfehler wird ebenfalls durch die Verschiebung der Halbwertstufe gemessen, die sich gegenüber der ungestörten Indicatorbetätigung ergibt.

Manche Kolloide, z. B. die Eiweißstoffe des Blutserums, bewirken jedoch auch qualitative Farbänderungen, d. h. Veränderungen der Grenzfarben von Indicatoren.

Auch durch die Gegenwart fremder Lösungsmittel, z. B. einen Gehalt von Alkohol in wäßrigen Lösungen<sup>1</sup>, werden charakteristische Störungen der Indicatoreigenschaften bedingt, die „Lösungsmittelfehler“ (insbesondere Alkoholfehler, Ätherfehler usw.). In gewisser Hinsicht ähneln diese Fehler den Salzfehlern; denn neben einer Verschiebung der Halbwertstufe finden sich hier auch qualitative Veränderungen der Grenzfarben. Aber die letztgenannten Einflüsse sind hier noch ausgeprägter, und die Lösungsmittelfehler sind im ganzen größer als die durch mögliche Salzgehalte bedingten Störungen, vielfach schon bei ganz geringen Fremdstoffgehalten auffallend groß. Eine quantitative Bestimmung der Lösungsmittelfehler ist deswegen zum Teil schwierig und ungenau, weil die Messung von Säurestufen (auf elektrometrischem Wege) in derartigen Fällen vielfach noch der sicheren Grundlagen entbehrt.

Im ganzen ergibt sich aus diesen Darlegungen die Forderung, daß bei der Verwendung von Indicatoren, vornehmlich zu quantitativen Messungen, auf die Zulässigkeit der Benutzung der gewöhnlichen, für rein wäßrige und weder stark salzhaltige noch kolloidhaltige Lösungen bestimmten Grundlagen geprüft werden muß. Es darf dabei allerdings nicht verschwiegen werden, daß zur Ausschaltung der durch Salze, Kolloide und fremde Lösungsmittel bedingten Fehler noch kaum genügend zuverlässiges Material verfügbar ist. Seine Beschaffung ist eines der dringlichsten Erfordernisse der Indicatorenforschung.

## 7. Anwendungsgebiete.

Die Farberscheinungen an Indicatoren können zu mancherlei Zwecken verwendet werden.

Hier ist zunächst eine halbqualitative Anwendungsform zu nennen, bei der die Indicatorenfärbungen zur Feststellung des Vorhandenseins von acidimetrischen Reaktionen dienen, die innerhalb oder außerhalb gewisser Grenzen liegen. Hierher gehört die Probe auf das Vorhandensein saurer, alkalischer und „neutraler“ Reaktion durch Beobachtung der Farbe, die der Lackmusfarbstoff (gewöhnlich in Form von Lackmuspapier angewandt) zeigt. Da die „Halbwertstufe“ des Azolitmins sehr nahe bei  $p_H = 7,0$  liegt, ist dieser Indicator tatsächlich zu derartigen halbqualitativen Feststellungen recht geeignet.

Die zweite Form der Indicatorenverwendung ist die als Indicator bei einer acidimetrisch-alkalimetrischen Titration. Hier handelt es sich zunächst um die Beobachtung des Auftretens einer bestimmten Färbung oder Verfärbung bei der Sättigungsmaßanalyse. Die Farberscheinung zeigt das Vorhandensein einer bestimmten Säurestufe (wenn auch in ziemlich roher Weise) an, und wenn diese Stufe eine exakte Beziehung zu den stöchiometrischen Verhältnissen des betreffenden maßanalytischen Falles hat, so ist die gedachte Farberscheinung als Endreaktion der Titration benutzbar. Die dadurch angezeigte Säurestufe heißt Titrationsendstufe.

<sup>1</sup> Vom Verhalten eigentlicher nichtwäßriger Lösungen soll, da diese Systeme hinsichtlich ihrer praktischen Bedeutung hinter den vorwiegend wäßrigen Lösungen zurücktreten und auch noch zu wenig experimentelles Material auf diesem Gebiete vorhanden ist, hier abgesehen werden.

Nur in einfacheren Fällen kommt man aber mit diesem primitiven Verfahren aus, nämlich nur dann, wenn beim Abschlusse der Titration durch kleine Mengen Titriermittel relativ große Stufenänderungen bewirkt werden, wie das bei der gegenseitigen Absättigung starker Basen und Säuren und bei der Titration nicht allzuschwacher Säuren mit starken Basen und nicht allzuschwacher Basen mit starken Säuren der Fall ist.

Will man dagegen besonders schwache Säuren oder Basen titrieren, so hat man zu bedenken, daß man sich dabei am Äquivalenzpunkte bereits im Gebiete recht hoher (bei schwachen Basen) oder recht tiefer (bei schwachen Säuren)  $[H^+]$ -Werte befindet, und daß in diesen Stufen weitere Mengen Titriermittel nur relativ geringe Stufenänderungen bedingen. In derartigen Fällen ist man auf die Verwendung von Vergleichsfärbungen angewiesen, welche die exaktere Erreichung einer bestimmten Stufe gestatten, wie man sie als Titrationsendstufe erzielen muß. Die Vergleichslösung muß natürlich die gewünschte Titrationsendstufe besitzen und mit dem gleichen Indicator in gleicher Konzentration angefärbt sein. Daß auch sonst gleiche Versuchsbedingungen (Schichtdicke, Temperatur, Beleuchtung) in Versuchslösung und Vergleichslösung herrschen müssen, ist eigentlich fast selbstverständlich, wird aber gleichwohl oft übersehen.

Mit Hilfe der Vergleichsfärbungen lassen sich viele schwierigen maßanalytischen Aufgaben befriedigend lösen. Auf den auch hier zu erwartenden Nutzen der Lichtfiltermethode bzw. der Methode der Farbstoffzusätze in geeigneten Fällen sei nur kurz hingewiesen.

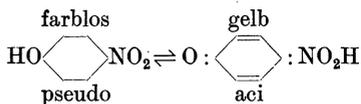
Die letzte, zu den exaktesten Messungen dienenden Verwendungsmöglichkeit für Indicatoren betrifft die Messung von Säurestufen ( $p_H$ -Messung, Bathometrie). Da diesem Gegenstande ein eigenes Kapitel dieses Handbuches gewidmet ist, sei hier nur kurz bemerkt, daß es sich dabei um die Auswertung der Umschlagsgleichgewichte von Indicatoren handelt. Eine genaue Kenntnis der Indicatoreigenschaften und das Vorhandensein von Meßinstrumenten, die eine exakte Messung der Umschlagsgrade gestatten (Colorimeter, Mischfarbencolorimeter, Stufenphotometer, Absolutcolorimeter, Spektralphotometer oder lichtelektrische Versuchsanordnungen), sind für derartige Untersuchungen notwendige Voraussetzungen.

## II. Spezieller Teil.

### A. Hauptgruppen der Indicatoren.

#### 1. Nitrophenole.

Die Nitrophenole sind teils schwache Säuren (z. B. die Mononitroderivate), teils mittelstarke Säuren (ein Teil der Dinitroderivate). Ihr Farbumschlag — von Farblos nach Gelb bei Zufügung von Basen — beruht darauf, daß sich die Anionen (ganz oder vorwiegend, genaueres ist darüber nicht bekannt) von einer chinoid gebauten, gelben aci-Form des Indicators ableiten, die mit einer farblosen, benzoid gebauten Pseudoform im Gleichgewicht steht. Für das p-Nitrophenol läßt sich das Gleichgewicht durch die nebenstehende Formulierung darstellen.



Bei der freien Säure ist das Gleichgewicht praktisch vollkommen nach links zu, beim Anion (Salz) weitgehend (praktisch vollkommen?) nach rechts zu verschoben. Daher erfolgt bei der Ionenbildung der praktisch farblosen freien Säure ein Farbumschlag nach Gelb.

Je stärker die Säure ist, desto höher, d. h. bei desto kleineren Stufenzahlenwerten, liegt die Halbwertstufe in der Stufenskala.

Die Nitrophenole zeichnen sich durch geringe Salz- und Kolloidfehler aus, sind aber als einfarbige Indicatoren, deren Farbe noch dazu für das Auge feinere Abstufungen nur schwierig erkennen läßt, für genaue Messungen nur bei Verwendung geeigneter Zusatzfarben (Farbfilter) brauchbar.

Folgende Substanzen sind als Indicatoren gebräuchlich:

Bezeichnung	Halbwertstufe bei 20°	Verwendbar für das Stufengebiet
m-Nitrophenol . . . . .	8,26	6,5—8,5
p-Nitrophenol . . . . .	7,07	5,0—7,6
$\gamma$ -Dinitrophenol (OH:NO <sub>2</sub> :NO <sub>2</sub> = 1:2:5) . . . . .	5,12	4,0—6,0
$\alpha$ -Dinitrophenol (1:2:4) . . . . .	3,96	2,0—4,7
$\beta$ -Dinitrophenol (1:2:6) . . . . .	3,56 <sup>1</sup>	1,7—4,4

Wie man sieht, liegt das Verwendungsbereich unsymmetrisch zur Halbwertstufe; es reicht von da weiter nach oben (ins saurere Gebiet) als nach unten (ins weniger saure bzw. alkalische Gebiet). Das hängt damit zusammen, daß weitere Farbverschiebungen bei kleinen Gelbgehalten besser zu erkennen sind als bei großen. Die gleiche Beobachtung macht man bei allen einfarbigen Indicatoren. Bei der Benutzung von Farbfiltern ergeben sich günstigere Beobachtungsverhältnisse, so daß das praktisch ausnutzbare Stufengebiet sich erweitert.

## 2. Azo-Indicatoren.

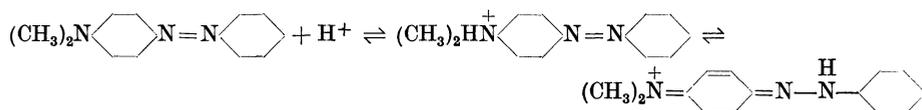
Die Indicatoren dieser Gruppe sind teils Basen teils Säuren. Ihre basischen Funktionen beruhen auf dem Vorhandensein von Amidogruppen, und zwar stets substituierten Amidogruppen, ihre sauren Funktionen dagegen gewöhnlich auf der Gegenwart eines Phenolhydroxyls; nur in einzelnen Fällen spielt auch eine Carboxylgruppe die Rolle der azidogenen Stelle. Hierbei sind als basische und saure Funktionen diejenigen Betätigungen zu verstehen, bei denen zugleich Farbumschläge auftreten.

Alle Azo-Indicatoren sind (mindestens) zweifarbig. Folgende Untergruppen sind zu unterscheiden.

### a) Basen (Aminoverbindungen).

Als Vertreter dieser Stoffklasse ist das Dimethylaminoazobenzol zu nennen (Methylgelb, Buttergelb),  $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ .

Die freie Base besitzt azoide Struktur:  $(CH_3)_2N \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle N = N \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ ; bei Salzbildung entsteht ein Kation von chinoidem Bau, indem sich Wasserstoffion an die Amidogruppe anlagert, worauf Wanderung eines Wasserstoffatoms an das eine Stickstoffatom der Azogruppe erfolgt:



Dem chinoiden Kation kommt im Gegensatz zur gelben, azoiden Base rote Farbe zu. Es erfolgt also Farbumschlag von Gelb nach Rot bei Zufügung einer starken Säure.

Die Halbwertstufe liegt bei 3,31.

Dissoziations- und Farbgleichgewichte decken sich nur teilweise.

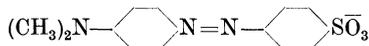
<sup>1</sup> Marburger Messung, die übrigen Zahlen sind Mittelwerte aus Bestimmungen von MICHAELIS und von KOLTHOFF.

## b) Sulfosäuren (Ampholyte).

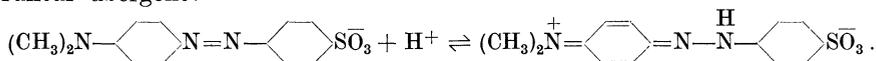
Die freien Basen aus der Gruppe der Azo-Indicatoren sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser für den praktischen Gebrauch unbequem. Durch Einführung einer Sulfogruppe erhält man Sulfosäuren, deren Alkalisalze relativ leichtlöslich und daher für die praktische Verwendung geeigneter sind.

So leitet sich vom Helianthin, der p-Dimethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , das Natriumsalz  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$  ab, das als Indicator den Namen Methylorange trägt.

Sein Farbumschlag beruht darauf, daß das gelbe, azoide Anion



durch Anlagerung von Wasserstoffion in ein rotes Zwitterion von chinoider Struktur übergeht:



Die Grundlagen des Farbumschlages sind also beim Methylorange dieselben wie bei der freien Base, dem Methylgelb, nur daß eben die rote Farbform hier außer der (positiven) Kationenladung noch die (negative) Anionenladung des Sulfosäureions trägt. Der Farbumschlag hängt auch beim Methylorange lediglich mit der Basenfunktion des Indicators zusammen und hat mit der Säurespaltung der Sulfosäure nicht das mindeste zu tun. Die Deckung von Dissoziations- und Farbgleichgewicht ist fast vollkommen.

Die Halbwertstufe ist 3,40, also fast die gleiche wie bei Methylgelb, woraus hervorgeht, daß die Einführung einer Sulfosäuregruppe ohne merklichen Einfluß auf die Stärke der basischen Funktion geblieben ist.

Beide Farbformen des Methylorange sind farbstärker als die entsprechenden des Methylgelb; doch zeigt die gelbe Grenzform des Methylorange kein so reines Gelb, wie bei der freien Base, worauf ja auch der Name „Methylorange“ hinweist. Der Umschlag ist also etwas weniger kontrastreich.

Die Einführung einer Phenylgruppe statt zweier Methylgruppen in die Amidogruppe des Helianthins liefert die p-Phenylamido-azobenzol-p'-sulfosäure, deren Natriumsalz den Indicatornamen Tropäolin OO trägt. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind hier ganz analog den beim Methylorange besprochenen, nur ist die Basenstärke der Amidogruppe durch die Einführung des aromatischen Restes stark verringert, so daß die Halbwertstufe eine Verschiebung bis auf 1,51 erfahren hat.

Der Farbumschlag von einem reinen Gelb nach einem etwas bläustichigen Rot entspricht dem Übergange des azoiden Anions in das chinoides Zwitterion, genau wie beim Methylorange.

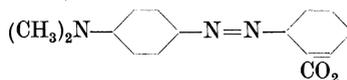
Auch das Isomere des Tropäolin OO, die p-Phenylamido-azobenzol-m'-sulfosäure findet (als Natriumsalz) unter dem Namen Metanilgelb Verwendung als Indicator. Die Halbwertstufe ist 1,53, also fast identisch mit der des p'-Isomeren. Die Grenzfarben gleichen weitgehend denen des Tropäolin OO.

## c) Carbonsäuren (Ampholyte).

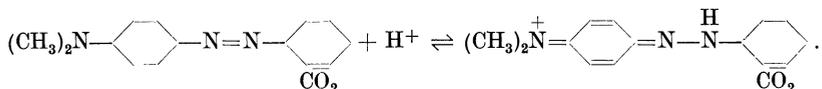
Die Indicatoren dieser Gruppe sind zum Unterschiede von den Sulfosäuren gleichzeitig schwache Basen und schwache Säuren. Das hat zur Folge, daß auch die Dissoziation der Säuregruppe innerhalb des praktisch verwendeten Stufengebietes zu Beobachtung kommt. Die hierbei auftretenden Verhältnisse, mögen am Beispiele des Hauptvertreter dieser Gruppe, des Indicators Methylrot, erläutert werden.

Methylrot ist die p-Dimethylamido-azobenzol-o'-carbonsäure. Der Indicator kommt als freie Säure in den Handel, die aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser unbequem ist, und neuerdings auch als in Wasser leichtlösliches Natriumsalz (Methylrot wasserlöslich, E. MERCK).

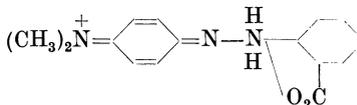
In alkalischer Lösung ist das (nebenstehende) Anion der Carbonsäure, eine azoid gebaute, rein gelbe Verbindung, vorhanden.



Als Base ist der Indicator erheblich stärker als Methylorange: Die Halbwertstufe des Umschlags vom gelben Anion zum blautichig roten Zwitterion ist 4,90. Dieser (1.) Umschlag entspricht also der Gleichgewichtsreaktion



Bei weiterer Ansäuerung der Lösung beginnt, ehe noch die Bildung des Zwitterions vollständig geworden ist, eine zweite Reaktion, die auf der Entstehung ungespaltener Carbonsäure beruht und eine etwas schwächer farbige und kaum mehr blautichige Substanz liefert, deren Konstitution man, um den Farbunterschied gegenüber dem Zwitterion zu erklären, durch die nebenstehende Formel ausdrücken kann. Der durch diese Formel dargestellte Stoff ist also gleichzeitig ungespaltene Carbonsäure und Kation der Stickstoffbase.

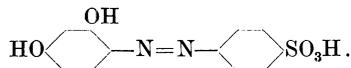


Die Halbwertstufe des mit dem Übergange vom Zwitterion zum Kation verbundenen (wenig auffälligen, 2.) Umschlages ist 2, 37. Aus ihrem geringen Abstände von der Halbwertstufe des 1. Umschlages ergibt sich ohne weiteres die partielle gegenseitige Überdeckung beider Phänomene.

#### d) Phenole.

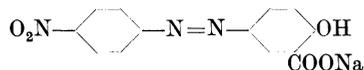
Freie Phenole, die sich von Azofarbstoffen herleiten, sind als Indicatoren nicht in Gebrauch, dagegen Derivate, die zugleich auch Sulfonsäuren oder Carbonsäuren sind.

Ein Vertreter dieser Stoffklasse ist das Tropäolin O (Resorcingelb, Goldgelb, Chrysoin), das Natriumsalz der Resorcin-azo-benzol-p-sulfosäure

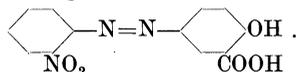


Sein Hauptumschlag, von Gelb nach Braunrot, hat eine Halbwertstufe von 12,22. Außerdem existiert (bei wesentlich niedrigeren Stufenwerten) ein zweiter Umschlag (von Hellgelb nach Dunkelgelb), der jedoch keine praktische Verwendung findet.

Hierher gehören ferner die beiden Isomeren Alizaringelb R, die p-Nitrobenzol-azo-p'-salizylsäure, bzw. das Natriumsalz (Alizaringelb RW)



und das Salicylgelb (Alizaringelb GG), die o-Nitrobenzol-azo-p'-salizylsäure

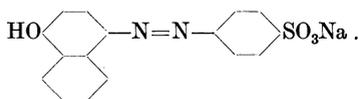


Der Umschlag des Alizaringelb R (Salicylgelb) erfolgt beim Alkalisieren von Gelb (Hellgelb) nach Braunrot (Dunkelorange). Die Halbwertstufe des Alizaringelb R ist 10,81, die des Salicylgelb 11,08<sup>1</sup>.

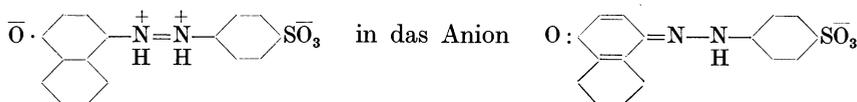
<sup>1</sup> Interpoliert nach MICHAELIS.

Über den chemischen Mechanismus des Farbumschlages ist nichts Genaueres bekannt; es ist anzunehmen, daß die Entstehung der tieferen (unteren) Grenzfarbe durch die Bildung eines Derivates von chinoidem Bau bedingt ist.

Ein unsymmetrisch gebauter Azo-Indicator ist das  $\alpha$ -Naphtholorange oder Tropäolin 000, das Natriumsalz der p- $\alpha$ -Naphthol-azo-benzol-p'-sulfosäure

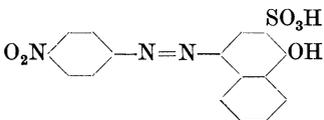


Seine Halbwertstufe ist 8,27<sup>1</sup>, der Umschlag von Gelbgrün nach Graurosa beim Alkalisieren wird durch den Übergang des „Doppelzwitterions“



veranlaßt<sup>2</sup>. Auch hier ist also die Salzbildung der Sulfosäuregruppe ohne Farbwirkung.

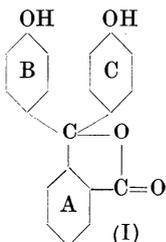
Ein Indicator von gleichfalls unsymmetrischem Bau, das Naphtholviolett<sup>3</sup>, das Dinatriumsalz der p-Nitrobenzol-azo- $\alpha_1$ -naphthol- $\beta_1$ -sulfosäure, zeichnet sich durch weitgehende Unempfindlichkeit gegen Kolloide, insbesondere die Eiweißstoffe des Bluteserums, aus. Seine Halbwertstufe ist 7,53. Der Farbumschlag erfolgt beim Alkalisieren von Gelb nach Violett, ist also sehr kontrastreich.



violett<sup>3</sup>, das Dinatriumsalz der p-Nitrobenzol-azo- $\alpha_1$ -naphthol- $\beta_1$ -sulfosäure, zeichnet sich durch weitgehende Unempfindlichkeit gegen Kolloide, insbesondere die Eiweißstoffe des Bluteserums, aus. Seine Halbwertstufe ist 7,53. Der Farbumschlag erfolgt beim Alkalisieren von Gelb nach Violett, ist also sehr kontrastreich.

### 3. Phthaleine.

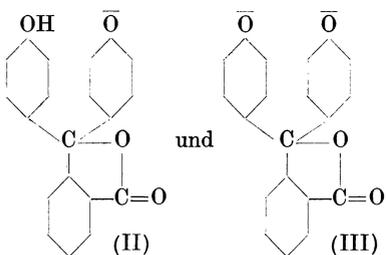
Der bekannteste und meistbenutzte Vertreter dieser Gruppe von Indikatoren ist das Phenolphthalein. An seinem Beispiele lassen sich die für die Phthaleine im allgemeinen charakteristischen Salzbildungs-, Umlagerungs- und Farbgleichgewichte am besten erörtern, da hier die maßgebenden Verhältnisse am genauesten bekannt sind.



Die freie Indicatorsäure ist farblos und entspricht der nebenstehenden Konstitutionsformel, die einen Kernring (A) und zwei Seitenringe (B und C) mit einem Zentralkohlenstoffatom verbunden zeigt, alle drei in der dem Benzol eigentümlichen Struktur. Der Kernring A (Phthalkern) ist außerdem über eine C-O-Brücke nochmals mit dem Zentralkohlenstoff verbunden.

Diese Art der Struktur heißt die laktoide; sie enthält keine chromophoren Gruppen.

Die Salzbildung des Phenolphthaleins erfolgt zunächst in der Weise, daß die phenolischen Hydroxyle Wasserstoffion abspalten, so daß ein primäres,



weiterhin ein sekundäres Ion, beide gleichfalls von laktoider Struktur und daher farblos, entstehen — gemäß den nebenstehenden Konstitutionsformeln.

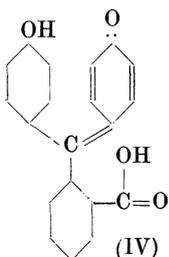
Außer dieser laktoiden Bauart ist das Phenolphthalein aber noch einer zweiten Struktur fähig, die als „chinoid“ bezeichnet wird und sich dadurch auszeichnet, daß der eine der beiden Seitenringe chinoiden

<sup>1</sup> Nach K. H. SLOTTA und W. FRANKE.

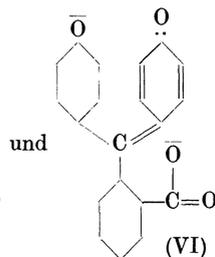
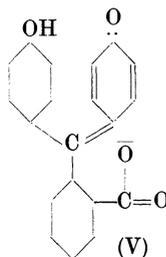
<sup>2</sup> Nach K. H. SLOTTA u. W. FRANKE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1931, 64, 86. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird jedoch von K. H. T. PFISTER (Journ. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, 1521) bestritten.

<sup>3</sup> Produkt des Marburger Instituts.

Bindungscharakter angenommen hat und dadurch zum Träger einer gelben Farbe geworden ist. Die freie Farbsäure dieser Konstitution ist nach der Formel



zu schreiben. Sie ist also eine Carbonsäure (ein Phthalsäurederivat) und ein Phenol zugleich und bildet primäre und sekundäre Anionen von der Struktur

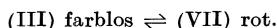


Weder die freie chinoide Säure (IV) noch die sekundären Anionen (VI) lassen sich beim Phenolphthalein selbst beobachten, und auch die primären Anionen (V) machen sich nur unter besonderen Verhältnissen gerade eben spurenweise bemerkbar<sup>1</sup>. Dagegen gibt es Phenolphthaleinderivate, in denen die gelbe Farbe der chinoiden Formen deutlich in Erscheinung tritt.

Man darf also mit der Vorstellung operieren, daß freies Phenolphthalein und sein primäres Anion praktisch lediglich in farbloser, laktoider Form vorkommen.

Der bekannte Farbumschlag des Indicators von Farblos nach Rot beruht nun auf der Umlagerung des laktoiden, sekundären Anions (III) in eine isomere Form von besonderem Charakter, die dadurch gekennzeichnet ist, daß beide Seitenringe sich in einer Art von chinoidem Zustand (merichinoid genannt) befinden. Bei dieser Art der Bindung spielen Partialvalenzen, die in der Formel durch Punktierungen angedeutet sind, eine grundlegende Rolle (VII).

Wie man sieht, ist diese Bindungsart nur bei Abspaltung der Wasserstoffe beider Phenolhydroxyle möglich, d. h. nur bei den sekundären Anionen. Das Tautomeriegleichgewicht zwischen den sekundären Ionen von laktoidem (III) und von merichinoidem (VII) Bau ist die eigentliche Grundlage des Farbgleichgewichtes Farblos  $\rightleftharpoons$  Rot beim Phenolphthalein. Die entsprechende Formulierung lautet:



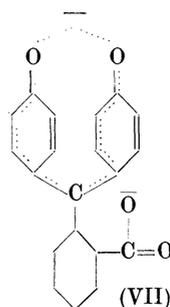
Dieses Gleichgewicht ist nun als reines Tautomeriegleichgewicht an sich unabhängig von der Säurestufe; seine Konstante ist eine reine Stoffkonstante des sekundären Anions des Phenolphthaleins. Aber die Konzentration der sekundären Anionen im ganzen (laktoid und merichinoid) ist natürlich eine Funktion der Säurestufe, wie bei jeder zweibasischen Säure, und daher ist der Rotgehalt der Phenolphthaleinlösungen von der Säurestufe abhängig.

Beim Phenolphthalein sind die Dissoziationskonstanten der verschiedenen Säurefunktionen und die Tautomeriekonstanten der einzelnen Derivate ziemlich gut bekannt<sup>2</sup>.

Es haben die Affinitätskonstanten der Säurefunktion folgende Werte (die römischen Zahlen in Klammern bedeuten die Konzentrationen der Stoffe der zugehörigen Strukturbilder):

<sup>1</sup> In alkoholischer Lösung von Phenolphthalein rufen sehr kleine Mengen Base eine schwache Gelbfärbung hervor, die aber bei weiterem Basenzusatz bald von der roten Färbung des eigentlichen Farbsalzes verdrängt wird.

<sup>2</sup> A. THIEL u. R. DIEHL: Marburger Sitzungsber. 1927, 62, 472.



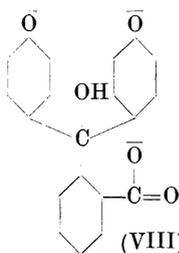
$$\begin{array}{l|l}
 K_{L_1} = \frac{[H^+] \cdot [II]}{[I]} = 10^{-9,10} & K_{Ch_1} = \frac{[H^+] \cdot [V]}{[IV]} = 10^{-4,00} \\
 K_{L_2} = \frac{[H^+] \cdot [III]}{[II]} = 10^{-9,63} & K_{Ch_2} = \frac{[H^+] \cdot [VI]}{[V]} = 10^{-9,37}
 \end{array}$$

Ferner gelten für die Tautomeriegleichgewichte folgende Werte:

$$\begin{array}{l}
 K_T = \frac{[IV]}{[I]} = 10^{-5,5} \\
 K_{T_2} = \frac{[VII]}{[III]} = 10^{-0,07} = 0,85.
 \end{array}$$

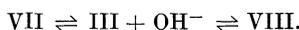
Die letztgenannte Zahl besagt, daß sich 46% der sekundären Anionen von der roten, merichinoiden und 54% von der farblosen, laktoiden Form des Phenolphthaleins herleiten, und der Wert für  $K_T$  (vorletzte Zahl) gibt an, daß nur etwa der Bruchteil  $\frac{1}{300000}$  des freien Indicators in der Farbform vorhanden ist, d. h. also, daß das freie Phenolphthalein eben praktisch ausschließlich laktoid und farblos ist.

Die Affinitätskonstante  $K_{Ch_1}$  entspricht der Stärke einer aromatischen Carbonsäure, während die Konstanten  $K_{L_1}$ ,  $K_{L_2}$  und  $K_{Ch_2}$  die Säurestärke von Phenolen richtig wiedergeben.



Das Bild der Erscheinungen beim Phenolphthalein, das nach den vorstehenden Darlegungen schon ziemlich kompliziert aussieht, erfährt eine weitere Verwicklung durch das Hinzutreten einer neuartigen Reaktion, die sich in stärker alkalischen Lösungen abspielt: des Abblau-Effektes.

Dieser beruht darauf, daß sich das rote, sekundäre Anion in ein farbloses, augenscheinlich also wieder laktoid gebautes tertiäres Anion von der nebenstehenden Formel, das Carbinolcarbonsäureanion, umwandelt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich auf dem Umwege über die laktoide Form des sekundären Anions, also nach dem Schema:



Das Abblauen in stärker alkalischen Lösungen ist eine ausgesprochene Zeitreaktion, die zu einem typischen Gleichgewichte führt, das um so mehr in Richtung auf den farblosen Zustand verschoben ist, je stärker alkalisch die Lösung ist. Bei Zimmertemperatur ist die Halbwertstufe des Entfärbungsgleichgewichtes, d. h. die Stufe, in der bei Gleichgewicht noch die Hälfte der beim Phenolphthalein überhaupt beobachtbaren Maximalfarbstärke vorhanden ist, gleich 11,75.

Bei anderen Phthaleinen finden sich analoge Erscheinungen mit individuellen Entfärbungs-Halbwertstufen. Je größer ihr Zahlenwert ist, desto größer ist die „Alkalifestigkeit“ des Phthaleins, desto alkalischer darf mithin eine Lösung sein, ohne daß sich der Abblau-Effekt praktisch bemerkbar macht.

Die Alkaliempfindlichkeit (im Abblau-Effekt) bedingt es, daß das Phenolphthalein eine besondere Form der Charakteristik zeigt, wenn man die zu jeder Stufe gehörigen Gleichgewichtswerte (% der Maximalfärbung) als Stufenfunktion aufträgt. Diese Charakteristik des Phenolphthaleins ist in der Abb. 2 unter *a* dargestellt.

Die mit *b* bezeichnete Kurve gibt die Charakteristik des Indicators wieder, die man erhält, wenn man die Gleichgewichtseinstellung auf Grund des Abblau-Effektes, die ja langsam verläuft, nicht abwartet.

Andere Phthaleine. Die geringe Alkalifestigkeit des Phenolphthaleins findet ihr Analogon in einer Empfindlichkeit dieses Indicators gegen Zusätze von Alkohol. Es ist zu vermuten, daß der durch Alkohol bewirkte Färbungsrückgang auf derselben Grundlage beruht wie die Fähigkeit zum Abbläffekt, nämlich auf dem Vorhandensein erheblicher Mengen laktoider, sekundärer Anionen; jedoch ist genaueres darüber noch nicht bekannt.

Durch große Alkalifestigkeit wie auch durch seine Alkoholfestigkeit zeichnet sich vor dem Phenolphthalein vorteilhaft ein Halogenderivat dieses Indicators aus, das Phenoltetrachlorphthalein, in dessen Kernring (A in Formel I) die noch verfügbaren 4 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Seine Umschlagsfarbe ist kirschrot, seine Halbwertstufe liegt höher als die des Phenolphthaleins, bei 8,55. Für maßanalytische und bathmetrische Zwecke, bei denen stärker alkalische Reaktionen in Frage kommen, muß man Indicatoren mit tiefer liegendem Umschlagsintervall und großer Alkalifestigkeit benutzen. Von Phthaleinen war bisher in solchen Fällen das Thymolphthalein (mit je einer Methyl- und Isopropylgruppe als Substituenten in den Seitenringen —OH : CH<sub>3</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> = 4:2:5) gebräuchlich. Dieser Indicator bringt jedoch wegen seiner außerordentlich großen Schwerlöslichkeit praktische Unbequemlichkeiten mit sich und sollte allgemein durch p-Xylenolphthalein (MERCK) ersetzt werden, das anstelle der Isopropylgruppen des Thymolphthaleins Methylgruppen trägt und in allen Indicatoreigenschaften diesem gleichwertig, jedoch viel leichter löslich ist (etwa 35 mal so löslich in Wasser).

Beim Thymolphthalein und beim p-Xylenolphthalein macht sich bereits die beim Phenolphthalein nur andeutungsweise beobachtbare Bildung gelber, chinoider, primärer Anionen in praktisch bedeutungsvollem Umfange bemerkbar. Der Farbumschlag, der beim Phenolphthalein von Farblos nach Rot erfolgt, vollzieht sich hier von Farblos nach Blau über grüne Zwischenfarben, die allerdings nur bei niedrigen Umschlagsgraden auftreten und Mischfarben aus dem Gelb der primären Anionen chinoider Struktur und dem Blau der sekundären merichinoiden Anionen darstellen. Von Bedeutung ist diese Erscheinung aber nur bei quantitativen colorimetrischen Messungen.

In ganz ausgesprochener Weise tritt die Zweifarbigkeit bei dem  $\alpha$ -Naphtholphthalein (nach SÖRENSEN), der nebenstehenden Verbindung, hervor, die in freiem Zustande, wenn ganz rein, farblos ist (die Handelspräparate sind meist sehr unrein und daher zimt- bis schokoladenbraun) und einen Umschlag von Farblos über Gelb und Grün nach Kornblumenblau zeigt<sup>1</sup>. Dieser Indicator zeichnet sich durch große Alkalifestigkeit und eine relativ hohe Halbwertstufe (7,91) aus.

Die Indicatoreigenschaften der vorstehend genannten Phthaleine sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

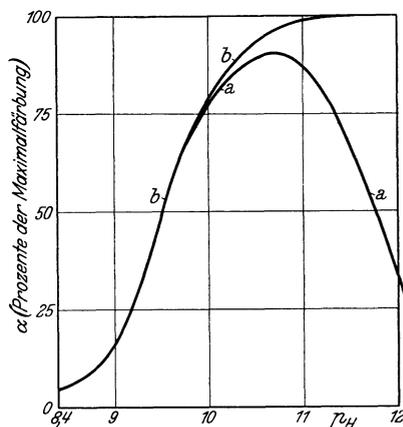
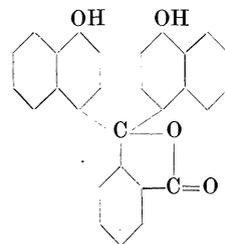


Abb. 2.  
Charakteristik des Phenolphthaleins.  
a Gleichgewichtskurve der Zeitreaktion;  
b Umschlagskurve (momentane Einstellung).



<sup>1</sup> A. THIEL: Zeitschr. physikal. Chem. 1931. BODENSTEIN-Festband, S. 352.

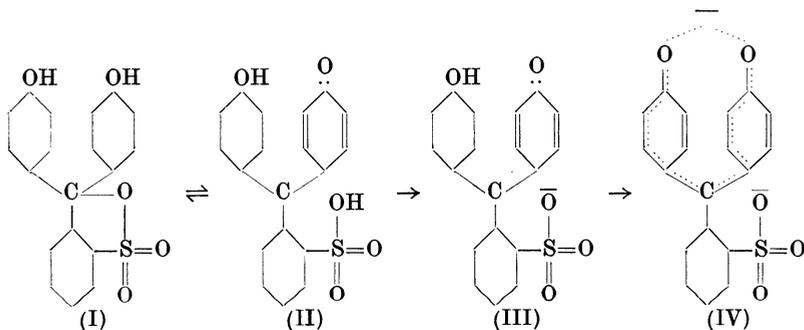
## Phthaleine.

Stoff	Halbwertstufe		Extinktionsmaximum beim sekundären Anion	
	des Umschlags	der Abblä- reaktion	$\lambda_{\max.}$ (m $\mu$ )	$\epsilon_{\max.}$ (cm <sup>2</sup> /m Mol)
Phenolphthalein . . . . .	9,50	11,75	553	0,337 · 10 <sup>5</sup>
Phenol-tetrachlorphthalein . . .	8,55	> 14	573	0,629 · 10 <sup>5</sup>
p-Xylenolphthalein . . . . .	9,65	13,88	591	0,40 · 10 <sup>5</sup>
$\alpha$ -Naphtholphthalein . . . . .	7,91 *	> 14	655	0,26 · 10 <sup>5</sup>

\* Umschlag von Orange nach Blau.

4. Sulfonphthaleine<sup>1</sup>.

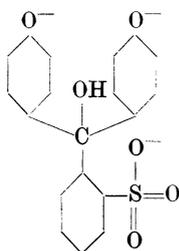
Die Einführung einer Sulfogruppe anstelle der Carboxylgruppe in den Kernring des Phenolphthaleins (und anderer Phthaleine) hat den Erfolg, daß die laktoiden Formen gegenüber den chinoiden stark zurücktreten, so daß ausgesprochen zweifarbige Indikatoren mit Umschlägen vom Gelb oder Orange der chinoiden Derivate nach dem Rot oder Blau der merichinoiden sekundären Anionen entstehen. Im Falle des Analogons zum Phenolphthaleins, des Phenolsulfonphthaleins (Phenolrots), handelt es sich also um folgende Formulierungen:



Die freien Säuren bevorzugen teils mehr die Laktoneform (I), teils mehr die Chinonform (II). Die primären Anionen werden vorwiegend von (II) gebildet, haben also die Struktur (III).

Die tiefenfarbigen merichinoiden Anionen besitzen die Konstitution (IV); doch existieren daneben wahrscheinlich zum Teil auch noch laktoid gebaute sekundäre Anionen, also Derivate der Form (I) (vielleicht außerdem auch chinoid gebaute?). Die Umschlagsgebiete der Sulfonphthaleine überdecken ein großes Stufenintervall. Ihre kontrastreichen Farbumschläge, welche der Betätigung einbasischer Säuren entsprechen, gestatten ihre Verwendung zu recht genauen Messungen und haben ihnen eine große Beliebtheit erworben. Etwas hinderlich ist ihr vorläufig noch recht hoher Preis.

In stärker alkalischen Lösungen zeigen manche Sulfonphthaleine ebenfalls ein ausgesprochenes Abbläßphänomen, dessen Ursache die zeitlich allmähliche Bildung eines tertiären Anions von der nebenstehenden Formel (für Phenolrot giltig) ist (also analog wie bei den Phthaleinen). Die wichtigsten Sulfonphthaleine sind nebst Angaben über ihre Indicatoreigenschaften ( $pH_{1/2}$  ist die Halbwert-



<sup>1</sup> Indikatoren nach LUBS und CLARK.

stufe des Umschlags,  $p_{H^{1/2}}$  diejenige der Abblaureaktion) in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Sulfonphthaleine (S-P. = Sulfonphthalein).

Stoff	Handelsname	Halbwertstufe		Extinktionsmaximum	
		$p_{H^{1/2}}$	$p'_{H^{1/2}}$	$\lambda_{\max.}$ ( $m\mu$ )	$\epsilon_{\max.}$ ( $cm^2/mMol$ )
Phenol-S-P. . . . .	Phenolrot	7,74	13,05	558	$0,676 \cdot 10^5$
Dichlorphenol-S-P. . . . .	Chlorphenolrot	6,00 <sup>1</sup>	—	—	—
Tetrabromphenol-S-P. . . . .	Bromphenolblau	3,87	12,00	591	$0,79 \cdot 10^5$
o-Kresol-S-P. . . . .	Kresolrot	8,10	14,20	572	$0,692 \cdot 10^5$
Dibrom-o-kresol-S-P. . . . .	Bromkresolpurpur	6,27	13,20	588	$0,637 \cdot 10^5$
Tetrabrom-m-kresol-S-P. . . . .	Bromkresolgrün	4,66 <sup>1</sup>	—	—	—
Thymol-S-P. . . . .	Thymolblau	8,89	> 14	597	$0,360 \cdot 10^5$
Dibromthymol-S-P. . . . .	Bromthymolblau	7,07	> 14	616	$0,413 \cdot 10^5$

Die Angaben der Tabelle beziehen sich auf das Extinktionsmaximum der tiefenfarbigen (unteren) Grenzform.

Das Extinktionsmaximum der gelben (oberen) Grenzform liegt bei allen diesen Sulfonphthaleinen zwischen 430 und 438  $m\mu$ .

Das Bromthymolblau ist als Ersatz für Azolitmin (Lackmus) geeignet, da seine Halbwertstufe (wie bei diesem) in unmittelbarer Nähe des Neutralpunktes liegt. Bromphenolblau käme in Anbetracht der Lage seiner Halbwertstufe als Ersatz für Methylorange in Frage, von dem es sich durch einen viel kontrastreichereren Umschlag auszeichnet. Leider steht dem der große Salzfehler dieses Indicators im Wege.

In stark sauren Lösungen zeigen manche Sulfonphthaleine (z. B. Kresolrot und Thymolblau) einen weiteren Umschlag von Gelb nach Rot oder Blaurot (mit fallendem Zahlenwerte der Stufe), der vermutlich einer Art von Basennatur dieser Stoffe (Carboniumsalzbildung?) entspricht. Genauerer über den Mechanismus dieser Reaktion ist nicht bekannt. Beim Kresolrot liegt die zugehörige Halbwertstufe bei 1,15.

### 5. Sonstige Indicatoren.

Außer den Indicatoren der vorstehend aufgeführten vier Gruppen ist noch eine Anzahl anderer Farbstoffe in Gebrauch, über deren Indicatoreigenschaften nur relativ wenig bekannt ist.

Früher viel benutzte Indicatoren, die zum Teil kolloiden oder halbkolloiden Charakter besitzen, große Salz- oder Kolloidfehler zeigen, schwierig in ganz reinem Zustande chemischer Individuen herzustellen sind oder andere praktische Mängel aufweisen, haben nur noch historisches Interesse. Hierzu gehören auch Indicatoren wie Azolitmin (Lackmus), Lacmoid, Kongorot, Cochenille, Benzopurpurin u. a. m. Ein Bedarf an solchen unzuverlässigen Stoffen liegt jetzt nicht mehr vor, da wir über eine genügende Anzahl vortrefflicher Indicatoren von zuverlässig bekannten Eigenschaften für alle praktisch vorkommenden Stufengebiete verfügen.

Erwähnenswert sind aber noch zwei von KOLTHOFF<sup>2</sup> empfohlene Indicatoren, die zwar noch nicht eingehender studiert worden sind, sich aber durch ihre geringen Salzfehler auszeichnen. Es sind das Neutralrot und Nitramin.

<sup>1</sup> Nach KOLTHOFF; die übrigen Daten nach Messungen im Marburger Institut.

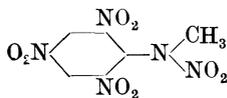
<sup>2</sup> KOLTHOFF: Säure-Basen-Indicatoren, S. 167, 160.

Neutralrot, dessen Zusammensetzung durch die Formeln



dargestellt wird, schlägt zwischen den Stufen 6,8 und 8,0 von Rot nach Gelb-orange ein. Die Halbwertstufe ist nicht genau gemessen. Über den Chemismus der Umschlagsreaktion ist nichts Näheres bekannt. In stark sauren Lösungen erfolgt ein zweiter Umschlag von Rot nach Blau, der aber noch keine praktische Verwendung gefunden hat.

Nitramin (Pikrylmethylnitramin) ist nach der nebenstehenden Formel zusammengesetzt. Es schlägt im stark alkalischen Stufengebiete, zwischen 10,8 und 13, von Farblos nach Rot-braun um. Starke Alkaliüberschüsse zersetzen den Farbstoff, der übrigens auch lichtempfindlich und daher im Dunkeln aufzubewahren ist. Die Halbwertstufe ist nicht genau gemessen. Die chemischen Grundlagen des Farbumschlages sind unbekannt.



## B. Systematische Übersicht der Indikatoren, nach Halbwertstufen geordnet.

Die folgende Zusammenstellung bringt die Indikatoren in der Reihenfolge ihrer Halbwertstufen, die zugleich die Reihenfolge ihrer „Empfindlichkeiten“ gegen Wasserstoffion, abgestuft nach steigender Empfindlichkeit, ist. Die aufgeführten Zahlenwerte gelten für etwa 0,1 molare Salzlösungen (Pufferlösungen). In der dritten Spalte sind die Grenzfarben der Umschläge aufgeführt, wobei die der oberen (sauren) Umschlagsgrenze entsprechende Farbe voransteht. Es folgen in der nächsten Spalte die Halbwertstufen; die mit einem \* versehenen Zahlenwerte entstammen Messungen aus meinem Institut, die übrigen Werte sind von anderen Autoren mitgeteilt worden. Die Angaben über die nutzbaren Umschlagsgebiete für titrimetrische Zwecke (5. Spalte) sind aus KOLTHOFFS Buch entnommen, die Zahlenwerte der letzten Spalte größtenteils durch eigene Messungen<sup>2</sup> festgelegt worden. An der Hand dieser Tabelle kann man leicht den für einen bestimmten Verwendungszweck — entsprechend dem in Betracht kommenden Stufengebiete — geeignetsten Indicator auswählen.

Tabelle der Indikatoren.

Nr.	Indicator	Grenzfarben	pH <sub>1/2</sub>	Nutzbares Umschlagsgebiet	
				für Titrationsen	für feinere optische Messungen
1	Kresolrot (2. Umschlag) . .	Rot/Gelb	1,15 *	0,2—1,8	1,00—1,50
2	Tropäolin OO . . . . .	Rot/Gelb	1,51 *	1,3—3,2	1,50—2,50
3	Metanilgelb . . . . .	Rot/Gelb	1,53 *	1,2—2,3	?
4	Thymolblau (2. Umschlag) .	Rot/Gelb	1,6	1,2—2,8	?
5	Methylgelb . . . . .	Rot/Gelb	3,31 *	2,9—4,1	?
6	Methylorange . . . . .	Rot/Orangegelb	3,40 *	3,1—4,5	2,80—4,25
7	β-Dinitrophenol . . . . .	Farblos/Gelb	3,56 *	1,7—4,4	2,50—2,90
8	Bromphenolblau . . . . .	Gelb/Blau	3,87 *	3,0—4,6	?

<sup>1</sup> SCHULTZ: Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 946 („Neutralrot extra“).

<sup>2</sup> A. THIEL: Marburger Sitzungsber. 1931, 66, 37.

Nr.	Indicator	Grenzfarben	P <sub>H</sub> <sup>1/2</sup>	Nutzbares Umschlagsgebiet	
				für Titraktionen	für feinere optische Messungen
9	$\alpha$ -Dinitrophenol . . . . .	Farblos/Gelb	3,96	2,0—4,7	?
10	Bromkresolgrün . . . . .	Gelb/Blau <sup>1</sup>	4,66	3,8—5,4	?
11	Methylrot (1. Umschlag) . .	Rot/Gelb	4,90 *	4,4—6,3	4,25—5,95
12	$\gamma$ -Dinitrophenol . . . . .	Farblos/Gelb	5,12	4,0—6,0	?
13	Chlorphenolrot . . . . .	Gelb/Rot	6,00	4,8—6,4	?
14	Bromkresolpurpur . . . . .	Gelb/Purpur	6,27 *	5,2—6,8	5,80—6,40
15	p-Nitrophenol . . . . .	Farblos/Gelb	7,07	5,0—7,0	?
16	Bromthymolblau . . . . .	Gelb/Blau	7,07 *	6,0—7,6	5,95—7,75
17	Neutralrot . . . . .	Rot/Gelb	etwa 7,4	6,8—8,0	?
18	Naphtholviolett . . . . .	Gelb/Violett	7,53	?	?
19	Phenolrot . . . . .	Gelb/Rot	7,74 *	6,4—8,2	7,10—7,90
20	$\alpha$ -Naphtholphthalein . . . .	Orange/Blau	7,91 *	7,8—9,0	?
21	Kresolrot (1. Umschlag) . .	Gelb/Rot	8,10 *	7,0—8,8	7,75—8,65
22	m-Nitrophenol . . . . .	Farblos/Gelb	8,26	6,5—8,5	?
23	$\alpha$ -Naphtholorange (Tropäolin OOO) . . . . .	Gelbgrün/Graurosa	8,27	7,4—8,8	?
24	Phenoltetrachlorphthalein .	Farblos/Kirschrot	8,55 *	?	?
25	Thymolblau (1. Umschlag) .	Gelb/Blau	8,89 *	8,0—9,6	8,30—9,50
26	Phenolphthalein . . . . .	Farblos/Rot	9,50 *	8,0—9,8	9,00—10,0
27	p-Xylenolphthalein . . . . .	Farblos <sup>2</sup> /Blau	9,65 *	9,0—10,5	?
28	Alizarinorange R . . . . .	Gelb/Braunrot	10,81 *	10,1—11,1	9,88—11,3
29	Salicylgelb . . . . .	Hellgelb/Dunkelorange	11,08	10,0—12,0	?
30	Nitramin . . . . .	Farblos/Orangebraun	etwa 12	10,8—12,8	?
31	Tropäolin O . . . . .	Gelb/Braunrot	12,22 *	11,1—12,7	11,85—12,60

<sup>1</sup> Der Name „Bromkresolgrün“ ist nicht glücklich gewählt.<sup>2</sup> Gelbstichig.

# Acidimetrische Stufentitration.

Von

DR. PAUL HIRSCH-Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen.

Unter Stufentitrationsen sind Titrationsen auf bestimmte Wasserstoffstufen zu verstehen bzw. Titrationsen von einer bestimmten Stufe auf eine andere bestimmte Stufe, also über ein bestimmtes  $p_H$ -Intervall, eine „ $p_H$ -Strecke“, hinweg. Die Stufentitration bildet eine Erweiterung der Acidimetrie.

Alles, was in diesem Abschnitt zu sagen ist, gilt gleicherweise für die Titration von Säuren und Basen. Es ist bei der Stufentitration meist gleichgültig, ob wir eine Titration in der Richtung steigender oder fallender  $p_H$ -Werte durchlaufen, ob wir also mit Salzsäure oder mit Natronlauge titrieren. Es ist nicht gerechtfertigt, das Gebiet in „Acidimetrie“ oder „Alkalimetrie“ zu teilen. Im folgenden soll deshalb unter „Acidimetrie“ die Bestimmung von Säuren und von Basen verstanden werden.

## I. Theoretische Grundlagen.

### A. Einführung.

**Äquivalenzpunkt:** Wie die maßanalytischen Verfahren im allgemeinen sind auch die acidimetrischen Verfahren ursprünglich nur „Sättigungsverfahren“, d. h. solche, bei denen die zu bestimmende Säure oder Base durch Zugabe der äquivalenten Menge Alkalilauge bzw. Mineralsäure „abgesättigt“ wird. Der Endpunkt der Titration ist der Äquivalenzpunkt, das ist diejenige Wasserstoffstufe, bei der die zugefügte Titermenge gerade der zu titrierenden Substanz äquivalent ist. Der Äquivalenzpunkt ist für verschiedene Säuren und Basen verschieden und von der Stärke der betreffenden Säure oder Base abhängig. Es ergab sich, daß es zur Titration schwacher Säuren und Basen erforderlich ist, den Titrationsendpunkt in stärker alkalische bzw. stärker saure Reaktion zu verlegen. Man folgerte, daß es möglich sein müsse, irgendeine Säure oder Base auf die übliche Weise zu titrieren, wenn man nur den dafür geeigneten Indicator besäße, der beim Äquivalenzpunkt der betreffenden Säure oder Base seinen Farbumschlag besitzt<sup>1</sup>. Die Verwirklichung dieses Gedankens stieß jedoch auf Schwierigkeiten. Es zeigte sich bald, daß sich nur solche Äquivalenzpunkte mit genügender Genauigkeit erfassen ließen, die nicht zu weit im sauren oder alkalischen Gebiet lagen. Das ist gleichbedeutend damit, daß sich nur verhältnismäßig starke Säuren oder Basen acidimetrisch erfassen ließen. Je weiter der Äquivalenzpunkt und damit der „Titrerexponent“ im stark sauren oder alkalischen Gebiet liegt, desto größere „Titrerfehler“ treten dabei auf<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> E. SALM: Zeitschr. physikal. Chem. 1906, **57**, 50.

<sup>2</sup> Über die Theorie dieser Äquivalenzpunkt-Titration und der dabei auftretenden Titrerfehler vgl. u. a.: A. A. NOYES: Journ. Amer. Chem. Soc. 1910, **32**, 815. — A. THIEL: Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg, Nr. 6, vom 13. Nov. 1912. — N. BJERRUM: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1914, **21**, H. 1/3; Zeitschr. analyt. Chem. 1917, **56**, 13 u. 81. — I. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Berlin: Julius Springer 1923.

**Zerlegung des Titerverbrauchs:** Handelt es sich um die Titration einer sehr schwachen Säure mit Natronlauge, so unterliegt das bei der Titration zu bildende Natriumsalz der Hydrolyse. Gibt man beispielsweise zu einer Lösung von Glykokoll die äquivalente Menge Natronlauge, so ist infolge der Hydrolyse die Salzbildung nicht vollständig, es bleibt vielmehr ein gewisser Teil der Natronlauge ungebunden und erzeugt in der Lösung eine kräftig alkalische Reaktion. Um die Hydrolyse zurückzudrängen und die schwache Säure vollständig in Salz zu verwandeln — besser gesagt: zur Dissoziation zu bringen —, muß man mehr Natronlauge zusetzen, also die alkalische Reaktion der Lösung weiter steigern.

Man kann dies auch so ausdrücken: Die zugefügte Natronlauge wird nicht vollständig „gebunden“, ein Teil dient dazu, die Hydroxylionenkonzentration zu liefern, die erforderlich ist, um die schwache Säure zur Salzbildung (d. h. Dissoziation) zu bringen.

Diese Betrachtung führt uns zu einer Zerlegung des Titerverbrauchs ( $t$ ) in zwei Teile.

1. Ein Teil der zugefügten Natronlauge liefert durch seine Dissoziation die in der Lösung vorhandenen OH-Ionen. Wir bezeichnen ihn als „freie Lauge“  $s$ .

2. Der andere Teil wird für die Umsetzung (Neutralisation, Salzbildung) mit der zu titrierenden Säure verbraucht. Wir bezeichnen ihn als „gebundene Natronlauge“  $r$ .

Für die Titration einer schwachen Base mit Salzsäure gilt das sinngemäß Entsprechende.

In der Nähe des Neutralpunktes, bzw. in schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen ist Betrag  $s$  verschwindend klein gegen Betrag  $r$  (bei Stufe 5 oder 9 z. B.  $10^{-5}$  Grammäquivalente im Liter; d. i. 0,1 ccm 0,1 n je Liter). Je weiter man sich vom Neutralpunkt entfernt, desto größer wird aber  $s$ . (Bei Stufe 2 oder 12 z. B. rund 10 ccm n je Liter.)

Titrieren wir in unserem Beispiele die Glykokollösung auf Stufe 12, dann haben wir also im Titrationsendvolumen freie Natronlauge in einer Konzentration von etwa 0,01 n, ganz unabhängig von dem Gehalt der Lösung an Glykokoll. Der zur Schaffung eines bestimmten  $p_H$  dienenden Anteil des Titerverbrauches, die „freie Lauge“, ist also nur vom Endvolumen der Lösung abhängig und unabhängig von der Menge der zu titrierenden Substanz.

Bei der Alkalität der Stufe 12 ist die Hydrolyse des Glykokollnatriums zurückgedrängt, so daß je Mol Glykokoll 1 Mol Natronlauge gebunden ist. Der tatsächlich mit der zu titrierenden Substanz umgesetzte Anteil der Titernatronlauge ist demnach der Menge der zu titrierenden Substanz in diesem Falle äquivalent und vom Titrationsvolumen unabhängig.

Aber auch wenn die Hydroxylionenkonzentration nicht hoch genug ist zur vollständigen Neutralisation der schwachen Säure (d. h., um die Hydrolyse vollständig zurückzudrängen oder mit anderen Worten um die schwache Säure zur vollständigen Dissoziation zu bringen), ist für ein bestimmtes gegebenes  $p_H$  der gebundene Anteil des Titerverbrauches proportional der Menge des zu titrierenden Stoffes und unabhängig vom Volumen. Hiervon wird im folgenden noch ausführlich zu sprechen sein.

Wir sehen also, daß der Titerverbrauch in zwei Anteile zerfällt. Setzen wir konstantes  $p_H$  voraus, so ist der eine dieser Anteile ( $r$ ) proportional der Menge des zu titrierenden Stoffes und unabhängig vom Volumen, der andere ( $s$ ) hingegen unabhängig von der Menge des zu titrierenden Stoffes und proportional dem Volumen der Lösung. Der Äquivalenzpunkt im obigen Sinne ist für Titrationen natürlich nur dann zu gebrauchen, wenn er unabhängig von der Konzentration des zu titrierenden Stoffes ist. Wir erkennen jetzt, daß dies nur dann der Fall

ist, wenn die freie Säure oder Lauge nicht ins Gewicht fällt. Ein Äquivalenzpunkt im obigen Sinne existiert demnach nicht in stärker sauren oder alkalischen Lösungen.

**Titrationenkurven** (unkorrigiert); **Pufferkapazität**: Im Laufe einer acidimetrischen Titration findet eine fortlaufende Veränderung von  $p_H$  in der Titrationsflüssigkeit statt. Man hat diese Veränderung bei acidimetrischen Titrationen messend verfolgt und Kurven gezeichnet, in denen  $p_H$  und die zugefügten Kubikzentimeter-Literlösung gegeneinander aufgetragen wurden. Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß der Verlauf dieser Kurven von der Menge des zu titrierenden Stoffes und vom Volumen der Lösung abhängt.

Mit derartigen Titrationenkurven haben sich viele Autoren beschäftigt<sup>1</sup>. Die Art und Weise der Ermittlung solcher Kurven ergibt sich, nachdem die  $p_H$ -Bestimmung S. 136 ausführlich behandelt ist, von selbst. Sie können zur Charakterisierung der Lösungen von Substanzen mit Säure- oder Baseneigenschaften dienen<sup>2</sup>.

Man kann aus diesen Kurven ersehen, in welchem Maße sich das  $p_H$  der Lösung bei bestimmten Zusätzen an starker Säure oder Lauge ändert. In einer Lösung, welche ein Gemisch einer schwachen Säure mit ihrem Salz oder einer schwachen Base mit ihrem Salz enthält, ändert sich  $p_H$  bei Zusatz von starker Säure oder Lauge bekanntlich wesentlich langsamer als in reinem Wasser.  $p_H$  ist in einer solchen Lösung stabilisiert. Man bezeichnet ein derartiges Gemisch einer schwachen Säure oder Base mit ihrem Salz deshalb als „Puffer“ und sagt, die Lösung sei „gepuffert“. Zur quantitativen Erfassung der Pufferung einer Lösung hat man den Begriff der „Pufferungskapazität“ geschaffen, welche als Differentialquotient des Titerzusatzes nach  $p_H$  definiert ist:  $\frac{dt}{dp_H}$ <sup>3</sup>.

Die unkorrigierten Titrationenkurven der eben geschilderten Art sind für die Behandlung analytischer Aufgaben nicht zweckmäßig, infolge ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Eine solche Kurve gilt immer nur für eine bestimmte Konzentration der zu titrierenden Substanz.

FR. AUERBACH und E. SMOLCZYK<sup>4</sup> haben sich mit der Aufgabe beschäftigt, die Zusammensetzung eines einfachen Gemisches von zwei organischen Säuren (z. B. Zitronensäure und Weinsäure) aus der durch elektrometrische Titration aufgenommenen Titrationenkurve des Gemisches zu ermitteln. Es waren dazu sehr komplizierte Formeln und langwierige Rechnungen erforderlich.

Eine für analytische Zwecke geeignete Form von Titrationenkurven wird im folgenden beschrieben.

**Grundzüge der neuen Form der Stufentitration**, wie sie von mir angegeben wurde<sup>5</sup>: Es handelt sich dabei nur um ein neues Verfahren der rationellen Darstellung, Berechnung und Auswertung von Titrationsergebnissen. Das Verfahren beruht auf den bekannten Gesetzen der Säuren- und Basen-Dissoziation.

<sup>1</sup> Über die Anwendung auf nahrungsmittelchemische Systeme vgl. K. TÄUFEL: *Z.* 1927, 54, 43.

<sup>2</sup> Der gleiche Zweck läßt sich — im allgemeinen wohl besser — auch mit den noch zu behandelnden korrigierten Titrationenkurven ( $\theta$  = Kurven) erreichen.

<sup>3</sup> Eine ausführliche Abhandlung über Pufferung findet man von F. LEUTHARDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, 2, S. 1945.

<sup>4</sup> FR. AUERBACH u. E. SMOLCZYK: *Zeitschr. physikal. Chem.* 1924, 110, 65.

<sup>5</sup> P. HIRSCH: *Biochem. Zeitschr.* 1924, 147, 433; diese Arbeit beschäftigte sich zunächst mit der Anwendung des Verfahrens auf Aminosäuren und Proteine. Vgl. auch Bd. I, S. 122, dieses Handbuchs.

Auf Aminosäuren und Proteine sind die gleichen korrigierten Titrationenkurven etwa zur gleichen Zeit auch von L. J. HARRIS (*Proc. Roy. Soc., London, Serie B*, 1923, 95, 440) angewandt worden. — Auch von D. FITCHCOCK und J. LÖB wurden zum Studium der Proteine Titrationenkurven dieser Art angewandt.

Bei Titrationen in stark sauren oder alkalischen Stufen wird der Titerverbrauch in zwei Teile zerlegt, in die „freie“ und die „gebundene“ Titermenge. Die freie Titermenge  $s$  ist diejenige, welche die jeweils in der Lösung vorhandene Konzentration an  $H^+$  bzw.  $OH^-$  liefert. Die gebundene Titermenge  $r$  ist diejenige, die der tatsächlich jeweils umgesetzten Menge der zu titrierenden Substanz entspricht. Division der gebundenen Titermenge durch die gesamte Menge  $G$  der zu titrierenden Substanz, beides in Molen ausgedrückt, liefert das „molare Bindungsvermögen“  $\frac{r}{G}$  und wird mit  $\vartheta$  bezeichnet.

Auftragung von  $\vartheta$  gegen  $p_H$  liefert die  $\vartheta$ -Kurve. Diese ist im Gegensatz zu den früheren, unkorrigierten Titrationskurven unabhängig von der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes. Man kann sie als „korrigierte Titrationskurve“ bezeichnen.

Durch diese Arbeitsweise werden für die analytische Anwendung verschiedene neue Möglichkeiten geschaffen. Zunächst wird dadurch die Titration auf stark saure und alkalische Wasserstoffstufen ermöglicht.

Nach Anbringung der Korrektur ( $s$ ) sind die Titrationsbeträge ( $r$ ) genau so einfach zu behandeln wie solche für Titrationspunkte in der Nähe des Neutralpunktes. Das Mehr an Arbeit und Schwierigkeit bei den Titrationen auf stark saure oder alkalische Titrationspunkte liegt nur in der Bestimmung von  $s$ .

Eine wichtige Konsequenz ist die, daß wir nicht auf die Benutzung des Äquivalenzpunktes als Titrationsendpunkt beschränkt sind, sondern auf beliebige Punkte der  $\vartheta$ -Kurven titrieren können.

Die Möglichkeiten für das Nebeneinandertitrieren verschiedener Substanzen werden durch die Verwendung der  $\vartheta$ -Kurven beträchtlich erweitert.

Die Kurven können ebenso gut im Sinne steigender wie im Sinne fallender  $p_H$ -Werte durchlaufen werden. Sie gelten für die Titration mit Natronlauge in der einen Richtung, für die Titration mit Salzsäure in der anderen Richtung.

Bei der Anwendung des Verfahrens können elektrometrische oder Indicatortitrationen benutzt werden.

## B. Freie (oder aktive) Säure oder Lauge.

Die oben gegebene Zerlegung des Titerverbrauches und die Bezeichnung der Teilbeträge als „freie“ und „gebundene“ Säure oder Lauge sind für die Fälle, die wir den Überlegungen zugrunde gelegt haben, wohl einleuchtend. Es handelte sich um die Titration einer sehr schwachen Säure mit Natronlauge auf stark alkalische Stufe oder um die Titration einer sehr schwachen Base mit Salzsäure auf eine stark saure Stufe. Die freien  $OH^-$ - oder  $H^+$ -Ionen stammten aus der Titersubstanz, Natronlauge oder Salzsäure (Fall 1).

Um die Überlegung allgemein gültig und das Verfahren allgemein anwendbar zu machen, müssen wir nun noch eine Ergänzung vornehmen. Die freien Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen der Lösung können auch aus der zu titrierenden Substanz selbst stammen (Fall 2). Wird z. B. Weinsäure nur teilweise mit Natronlauge neutralisiert, so reagiert die Lösung sauer. Hier stammen die  $H^+$ -Ionen nicht aus der Titersubstanz, sondern aus der Weinsäure selbst. Einem Teil der vorhandenen Tartrat-Ionen wird nicht durch  $Na^+$ , sondern durch  $H^+$  das elektrostatische Gleichgewicht gehalten. In analoger Weise kann bei Titration einer mittelstarken Base (z. B. eines Alkaloids) die alkalische Reaktion von der zu titrierenden Substanz selbst kommen.

Während formelmäßig die Verhältnisse ohne Schwierigkeit einfach und allgemein dargestellt werden können, geraten wir bei der Ausdehnung der Betrachtungen auf solche Fälle in gewisse Schwierigkeiten hinsichtlich einer

allgemein gültigen, unmißverständlichen Bezeichnungsweise. Auch in diesen Fällen muß für die Zwecke der Stufentitration eine der Zerlegung in die „freie“ und „gebundene“ Titermenge entsprechende Zerlegung vorgenommen werden.

Durch die Natur von  $\vartheta$  und die im folgenden zu besprechenden Gleichungen, welche  $\vartheta$  erfüllen muß, ist auch die Bedeutung von  $r$  für den eben betrachteten Fall festgelegt.  $r$  ist äquivalent dem gesamten dissoziierten Anteil<sup>1</sup> der Weinsäure. Dieser umfaßt die Tartrationen und etwa vorhandenes, undissoziiertes Natriumtartrat. Er setzt sich also zusammen aus der der zugefügten Natronlauge entsprechenden Menge Weinsäure zuzüglich dem Betrag der durch Dissoziation von Weinsäure nach dem Schema:



entstehenden Tartrat-Ionen. Dieser letztere Betrag ist den vorhanden  $\text{H}^+$ -Ionen äquivalent und entspricht unserer „freien“ Säure. Zum Unterschied gegen früher ist dieser Betrag  $s$  dem Titerverbrauch  $t$  zuzuzählen. Unsere Bezeichnung „freie Säure“ ist allerdings in diesem Falle nicht recht glücklich. Der Ausdruck „aktive Säure“ trifft hier vielleicht besser das Richtige. Ich möchte jedoch auch den Ausdruck „freie Säure“ wenigstens für den Fall 1 beibehalten, weil er dort für den noch nicht tiefer in die Verhältnisse Eindringenden das Verständnis zu erleichtern geeignet ist.

Ähnlich ist es mit der Bezeichnung „gebundene Titermenge“ für den schon oben erläuterten Betrag  $r$ . Auch diese Bezeichnung ist im Falle der Weinsäure nicht mehr recht passend. Um einen zutreffenden allgemeinen Ausdruck zu schaffen, greift man hier zweckmäßig zu einem neutralen Ausdruck, wie z. B. „umgesetzte Titermenge“ oder „Titrationsumsatz“. Auch hier möchte ich jedoch für den Fall 1 auch den Ausdruck „gebundene Titermenge“ beibehalten.

Formelmäßig lassen sich diese Verhältnisse einfach und einheitlich behandeln, wenn man Vorzeichen einführt, in dem Sinne, daß Natronlaugeverbrauch stets positiv und Salzsäureverbrauch stets negativ gezählt werden. Hierauf soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden<sup>2</sup>.

Als Titerflüssigkeit muß die Lösung einer sehr starken, vollständig dissoziierten Säure oder Lauge verwendet werden<sup>3</sup>.

Die freie (oder aktive) Säure ist im allgemeinen gleich der Konzentration der Wasserstoffionen. Diese wiederum darf in vielen Fällen näherungsweise der gemessenen Wasserstoffionenaktivität gleichgesetzt werden und zwar kann dies dann geschehen, wenn die Gesamtkonzentration der Lösung gering und die Beträge der freien Säure klein sind. Andernfalls ist der Unterschied zwischen Wasserstoffionenaktivität und aktiver Säure nicht zu vernachlässigen (entsprechend für Lauge). Die Bestimmung der freien Säure oder Lauge wird weiter unten noch beschrieben (S. 206).

### C. Molares Bindungsvermögen $\vartheta$ ; korrigierte Titrationskurve<sup>4</sup>.

HS sei eine schwache Säure, mit einem beliebigen Säurerest S, die nach folgender Gleichung dissoziiert:



Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{S}']}{[\text{HS}]} = K.$$

<sup>1</sup> Diesen Anteil habe ich auch als den „abgespaltenen“ Anteil bezeichnet.

<sup>2</sup> P. HIRSCH u. K. RICHTER: Z. 1929, 58, 433.

<sup>3</sup> Schwefelsäure ist z. B. für Titration auf stark saure Stufen nicht geeignet, weil ihre zweite, schwächere, saure Gruppe in mehr oder weniger hohem Grade undissoziiert bleibt. Praktisch kommt im allgemeinen nur die Salzsäure als Titrationsäure in Frage.

<sup>4</sup> Siehe auch Bd. 1, S. 122.

Wir wollen zunächst keine Rücksicht auf Aktivitätskoeffizienten<sup>1</sup> nehmen, also zunächst nur mit den Konzentrationen operieren. Die angeführte Gleichung gilt für die Mischungen der Säure HS mit ihrem Salz NaS, wie sie im Verlaufe der Titration auftreten, ebenso wie für die Lösung der freien Säure.

Die Gesamtmenge des in der Lösung vorhandenen Säureradikals, gleichgültig in welcher Form, sei  $G$  Mole. Das Verhältnis  $\alpha = \frac{S'}{G}$  heißt der Dissoziationsgrad der Säure. Setzt man nun  $G = HS + S$ , so kann man mit Hilfe der obigen Gleichung für das Massenwirkungsgesetz leicht herleiten, daß

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{[H']}{K}}^2.$$

$\alpha$  ist demnach vollständig bestimmt durch  $[H']$  und  $K$  und unabhängig von der Gesamtkonzentration  $G$  der Säure HS.

Wir gehen nun zum „molaren Bindevermögen“  $\vartheta$  über. Es ist eine Verhältniszahl von ähnlicher Art wie  $\alpha$ .  $\alpha$  mißt den als Ion von einer bestimmten Dissoziationsstufe vorliegenden Anteil von je 1 Mol der zu untersuchenden Substanz.  $\vartheta$  gibt die gebundene Titermenge (bzw. den „Titrationsumsatz“) je Mol zu titrierender Substanz an, sich nicht nur auf eine bestimmte Ionenart, sondern auf beliebige erstreckend. Im einfachsten Falle, dem der Titration einer einwertigen Säure oder Base, können  $\alpha$  und  $\vartheta$  einander gleich werden; bei mehrstufigen Dissoziationen sind sie verschieden; bei Gemischen ist nur  $\vartheta$  definiert.  $\vartheta$  umfaßt auch den Einfluß von Aktivitätskoeffizienten, den Einfluß einer etwaigen Bildung undissoziierter Salzermoleküle und sonstige denkbare Nebenreaktionen. Soweit diese verschiedenen Einflüsse bei bestimmtem  $p_H$  einen konstanten Bruchteil der zu titrierenden Substanz erfassen, beeinträchtigen sie die analytische Brauchbarkeit von  $\vartheta$  nicht. Dies ist praktisch fast stets der Fall, bzw. es läßt sich durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen erreichen (Salzzusatz!, vgl. S. 207).

Die ausschlaggebende, für die Stufentitration grundlegende Eigenschaft von  $\vartheta$  ist die, daß es für bestimmtes  $p_H$  und bestimmte Versuchsbedingungen

<sup>1</sup> In der obigen Form gilt das Massenwirkungsgesetz bekanntlich nur in sehr stark verdünnten Lösungen, während in konzentrierten Lösungen die sog. Ionenwirkungen hinzutreten, die vielfach auch als Salzwirkungen oder „Salzfehler“ bezeichnet worden sind. Um diesen Ionenwirkungen Rechnung zu tragen, hat man die „Aktivitäten“ eingeführt, die in den verschiedenen Formeln an Stelle der Konzentrationen eingesetzt werden. Die Aktivität einer Molekül- oder Ionenart geht aus der Konzentration durch Multiplikation mit dem „Aktivitätskoeffizienten“ hervor. So ist z. B. an Stelle der Wasserstoffionenkonzentration in die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes die Wasserstoffionenaktivität einzusetzen, und das durch elektrometrische Messungen bestimmte  $p_H$  stellt einen logarithmischen Ausdruck dieser Wasserstoffionenaktivität dar, wie dies näher im Abschnitt „Bathmometrie“ ausgeführt wird.

Die theoretische Behandlung und Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist recht kompliziert und schwierig und nicht allgemein durchführbar. Sie hat sich im Rahmen nahrungsmittelchemischer und analytischer Aufgaben bisher noch in keinem Falle als notwendig erwiesen, weshalb hier ein näheres Eingehen darauf unterlassen werden kann. Eine eingehendere Behandlung und Zusammenstellung im Hinblick auf Pufferlösungen und biologische Systeme findet man bei F. LEUTHARDT in ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, 2, S. 1945.

Für die hier zu behandelnden Aufgaben spielen die Aktivitätskoeffizienten zwar auch eine gewisse, jedoch keine ausschlaggebende Rolle. Sie wirken sich aus in einer Veränderung der scheinbaren Dissoziationskonstanten und damit der  $\vartheta$ -Werte mit der Konzentration und dem Salzgehalt der Lösungen. Ihr Einfluß ist in mäßig konzentrierten Lösungen im allgemeinen verhältnismäßig gering, und, was für die analytischen Probleme wichtig ist, er läßt sich meist durch geeignete Versuchsbedingungen konstant halten und dadurch ausschalten. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, daß mehrwertige Ionen erheblich stärkere Ionenwirkungen ausüben als einwertige. Vgl. hierzu Abschnitt „Salzfehler“, S. 207.

<sup>2</sup> L. MICHAELIS: Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 41. Berlin: Julius Springer 1922.

konstant und von der Gesamtkonzentration  $G$  der zu titrierenden Substanz unabhängig ist.

Die  $\vartheta$  bestimmende Gleichung läßt sich für die einbasische Säure in ganz entsprechender Weise wie die Gleichung für  $\alpha$  gewinnen. Sie nimmt in diesem einfachsten Falle auch genau die gleiche Gestalt an.

$$\vartheta = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}']}{k}}$$

Die Konstanten  $k$  der Gleichung für  $\vartheta$  enthalten außer der theoretischen Dissoziationskonstanten noch Aktivitätskoeffizienten, Dissoziationsgrade von Salzen usw. Ich habe sie zum Unterschiede von der theoretischen Dissoziationskonstanten als „Spaltungskonstanten“ bezeichnet, man kann sie auch als „scheinbare Dissoziationskonstanten“ oder mit dem von MICHAELIS geprägten Ausdruck „reduzierte Dissoziationskonstanten“ bezeichnen. Durch  $p_{\text{H}}$  und  $k$  ist  $\vartheta$  eindeutig festgelegt.

Für die einwertige Base gilt entsprechend:

$$\vartheta = \frac{1}{1 + \frac{[\text{OH}']}{k}}$$

Für die zweibasische Säure ist:

$$\vartheta = \frac{[\text{H}'] \cdot k_1 + k_1 k_2}{k_1 k_2 + [\text{H}'] k_1 + [\text{H}]^2}$$

Für den einfachen Ampholyten mit einer sauren und einer basischen Gruppe:

$$\vartheta = \frac{[\text{H}'] k_s - [\text{OH}'] k_b}{[\text{H}'] k_s + k_w + [\text{OH}'] k_b}$$

Für die zweiwertige Base:

$$\vartheta = \frac{[\text{OH}'] k_1 + k_1 k_2}{k_1 k_2 + [\text{OH}'] k_1 + [\text{OH}]^2}$$

Graphische Aufzeichnung der Beziehung zwischen  $\vartheta$  und  $p_{\text{H}}$  liefert die  $\vartheta$ -Kurve oder korrigierte Titrationskurve<sup>1</sup>. Abb. 1 zeigt diese  $\vartheta$ -Kurven für zwei einbasische Säuren mit verschiedenen Spaltungskonstanten, wie sie sich aus der obigen Gleichung ergeben.

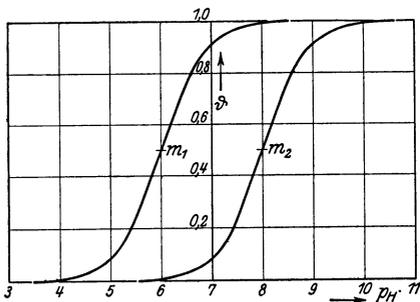


Abb. 1.  
Die  $\vartheta$ -Kurven der zwei einbasischen Säuren  
mit  $m = 6$  und  $m = 8$ .

Die  $\vartheta$ -Kurve der einwertigen Säure oder Base ist gleich der Kurve für den Dissoziationsgrad  $\alpha$ , sowie der Umschlagskurve und Charakteristik der Indicatoren (vgl. S. 178). Man sieht dies sogleich beim Vergleich der zugrunde liegenden Formeln.

Auf eine genauere Diskussion der Kurven soll, unter Hinweis auf die Abbildungen, hier verzichtet werden. Es seien nur die folgenden Punkte hervorgehoben:

Die Kurven aller einwertigen Säuren sind kongruent und nur gegeneinander in der Richtung der  $p_{\text{H}}$ -Achse verschoben. Der Mittelpunkt ( $m$ ) der Kurven, der Punkt, für den  $\vartheta = 1/2$  wird, stellt einen Symmetriepunkt dar. Er steht in einfacher Beziehung zur Spaltungskonstante der betreffenden Säure oder

<sup>1</sup> A. THEIL hat im Jahre 1924 ebenfalls auf die Vorzüge hingewiesen, welche sich bei dieser logarithmischen Darstellungsweise für die Berechnung von Säuren- und Basengleichgewichten ergeben (Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1924, 135, 1).

Base. Für ihn ist nämlich  $m = p_H = -\log k$  (oder  $[H^+] = k$ ). Dieser Wert  $m$  wird vielfach auch mit  $p_k$  bezeichnet und Titrerexponent genannt.

Ist die  $\vartheta$ -Kurve einer einwertigen Säure oder Base gegeben, so kann man daraus direkt den Wert  $m$  ablesen und erhält damit die scheinbare Dissoziationskonstante (= Spaltungskonstante)  $k$ . Zur Ermittlung dieser Konstanten genügt jedoch auch die Kenntnis von  $\vartheta$  für irgendein  $p_H$ . Einsetzen dieser beiden Werte in die oben angegebene  $\vartheta$ -Gleichung ergibt den Wert von  $k$ .

Es sei nun der Abstand des  $p_H$  der Lösung von diesem Punkt  $m$  mit  $\Delta p_H$  bezeichnet, so daß

$$\Delta p_H = p_H - m.$$

Für jede beliebige einwertige Säure oder Base ist dann durch den Wert von  $\Delta p_H$  der Wert von  $\vartheta$  eindeutig festgelegt. Es ist

$$\Delta p_H = \log \frac{\vartheta}{1 - \vartheta} \quad \text{bzw.} \quad \vartheta = \frac{\text{Num } \Delta p_H}{1 + \text{Num } \Delta p_H}.$$

Diese Gleichung gilt genau so für den Umschlagsgrad  $\alpha$  eines einwertigen Indicators, wenn man  $\alpha$  an Stelle von  $\vartheta$  einsetzt. Die im Abschnitt „Stufenmessung“ auf S. 159 wieder-gegebene Tabelle, welche den Zusammenhang zwischen dem Umschlagsgrad  $\alpha$  und  $\Delta p_H$  wiedergibt, können wir infolgedessen ohne weiteres auch für  $\vartheta$  benutzen.

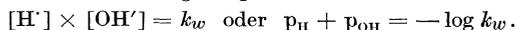
Kennt man die Spaltungskonstante  $k$  einer einwertigen Säure oder Base, so ist damit sogleich der Mittelpunkt der  $\vartheta$ -Kurve gegeben, und die Kurve kann leicht nach der oben angegebenen Gleichung gezeichnet werden. Die Kurven aller einwertigen Säuren und Basen sind in der Form gleich. Wenn man sich eine Schablone dafür anfertigt, kann man diese daher für sämtliche einwertigen Säuren und Basen benutzen. Auch für mehrwertige Säuren und Basen läßt sich streckenweise die gleiche Schablone verwenden, soweit nämlich die Konstanten der einzelnen Dissoziationsstufen nicht zu nahe beieinander liegen.

Wenn die Kurven für Titrationsverläufe verwendbar sein sollen, dann ist es erforderlich, zu ihrer Aufstellung solche Werte zugrunde zu legen, die durch elektrometrische oder colorimetrische  $p_H$ -Messungen gewonnen sind. Denn diese Meßmethoden kommen auch bei der Anwendung der Kurven in Betracht und andere Methoden ergeben nicht ohne weiteres mit diesen übereinstimmende Resultate.

In solchen Fällen, wo man das Molekulargewicht der Substanz nicht kennt, muß man natürlich  $\vartheta$  auf eine andere Mengeneinheit der Substanz als auf 1 Mol beziehen. Bei Eiweißkörpern beziehen wir auf ein Äquivalent Stickstoff.

Man kann die  $p_H$ -Skala gleicherweise für Säure und Basen als Bezugssystem anwenden.

Für die Basen spielt ja  $OH'$  bzw.  $p_{OH}$  die gleiche Rolle, die  $H'$  bzw.  $p_H$  für die Säuren spielt. Hierbei gilt stets das Wassergleichgewicht:

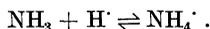


Bei 18° ist <sup>1</sup>  $k_w = 10^{-14,14}$ . Man kann hiernach  $p_{OH}$  stets durch  $p_H$  ausdrücken. Die Kurven für die Basen lassen sich auch in das  $p_H$ -Koordinatensystem eintragen und sehen genau aus wie die der Säuren, nur spiegelbildlich umgedreht.  $\vartheta$  bedeutet dann für die Säure gebundene Titerlauge, für die Base gebundene Titersäure.

Man kann die Titrationsverhältnisse von Säuren und Basen noch einheitlicher zur Darstellung bringen, wenn man für den Titerverbrauch in dem bereits erwähnten Sinne Vorzeichen einführt. In der Acidimetrie sind  $H'$ -Abspaltung und  $OH'$ -Anlagerung völlig gleichwertig, ebenso  $H'$ -Anlagerung und  $OH'$ -Abspaltung. Man kann leicht die Gleichung für das Dissoziationsgleichgewicht einer Base auf die Form der Gleichung einer Säure bringen, dadurch, daß man  $\frac{k_w}{[H^']}$  an Stelle von  $[OH']$  einsetzt. Sehr einleuchtend ist diese Schreibweise bei der Dissoziation des Ammoniaks. Man schreibt



Man kann ebenso gut schreiben



<sup>1</sup> Vgl. Bd. I, S. 105.

Führt man diese Betrachtungsweise durch, so bekommen Titration mit Säure und Titration mit Lauge die Bedeutung gleichwertiger Vorgänge, die sich nur durch die Richtung, das Vorzeichen, unterscheiden. Auf diesem Wege kommt man zur völlig gleichartigen Kurven für Säure und Base.

## II. Praktischer Teil.

### A. Art der Ausführung.

**Rechnen mit  $\vartheta$ .** Die  $\vartheta$ -Kurve vermittelt einen vollständigen Überblick über die acidimetrischen Titrationsen, die an der Lösung einer Substanz oder an der Mischung bestimmter Substanzen ausgeführt werden können<sup>1</sup>.

Für einen bestimmten Titrationspunkt gilt:  $t = r + s$ . Diese Gleichung gilt allgemein, wenn man Vorzeichen in dem Sinne einführt, daß positives  $t$ ,  $r$  und  $s$  Laugemengen, negatives  $t$ ,  $r$  und  $s$  Säuremengen bezeichnen.

Jede ausgeführte Titration erstreckt sich über eine Titrationsstrecke, d. h. von einem Titrationspunkt  $p_{H_1}$  zu einem Titrationspunkt  $p_{H_2}$ . Für die beiden einzelnen Titrationspunkte gilt:

$$t_1 = r_1 + s_1 \quad \text{und} \quad t_2 = r_2 + s_2.$$

Es sei  $p_{H_2} > p_{H_1}$ ; dann ist auch  $t_2 > t_1$ . Wir bezeichnen nun den der Titrationsstrecke zugeordneten Titerverbrauch mit  $t'$ , den entsprechenden gebundenen („umgesetzten“) Anteil mit  $r'$  und die zugehörige Veränderung im molaren Bindevermögen mit  $\vartheta'$ . Dann ist.

$$t' = t_2 - t_1; \quad r' = r_2 - r_1; \quad \vartheta' = \vartheta_2 - \vartheta_1.$$

Durch die Titration erfährt man  $t'$ , nach Anbringung der Korrekturen  $s$  daraus  $r'$ . Kennt man  $\vartheta'$ , so ergibt sich die Menge  $G$  der zu bestimmenden Substanz als

$$G = \frac{r'}{\vartheta'}.$$

Bei Mischungen von mehreren Substanzen addieren sich die  $\vartheta$ -Werte der einzelnen Bestandteile. Hinsichtlich der Berechnungsweise bei Mischungen möge der Hinweis auf das zum Schluß angeführte Beispiel (S. 214) genügen.

**Titrationen mittels Indicatoren.** Die sonst in der Maßanalyse gewohnte Titration einfach auf „Umschlag des Indicators“ können wir bei der Stufentitration nur ausnahmsweise, unter besonders günstigen Umständen anwenden. Meist ist der Farbumschlag nicht so prägnant, daß man ihn ohne weitere Hilfsmittel für das Auge genügend scharf erkennen kann. Die Vorbedingung für die einfache Titration auf „Farbumschlag“ ist, daß beim Titrationspunkt ein kleiner Überschuß von Säure oder Lauge eine sehr starke Veränderung in  $p_H$  und damit einen plötzlichen Farbwechsel des Indicators hervorruft. Dies ist nur dann möglich, wenn erstens die Lösung bei der betreffenden Stufe schwach gepuffert ist und zweitens der Titrationspunkt nicht im stark sauren oder stark alkalischen Gebiet liegt. Voraussetzung für die erste dieser Forderungen ist, daß der Titrationspunkt außerhalb der Pufferungszone der betreffenden Substanz liegt, d. h., daß die  $\vartheta$ -Kurve dort parallel zur  $p_H$ -Achse oder wenigstens sehr flach verläuft; man kann dies auch so ausdrücken: Die Pufferungskapazität der Lösung muß beim Titrationspunkt sehr klein sein. In Abb. 3 ist dies z. B. der Fall für Weinsäure, Milchsäure und Benzoesäure oberhalb  $p_H = 6,0$ , für alle dort gezeigten Kurven oberhalb  $p_H = 7,5$ . Bei stark sauren oder alkalischen Stufen kann eine so schnelle  $p_H$ -Änderung und damit ein so plötzlicher Farbwechsel wegen der freien Säure oder Lauge nicht stattfinden.

<sup>1</sup> Über die Veränderung der  $\vartheta$ -Kurven durch Zusätze vgl. S. 207.

Bei den durch die Stufentitration neu zu erschließenden analytischen Aufgaben sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt. Es kommt dann bei Anwendung von Indicators darauf an, die Lösung auf einen bestimmten Farbton zu titrieren, wobei das Auge durch Gegenüberstellung einer Farbvergleichslösung unterstützt werden muß, welche genau den in der Titration herzustellenden Farbton aufweist. Zu diesem Zwecke wird eine Pufferlösung von demjenigen  $p_H$ , auf welches titriert werden soll, mit dem in Anwendung kommenden Indicator versetzt, und zwar mit der gleichen Anzahl Kubikzentimeter Indicatorlösung, wie sie zur Untersuchungsflüssigkeit gegeben wird. Die zu untersuchende Lösung wird dann soweit titriert, bis sie den gleichen Farbton wie die Vergleichslösung aufweist. Wichtig ist hierbei, daß der Indicator in der Titrationsflüssigkeit am Ende der Titration die gleiche Konzentration besitzt wie in der Vergleichslösung. Zu diesem Zwecke ist es erforderlich, gegen Ende der Titration das Volumen der Vergleichslösung, durch Zusatz einer entsprechenden Menge Pufferlösung, dem Volumen der Titrationsflüssigkeit anzupassen. In vielen Fällen, nämlich, wenn die zu titrierende Lösung eine Eigenfarbe aufweist, muß ein Farbkomparator nach dem WALPOLschen Prinzip angewandt werden. Als gut geeignet für nahrungsmittelchemische Zwecke hat sich nebenstehend abgebildete von GRÜNHUT<sup>1</sup> empfohlene Form erwiesen.

Wichtig ist dabei, daß die für den Farbvergleich zu verwendenden Glaszylinder genau gleich in bezug auf ihre Weite und ihre Farbe sind<sup>2</sup>. Es können natürlich auch feinere optische Apparate Verwendung finden (vgl. Abschnitt Colorimetrie).

Man darf sich bei solchen Titrationen nicht dadurch beirren lassen, daß der Zustand der Farbgleichheit in vielen Fällen nicht mit einem einzigen Tropfen Titrationsflüssigkeit erreicht und mit einem weiteren Tropfen schon durchlaufen ist. Die Tropfenzahl der Titrationsflüssigkeit, die einen wahrnehmbaren Farbumschlag erzeugt, oder genauer gesagt: die Spanne im Titerzusatz beim Titrationsendpunkt, innerhalb welcher für das Auge kein Unterschied von der Vergleichslösung erkennbar ist, hängt ja von solchen Umständen ab, wie: Konzentration der Titrationsflüssigkeit, Menge der zu titrierenden Substanz, Größe von  $s$ , Pufferung der Lösung u. a. Besonders auch Ermüdung des Auges kann dabei eine große Rolle spielen; nach einer gewissen Übung in derartigen Farbvergleichen wird im allgemeinen die Beobachtung genauer und vor allem sicherer. Auch wenn die erreichte Farbgleichheit erst nach einer größeren Anzahl Tropfen Titerlösung wieder verschwindet, kann die Titration doch brauchbar sein. Es ist hierbei nur notwendig, eine solche Titration stets auf gleiche Weise auszuführen, also z. B. stets auf den Punkt, bei dem man eben keinen Farbunterschied mit der Vergleichslösung mehr erkennen kann.

Man kann auch so verfahren: Man titriert erst auf den Punkt, bei dem gerade noch ein Farbunterschied wahrgenommen wird, der beim nächsten Tropfen verschwindet, und dann über die Zone, in der das Auge keinen Farbunterschied wahrnimmt, hinweg auf den Punkt, bei dem gerade wieder eine Ungleichheit beobachtet wird. Man notiert für beiden Punkte den Titerverbrauch und bildet das Mittel.

<sup>1</sup> GRÜNHUT: Z. 1919, 37, 307.

<sup>2</sup> In die für den Versuch zu verwendenden Gefäße fülle man das gleiche Volumen Wasser. Der Wasserspiegel muß bei allen gleich hoch sein. Die Gefäße müssen, gegen weißen Hintergrund und weiße Unterlage betrachtet, genau gleich aussehen.

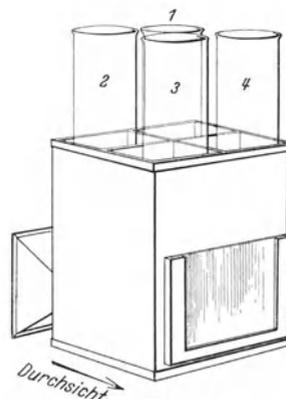


Abb. 2. Coloriskop.

**Ermittlung der freien (aktiven) Säure oder Lauge  $s$** , die am Titerverbrauch als Korrektur in Anrechnung zu bringen ist, geschieht durch einen blinden Versuch<sup>1</sup>,  $s$  ist proportional dem Endvolumen  $v$  der Lösung. Eine Probe Wasser wird auf das  $p_H$  des Hauptversuchs gebracht, unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Hauptversuch vorliegen (die gleiche elektrometrische Meßvorrichtung oder der gleiche Farbstoffindikator; gleiche Temperatur; gleicher Salzgehalt<sup>2</sup> oder sonstige neutrale Begleitstoffe, also dieselbe Lösung ohne die zu bestimmenden Säuren oder Basen). Wurde der blinde Versuch mit einem vom Endvolumen des Hauptversuchs verschiedenen (End-) Volumen ausgeführt, so muß noch auf das Volumen des Hauptversuches umgerechnet werden.

Bei Indicatortitrationen auf einen bestimmten Titrationspunkt kann man den Wert von  $s$ , etwa für 100 ccm Lösung, ein für allemal notieren.

Bei elektrometrischen Titrationsen, bei denen man häufig beliebige Punkte der Titrationskurve antitriert, kommen zwei Ausführungsweisen in Betracht:

1. Man zeichnet aus den den verschiedenen  $p_H$ -Werten zugeordneten Konzentrationen der aktiven Säure oder Lauge eine Kurve, also eine Titrationskurve des blinden Versuchs, aus der dann beliebige Zwischenwerte abgelesen werden können.

2. Man kann meist  $s$  auch auf einfache Weise berechnen.

Wenn die Dissoziation der zur Titration verwendeten Salzsäure oder Natronlauge 100% und gleichzeitig die Aktivität der Wasserstoffionen ihrer Konzentration gleich wäre, dann wäre einfach die Konzentration der aktiven Säure gleich der Wasserstoffionenkonzentration. Bezeichnet man die Konzentration der aktiven Säure mit  $(HCl)$ , so wäre als  $(HCl) = [H^+]$ . In Wirklichkeit tritt jedoch zu  $H^+$  ein Faktor  $\delta_{HCl}$ , der durch die Ionenaktivitäten (evtl. auch durch Dissoziationsgrade) bestimmt wird.

In der folgenden Ausdrucksweise:

$$p_H = p_{(HCl)} + p_\delta$$

ist mit  $p_{(HCl)}$  der negative Logarithmus der Konzentration der aktiven Salzsäure bezeichnet und  $p_\delta$  ist ein logarithmischer Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten (bzw. den scheinbaren Dissoziationsgrad) der freien Salzsäure. Bei 18° C mit der Wasserstoffelektrode ausgeführte Versuche<sup>3</sup> ergaben für Lösungen, deren Gesamtchloridgehalt  $(HCl + NaCl)$  gleich  $n/10$  oder darunter war, daß für  $p_\delta$  der konstante Wert **0,13** gesetzt werden konnte.

Für die freie Natronlauge kann die Gleichung

$$p_{OH} = p_{(NaOH)} + p_\delta$$

angewandt werden. Hier konnte bei 18° für Lösungen, deren gesamter Natrongehalt  $(NaOH + NaCl)$  gleich 0,1 oder darunter war,  $p_\delta = \mathbf{0,165}$  gesetzt werden;  $\log k_w$  wurde hierbei zu  $-14,14$  angenommen.

Bei 25° ( $\log k_w = -13,895$ ) wurde in 0,09 n und 0,24 n Lösungen verschiedener organischer Natriumsalze und von NaCl für die freie Natronlauge in befriedigender Übereinstimmung  $p_\delta = \mathbf{0,120}$  gefunden. (Der sich hieraus berechnende scheinbare Dissoziationsgrad der Natronlauge ist  $\delta = 0,76$ .)

Berechnungsbeispiel: Die freie Natronlauge sei zu berechnen für 50 ccm einer Lösung, deren gesamte Natriumsalzkonzentration  $\leq 0,25$  n ist. Bei 25° sei mit Hilfe der Wasserstoffelektrode gefunden:  $p_H = 12,10$ .

Für  $p_\delta$  können wir den oben angegebenen Wert 0,120 verwenden. Wir erhalten

$$p_{OH} = 13,895 - p_H = 1,795.$$

$$p_{(NaOH)} = p_{OH} - p_\delta = 1,675.$$

$$\log (NaOH) = -p_{(NaOH)} = -1,675 = 0,352 - 2.$$

$$(NaOH) = 0,0211 \text{ n.}$$

<sup>1</sup> Es wird hierbei vorausgesetzt, daß der Aktivitätskoeffizient der Wasserstoffionen im Hauptversuch und Vergleichsversuch der gleiche ist, was allerdings nicht immer genau zutreffen wird. Dies bildet eine Fehlerquelle des Verfahrens, welche bei großen Werten von  $s$  sich bemerkbar machen kann.

<sup>2</sup> Der Salzeinfluß wird dadurch im Prinzip ausgeschaltet.

<sup>3</sup> Das Potential der Wasserstoffelektrode wurde gegen die „gesättigte“ Kalomelektrode gemessen, unter Verwendung eines KCl-Agarhebers (nach MICHAELIS) als Flüssigkeitsverbindung und ohne weitere Maßnahmen zur Ausschaltung von Diffusionspotentialen.

In 50 ccm Lösung sind daher  $0,0211 \cdot \frac{50}{1000}$  Äquivalente, das sind

1,055 ccm n freie NaOH.

**Salzfehler:** Ein Salzgehalt der Titrationsflüssigkeit kann in mehrfacher Weise das Titrationsergebnis beeinflussen. Dieser Einfluß beruht auf den sog. „Ionenwirkungen“ und wird auch „Salzfehler“ genannt (vgl. S. 201, Fußnote). Er kann bestehen:

1. In einer Veränderung des Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionenkonzentration.

2. In einer Veränderung der Aktivitätskoeffizienten des Farbstoffindicators, wodurch der einem bestimmten  $p_H$  zugeordneten Umschlagsfarbton sich ändert (Salzfehler des Indicators).

3. In einer Veränderung der Aktivitätskoeffizienten der zu untersuchenden Substanz, wodurch die scheinbaren Dissoziationskonstanten (Spaltungskonstanten) und damit die  $\vartheta$ -Werte verändert werden.

Eine bestimmte zugefügte Salzmenge übt einen um so geringeren Einfluß aus, je größer der bereits vorhandene Salzgehalt der Lösung ist. Man kann infolgedessen den Salzfehler vielfach dadurch ausschalten, daß man der Titrationsflüssigkeit künstlich einen hohen Salzgehalt erteilt. Bei einer bestimmten Titrationsart trete auf Grund schwankender Zusammensetzung der Titrationsflüssigkeit ein Salzfehler auf. Durch einen starken Salzzusatz (NaCl), der dann den Titrationslösungen ein für allemal in genau gleicher Höhe zu erteilen ist, können dann die Schwankungen im Salzeinfluß so klein gemacht werden, daß sie nicht mehr ins Gewicht fallen.

Wir haben dieses Verfahren bei Indicatortitrationen z. B. in der Weise angewandt, daß wir der zu titrierenden Lösung und der Vergleichspufferlösung soviel gesättigte Natriumchloridlösung zufügten, daß diese  $\frac{1}{5}$  des schließlich erreichten Endvolumens ausmachte. Der Vergleichslösung kann dieser Gehalt gleich von vornherein erteilt werden. Bei der Titrationsflüssigkeit wird zunächst  $\frac{1}{4}$  des vorhandenen Volumens an Natriumchloridlösung zugefügt; zum Schluß der Titration, wenn beinahe Farbgleichheit erreicht und die Vergleichslösung auf gleiches Volumen mit der Titrationsflüssigkeit gebracht ist, wird der noch fehlende Rest an Natriumchloridlösung zur Titrationslösung gegeben und schließlich mit wenigen Tropfen Titerzusatz die Titration zu Ende geführt.

**Veränderung der  $\vartheta$ -Kurven durch Zusatz sonstiger Stoffe:** Bekannte Beispiele hierfür sind: Titration von Aminosäuren bei Gegenwart von Formaldehyd (nach SÖRENSEN)<sup>1</sup> oder von Alkohol (WILLSTÄTTER und WALDSCHMID-LEITZ); ferner Zusatz von Glycerin oder Mannit zur Lösung von Borsäure<sup>2</sup>. Auf solche Weise können weitere, wertvolle Titrationsmöglichkeiten geschaffen werden, auch für das Nebeneinandertitrieren in Gemischen.

**Genauigkeit und Grenzen der Anwendbarkeit:** Bei der Auswahl der Titrationspunkte für die Stufentitration ist folgendes zu beachten:

1. Je weiter man ins saure oder alkalische Gebiet geht, desto größer wird  $s$  im Verhältnis zu  $r$ , und mit desto größerer relativer Genauigkeit muß  $s$  bestimmt werden, wenn  $r$  einen bestimmten Grad von Genauigkeit besitzen soll. Die Genauigkeit der Bestimmung von  $s$  hängt von der  $p_H$ -Bestimmung ab. Im sehr stark sauren und sehr stark alkalischen Gebiet kommt man zu einem Punkte ( $p_H$ -Wert), bei dem  $s$  nicht mehr mit genügender Genauigkeit bestimmt

<sup>1</sup> Vgl. hierzu besonders L. I. HARRIS u. TH. W. BIRCH: Biochem. Journ. 1930, **24**, 1080.

<sup>2</sup> Allgemeine Ausführungen hierüber bringt F. LEUTHARDT auf S. 2056 der oben (S. 201, Fußnote 1) zitierten Abhandlung.

werden kann. Hierdurch wird der für die Stufentitration anwendbare  $p_H$ -Bereich abgegrenzt<sup>1</sup>.

2. Eine Titrationsstrecke darf aus naheliegenden Gründen nicht zu kurz gewählt werden.

3. Titrationspunkte im steilen Teil der  $\vartheta$ -Kurve sind weniger vorteilhaft als solche im flacheren Teil. Bei gleichem Genauigkeitsanspruch an das Resultat muß bei Titrationen im steilen Teil der Kurve die  $p_H$ -Bestimmung bedeutend genauer sein als in den flachen Teilen der Kurve. Durch die beschränkte Genauigkeit der üblichen  $p_H$ -Bestimmungsverfahren ist daher der Genauigkeit der Titration im steilen Teil der Kurven eine Grenze gesetzt, die manchen Ansprüchen nicht genügt.

4. Bei der Anwendung der Stufentitration zur Bestimmung mehrerer Substanzen nebeneinander dürfen die Kurven der einzelnen nicht zu nahe beieinander liegen. Auch die Grenze hierfür ist von der Genauigkeit der  $p_H$ -Bestimmung abhängig.

Die Genauigkeit und die Grenze der Anwendbarkeit der Stufentitration ist also in erster Linie von der Genauigkeit der  $p_H$ -Bestimmung abhängig, weiterhin von der Konzentration der Lösung und natürlich von der zu fordernden Genauigkeit des Ergebnisses. Wenn der Titrationspunkt im steilen Teil der  $\vartheta$ -Kurve liegt oder im extrem stark sauren oder alkalischen Gebiet, dann wird sich oft keine große Genauigkeit erzielen lassen.

Auch in Fällen, in denen nur eine geringe relative Genauigkeit zu erzielen ist, braucht dies die praktische Verwertbarkeit nicht auszuschließen. Es sei daran erinnert, daß die üblichen colorimetrischen Verfahren bei der gewöhnlichen einfachen Ausführungsweise auch nur eine relative Genauigkeit auf ungefähr 10%, bestenfalls 5%, liefern, unter weniger günstigen Umständen aber auch noch geringere Genauigkeiten. Trotzdem sind gerade solche Verfahren sehr beliebt, wie z. B. die Eisenbestimmung als Ferri-Rhodanid usw. Wenn wir z. B. zur Charakterisierung des Weinessigs die nicht flüchtigen organischen Säuren bestimmen wollen<sup>2</sup>, diese aber von Natur aus zwischen 22 und 28 ccm n/4 pro 100 ccm Essig schwanken, so hätte es wenig Sinn, für die Zwecke der Prüfung auf Unverfälschtheit, diesen Wert auf 1/100 genau bestimmen zu wollen.

## B. Ausführungsbeispiele.

### 1. Experimentelle Ermittlung einer $\vartheta$ -Kurve durch elektrometrische Titration.

Als Beispiel berechnen wir die  $\vartheta$ -Kurve der Weinsäure aus einer von AUERBACH und SMOLCZYK ausgeführten elektrometrischen Titrationsreihe<sup>3</sup>.

Die  $p_H$ -Messungen wurden mit der Chinhydronelektrode ausgeführt. 10 ccm einer Lösung reiner Weinsäure, deren molare Konzentration 0,05025 betrug, wurden bei 20° im Elektrodengefäß mit Chinhydron und dann mit steigenden Mengen reiner, kohlenstofffreier Natronlauge versetzt, und jeweils das Potential an einer eingetauchten Platinelektrode gemessen. Die Natronlauge war 0,1244 normal. In der Tabelle sind folgende Bezeichnungen verwendet:

$x$  = zugesetzte NaOH in Kubikzentimeter,

$V$  = das dabei erreichte Volumen in Kubikzentimeter,

$s$  = die freie Säure, hier berechnet als  $[H^+] \cdot V$ , in Kubikzentimeter n/1,

$t$  = zugesetzte Titermenge =  $x \cdot 0,1244$  ccm n/1,

$r$  = gebundene Titermenge in Kubikzentimeter n/1 =  $t + s$ ,

$\vartheta = \frac{r}{G}$  ( $G$  = angewandte Weinsäuremenge in Millimol = 0,503).

<sup>1</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß auch noch in bedeutend stärker sauren und alkalischen Lösungen die gebundene Säure bzw. Lauge mit Hilfe der „Leitfähigkeitsanalyse“ bestimmt werden kann (vgl. S. 259).

<sup>2</sup> P. HIRSCH u. O. DELP: Z. 1931, 62, 589.

<sup>3</sup> FR. AUERBACH u. E. SMOLCZYK: Zeitschr. physikal. Chem. 1924, 110, 65; vgl. hierzu P. HIRSCH u. K. RICHTER: Z. 1929, 58, 433.

Tabelle 1. Berechnung der  $\vartheta$ -Kurve der Weinsäure nach potentiometrischen Messungen von AUERBACH und SMOLCZYK.

$p_{H^+}$	$x \cdot 10^3$	$V$	$s$	$t$	$r$	$\vartheta$
2,43	0,51	10,51	0,0390	0,0634	0,1024	0,204
2,63	1,00	11,00	0,0258	0,1244	0,1502	0,299
2,82	1,50	11,50	0,0174	0,1866	0,2040	0,406
2,97	2,00	12,00	0,0129	0,2488	0,2617	0,520
3,12	2,50	12,50	0,0095	0,3110	0,3205	0,637
3,27	3,00	13,00	0,0070	0,3732	0,3802	0,756
3,42	3,50	13,50	0,0051	0,4354	0,4405	0,876
3,57	4,00	14,00	0,0038	0,4976	0,5014	0,997
3,71	4,50	14,50	0,0028	0,5598	0,5626	1,119
3,86	5,00	15,00	0,0021	0,6220	0,6241	1,241
4,02	5,50	15,50	0,0015	0,6842	0,6857	1,363
4,19	6,00	16,00	0,0010	0,7464	0,7474	1,486
4,37	6,50	16,50	0,0007	0,8086	0,8093	1,609
4,60	7,00	17,00	0,0004	0,8708	0,8712	1,732
5,31	7,80	17,80	—	0,9703	0,9703	1,929

Die aus diesen Daten gezeichnete Kurve ist in Abb. 3 mit den auf gleiche Weise gemessenen und berechneten Kurven verschiedener anderer organischer Säuren zu einem Übersichtsdiagramm vereinigt.

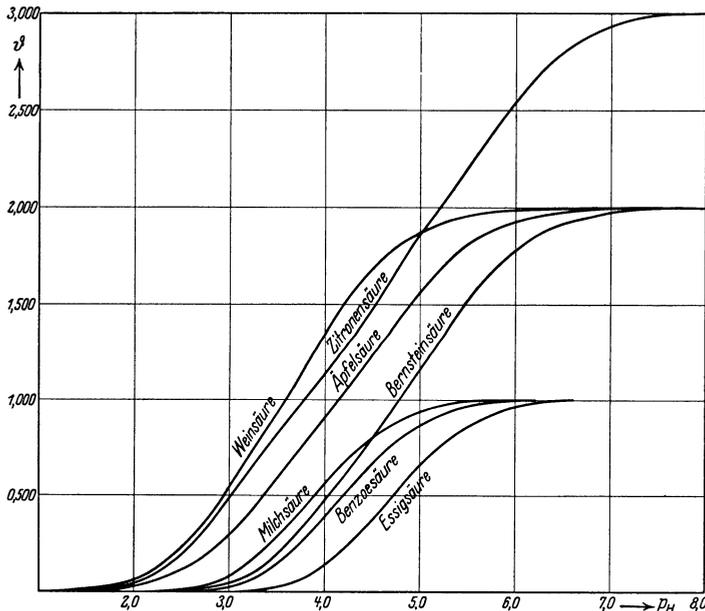


Abb. 3. Korrigierte Titrationskurven ( $\vartheta$ -Kurven) mehrerer organischer Säuren. (Berechnet nach den Messungen von AUERBACH und SMOLCZYK.)

Aus diesen Kurven können für elektrometrische Titrations unter den angegebenen Bedingungen die  $\vartheta$ -Werte der betreffenden Säuren abgelesen werden.

Die diesen Kurven zugehörigen, von AUERBACH und SMOLCZYK berechneten (scheinbaren) Dissoziationskonstanten bringt Tabelle 2.

Tabelle 2. Übersicht der von AUERBACH und SMOLCZY berechneten Dissoziationskonstanten bei 20°.

	$k_1$	$k_2$	$k_3$
Benzoensäure . .	$6,49 \times 10^{-5}$	—	—
Essigsäure . . .	$1,86 \times 10^{-5}$	—	—
Milchsäure . . .	$1,33 \times 10^{-4}$	—	—
Weinsäure . . .	$8,96 \times 10^{-4}$	$7,46 \times 10^{-5}$	—
Äpfelsäure . . .	$3,86 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-5}$	—
Bernsteinsäure	$6,86 \times 10^{-5}$	$3,97 \times 10^{-6}$	—
Citronensäure .	$1,03 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-6K}$

**2. Aufnahme einer  $\vartheta$ -Kurve für ein Gemisch von nicht näher bekannter Zusammensetzung:** Ganz entsprechend wie dies unter 1. für die Weinsäure gezeigt ist, gestaltet sich die Aufnahme einer  $\vartheta$ -Kurve für ein solches Gemisch. Als Beispiel sei die Aufstellung der  $\vartheta$ -Kurve für eine Suppenwürze beschrieben<sup>1</sup>.

5—10 g Suppenwürze werden in 25 ccm heißem Wasser gelöst, 0,3 g Bariumchlorid zugefügt, nahezu neutralisiert und dann noch 10 ccm 2 N.-Natronlauge zugefügt. Nun wird das Ammoniak nach FOLIN entfernt durch  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden langes Luftdurchsaugen mittels der Wasserstrahlpumpe. Nach Entfernung des Ammoniaks wird in der Versuchslösung der Stickstoffgehalt nach KJELDHAHL bestimmt. Eine Probe der Versuchslösung wird mit Phenolrot auf Stufe 7,0 titriert.

Bei der Stickstoffbestimmung in 5 ccm der Versuchslösung wurden 17,5 ccm 0,1 N.-Schwefelsäure verbraucht. Also: 1,75 Millimol Stickstoff in 5 ccm Lösung. Bei Titration von 5 ccm Lösung auf Stufe 7,0 mittels Phenolrot wurden 1,05 ccm 0,1 N.-Natronlauge verbraucht. Die Ausgangslösung war also etwas sauer. Um einen einheitlichen Bezugspunkt für sämtliche Titrationsen zu haben, werden alle Titrationsen auf den Zustand  $p_H = 7,0$  der Lösung, also auf den Neutralpunkt der Lösung bezogen. Im vorliegenden Falle sind also auf alle weiteren Titrationsen diese 1,05 ccm 0,1 N.-Natronlauge für je 5 ccm Lösung in Anrechnung zu bringen.

Die elektrometrische Titration mittels der Wasserstoffelektrode ergab die in Tabelle 3 aufgeführten Werte. Die Berechnung von  $s$  aus  $p_H$  und dem Volumen der Lösung erfolgt in der auf S. 206 angegebenen Weise.

Tabelle 3. Elektrometrische Titration einer Suppenwürze.

Je 5 ccm Lösung, enthaltend 1,75 Mm Stickstoff, wurden mit steigenden Mengen Salzsäure bzw. Natronlauge versetzt.

Zugefügte Titermenge in ccm 0,1 n	Gesamt- volumen	$p_H$	$t$	$s$	$r$	$\vartheta$
4,0 HCl	9 ccm	3,53	— 0,505	— 0,004	— 0,501	— 0,286
3,0 „	8 „	3,84	— 0,405	— 0,002	— 0,403	— 0,230
2,0 „	7 „	4,13	— 0,305	—	— 0,305	— 0,174
1,0 „	6 „	4,42	— 0,205	—	— 0,205	— 0,117
0,0 „	5 „	5,04	— 0,105	—	— 0,105	— 0,060
2,5 NaOH	7,5 „	8,42	+ 0,145	—	+ 0,145	+ 0,083
5,0 „	10 „	9,07	+ 0,395	—	+ 0,395	+ 0,226
7,5 „	12,5 „	9,53	+ 0,645	—	+ 0,645	+ 0,396
10,0 „	15 „	10,00	+ 0,895	+ 0,001	+ 0,894	+ 0,510
12,5 „	17,5 „	10,53	+ 1,145	+ 0,004	+ 1,141	+ 0,652
15,0 „	20 „	11,65	+ 1,395	+ 0,096	+ 1,299	+ 0,742

Neben der aus dieser Messungsserie erhaltenen Kurve sind in Abb. 4 die auf gleiche Weise gewonnenen Kurven für Liebig's Fleischextrakt und für ein als „Fleischpepton“ bezeichnetes Produkt wiedergegeben.

Die Kurven dieser verschiedenartigen Produkte zeigen so große Unterschiede, daß mit ihrer Hilfe eine analytische Unterscheidung dieser Produkte leicht möglich sein muß. Zu diesem Zweck ist es nicht nötig, jeweils die ganze Kurve aufzustellen. Es genügt vielmehr, mittels Farbstoffindikatoren über bestimmte Titrationsstrecken zu titrieren. An Hand der Kurven kann man Titrationsstrecken auswählen, die für eine solche Indicatortitration geeignet sind.

<sup>1</sup> P. HIRSCH u. J. KIESGEN: Z. 1928, 55, 415.

Als  $\vartheta$ -Werte für eine Titrationsstrecke kommt einfach die Differenz der aus der Kurve abzulesenden  $\vartheta$ -Werte für die beiden Titrationspunkte in Betracht ( $\vartheta'$ )<sup>1</sup>. Für die beiden Titrationsstrecken 7,0 (Phenolrot oder Neutralrot) → 4,5 (Bromphenolblau) und 7,0 → 11,6 (Tropäolin 0) z. B. wären aus den untenstehenden Kurven die nebenstehenden  $\vartheta'$ -Werte abzulesen.

Bezeichnung des Erzeugnisses	Titrationsstrecke		Verhältnis b : a
	4,5 → 7,0 a	7,0 → 11,6 b	
Suppenwürze . . . . .	0,110	0,74	6,70
Liebigs Fleischextrakt . .	0,255	0,26	1,02
Fleischpepton . . . . .	0,075	0,17	2,27

Kurven dieser Art sind zur Charakterisierung von komplizierten Substanzen und Substanzgemischen geeignet. Auch Proteine liefern wohl definierte  $\vartheta$ -Kurven (vgl. Bd. I, S. 185—193).

**3. Auswahl eines Titrationspunktes für Indicatortitration:** Bezüglich der Auswahl der Titrationspunkte sei zunächst auf die früher (S. 207/8) ausgeführten allgemeinen Gesichtspunkte verwiesen. Hat man sich für eine neu auszuarbeitende Titration auf Grund dieser Gesichtspunkte ein  $p_H$ -Gebiet ausgewählt, in welchem der Titrationspunkt liegen soll — im allgemeinen ist man dabei nicht von vornherein auf einen ganz bestimmten Punkt beschränkt —, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man stellt sich für dieses  $p_H$ -

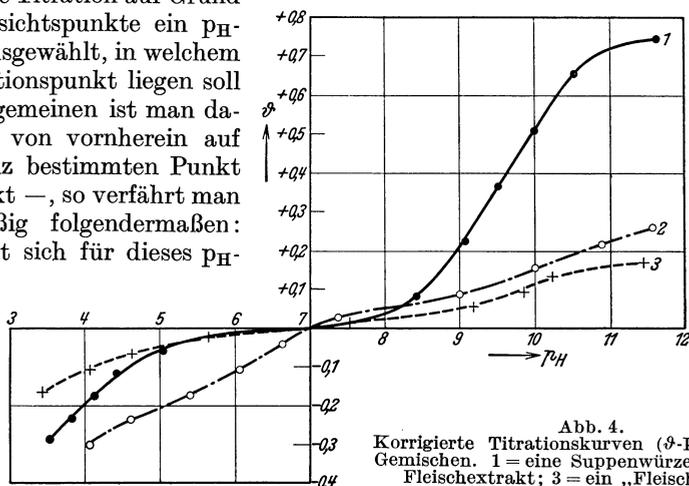


Abb. 4. Korrigierte Titrationskurven ( $\vartheta$ -Kurven) von Gemischen. 1 = eine Suppenwürze; 2 = Liebigs Fleischextrakt; 3 = ein „Fleischpepton“.

Gebiet Pufferlösungen her, deren  $p_H$  gleichmäßig abgestuft ist. Man füllt diese Pufferlösungen in die Titriergefäße und versetzt sie mit gleichen Mengen eines in Frage kommenden Indicators. Stehen mehrere Indicatoren zur Auswahl, so setzt man für jeden Indicator eine solche Farbvergleichsreihe an. Man prüft dann, mit welchem Indicator und an welcher  $p_H$ -Stelle der Farbwechsel am besten wahrnehmbar ist und wählt dann diese Stufe als Titrationspunkt. Man führe womöglich diesen Farbvergleich unter den gleichen Bedingungen aus, wie sie nachher bei der Titration vorliegen (insbesondere gegebenenfalls unter Salzzusatz); wenn es sich um die Titration von schwach gefärbten Flüssigkeiten handelt, am besten gleich im Komparator.

Beispiel<sup>2</sup>: Titrationspunkt 2,25. Es sollte ein Titrationspunkt in der Gegend von  $p_H = 2$  ausgewählt werden, am unteren Ende der in Abb. 3 dargestellten  $\vartheta$ -Kurven der „Obstsäuren“. Im Gegensatz zu der elektrometrischen Titration, welche jenen Kurven zugrunde liegt, sollte nun die Titration unter Salzzusatz zur Ausschaltung des Salzfehlers, ausgeführt werden, und zwar sollte entsprechend der Angabe auf S. 207 jeweils  $\frac{1}{5}$  des Endvolumens der

<sup>1</sup> Vgl. S. 204.

<sup>2</sup> HIRSCH u. RICHTER: Z. 1929, 58, 433.

Titrationen an gesättigter Natriumchloridlösung zugesetzt werden. An Lösungen, die geeignete Mengen von Citronensäure, Natronlauge und Kochsalz enthielten, prüften wir verschiedene Indicatoren auf ihre Brauchbarkeit für diesen Zweck. Am geeignetsten erschien uns hierfür das Thymolblau. Als Titrationspunkt wählten wir die Stufe folgender Mischung:

19,4 ccm 0,1 N.-Citronensäurelösung,  
0,6 ccm 0,1 N.-Natronlauge,  
5,0 ccm Gesättigte Natriumchloridlösung.

Diese Mischung wird als Vergleichslösung bei den Titrationen benutzt. An der Gaskette gemessen, ergab diese Mischung  $p_H = 2,25$ . Die freie Säure  $s$  für diesen Titrationspunkt wurde wie folgt bestimmt: 50,0 ccm destilliertes Wasser wurden zunächst mit 12,5 ccm gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, 0,3 ccm Thymolblaulösung hinzugefügt und unter Zusatz von 0,1 N.-Salzsäure und von gesättigter Natriumchloridlösung im genannten Verhältnis auf den Farbtönen titriert, den die obige Pufferlösung nach Zugabe der entsprechenden Indicatorenmenge zeigte. Es wurde so für die freie Säure 0,45 ccm 0,1 n je 10 ccm Volumen gefunden.

Neutralisierte Lösungen der verschiedenen Säuren wurden auf den so festgesetzten Titrationspunkt titriert, um für diesen die  $\vartheta$ -Werte der betreffenden Säuren kennen zu lernen.

Die auf der Titrationsstrecke: Phenolphthaleinumschlag (etwa 8,3)  $\rightarrow$  Stufe 2,25 erhaltenen Titrationswerte und ihre Auswertung zeigt die folgende Übersicht.

Tabelle 4. Titration der Natriumsalze organischer Säuren über die Titrationsstrecke 8,3  $\rightarrow$  2,25, unter Salzzusatz.  
Angewandte Menge: je 1 Milliäquivalent (10 ccm 0,1 n).

	$t$	ccm NaCl	$V$	$s$	$r'$	$\vartheta'$
Weinsäure . . . .	— 10,30	7,70	38,50	— 1,73	— 0,857	— 0,857
Citronensäure . . .	— 10,95	7,86	39,30	— 1,77	— 0,918	— 0,918
Äpfelsäure . . . .	— 11,30	7,95	39,75	— 1,79	— 0,951	— 0,951
Bernsteinsäure . . .	— 11,65	8,04	40,19	— 1,81	— 0,984	— 0,984
Milchsäure . . . .	— 11,05	7,94	39,49	— 1,78	— 0,927	— 0,927

Die Abweichungen dieser Werte von den Kurven der Abb. 3 beruhen auf dem Ionen-einfluß („Salzfehler“).

Eine dieser sehr ähnliche Titration wurde von HIRSCH und DELP<sup>1</sup> für die Untersuchung von Weinessig angegeben.

Hat man eine Reihe von Titrationspunkten für Indicatortitration festgelegt, so können derartige Stufentitrationen mittels Indicatoren auch zur Charakterisierung von Lösungen unbekannter Zusammensetzung oder z. B. einer Proteinlösung verwendet werden. Man erhält hierbei eine der Anzahl der Titrationspunkte entsprechende Anzahl von Punkten der  $\vartheta$ -Kurve.

4. Titration einer sehr schwachen Säure (Titrationspunkt 11,8;  $\vartheta$  ist annähernd = 1)<sup>2</sup>: Die Betrachtung der  $\vartheta$ -Kurven der natürlichen Aminosäuren (Bd. I, S. 124) lehrt, daß bei Titrationen von etwa Stufe 7 auf etwa Stufe 12 die (scheinbaren) sauren Gruppen der Aminosäuren zu 100% neutralisiert werden. Durch eine Titration über die Strecke etwa 7  $\rightarrow$  12 werden demnach die Aminosäuren gemeinsam erfaßt.

Von Tyrosin und Cystin werden dabei beide sauren Gruppe erfaßt. Nur beim Histidin ist gerade bei Stufe 7 der stärkste Anstieg der  $\vartheta$ -Kurve, so daß zur richtigen Erfassung dieser Aminosäure der Titrationspunkt bei Stufe 7 sehr genau festgelegt werden müßte. In dem

<sup>1</sup> P. HIRSCH u. O. DELP: Z. 1931, 62, 589.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu auch H. DEHE (Chem.-Ztg.) über die Titration von Phenol.

durch Hydrolyse der Proteine entstehenden Aminosäurengemisch kommt jedoch diese Aminosäure nur in geringen Mengen vor.

Für die Titration auf die alkalische Stufe 12 erwies sich Tropäolin 0 als geeigneter Indicator. Als Vergleichslösung kann hier einfach entsprechend verdünnte NaOH verwendet werden. Der Farbton des Tropäolins wird durch Salzgehalte der Lösung erheblich beeinflusst; da salzhaltige Lösungen zur Untersuchung in Frage kommen, fügen wir auch der Vergleichslösung so viel Natriumchlorid zu, daß sie davon 1 g Mol im Liter enthält. Als genauer Titrationspunkt wurde Stufe 11,8 gewählt und durch folgende Vergleichslösung definiert: 1 N.-Natriumchloridlösung, welche 6,68 ccm N.-Natronlauge im Liter enthält. Hieraus ergibt sich auch sofort die bei der Titration in Rechnung zu setzende freie Natronlauge.

0,1 n molare reine Lösungen verschiedener Aminosäuren wurden wie folgt titriert<sup>1</sup>. 5 ccm der Lösung wurden in einem Glaszylinder mit 20 ccm 2 N.-Natriumchloridlösung und mit 0,5 ccm 0,1 %iger wäßriger Lösung von Tropäolin 0 versetzt und dann mit Hilfe obiger Vergleichslösung auf Stufe 11,8 titriert. Für je 1 ccm Endvolumen werden 0,0668 ccm 0,1 N.-Natronlauge als Korrektur (*s*) vom Titerverbrauch abgezogen. Die Ergebnisse zeigt nebenstehende Übersicht:

Tabelle 5.  
Titration reiner Aminosäuren auf Stufe 11,8.  
Alle Werte in Kubikzentimeter 0,1 n.

Aminosäure	Titerverbrauch <i>t</i>	Freie Lauge <i>s</i>	Korrigierter Titerverbrauch <i>r</i>	Theoretischer Wert für $\vartheta = 1$
Glykokoll . .	7,10	2,13	4,97	5,0
Leucin . . . .	7,10	2,14	4,96	5,0
Phenylalanin .	7,15	2,14	5,01	5,0
Asparaginsäure	12,45	2,49	9,96	10,0
Glutaminsäure	12,50	2,49	10,01	10,0
Tyrosin . . . .	12,45	2,50	9,95	10,0

Die  $\vartheta$ -Werte von Kurve (1)

in Abb. 4 sind im wesentlichen

durch den Aminosäuregehalt

der Suppenwürze bedingt.

Auch in einer solchen Mischung

kann die eben besprochene

Titration ausgeführt werden.

Mit der gleichen Lösung, die

zur Aufnahme dieser Kurve

diente, wurde eine solche

Titration mittels Tropäolin 0

ausgeführt. Dieses Mal wurde auf „Stufe 11,6“

titriert, mit Hilfe einer Vergleichslösung,

welche neben Natriumchlorid 4,22 ccm

0,1 N.-Natronlauge je Liter enthielt.

Dieses ist zugleich die Konzentration

der freien Lauge im Titrations-

endvolumen.

Bei Titration von 5 ccm Lösung mittels Tropäolin (0,5 ccm)

auf  $p_H = 11,6$  wurden verbraucht . . . . . 14,6 ccm 0,1 n NaOH

Bei Titration auf  $p_H = 7,0$  . . . . . 1,05 „ 0,1 n NaOH

Für die Titrationsstrecke 7,0—11,6 also . . . . . 13,55 ccm 0,1 n NaOH

Volumen der Lösung am Ende der Titration: 20,1 ccm. Freie Lauge im Endvolumen: 20,1 · 0,042 = 0,85 ccm 0,1 n. Also:

$$t = 13,55 \text{ ccm } 0,1 \text{ n NaOH,}$$

$$s = 0,85 \text{ ccm } 0,1 \text{ n NaOH,}$$

$$r = 12,70 \text{ ccm } 0,1 \text{ n NaOH.}$$

Division von *r* durch den N.-Gehalt (1,75 Mm) ergibt  $\vartheta = 0,73$ . Die elektrometrische Titration der gleichen Lösung hatte für  $p_H = 11,65$  ergeben:  $\vartheta = 0,74$  (vgl. Tabelle 3). Eine Alkoholtitration und eine Formoltitration<sup>1</sup>, welche vergleichsweise ebenfalls in der gleichen Lösung ausgeführt wurden, ergaben für  $\vartheta$  die Werte 0,74 und 0,73.

**5. Titration einer mittelschwachen Säure über eine Titrationsstrecke, für die  $\vartheta < 1$  ist.** Titrationspunkt 3,2 hat sich bei der Titration der Milchsäure in Milch und in Wein gut bewährt<sup>2</sup>. Als Indicator kommt Dimethylgelb (0,3 bis 0,5 ccm einer 0,01 %igen Lösung auf 20 ccm Flüssigkeit) zur Anwendung. Als Vergleichslösung dient Citratpuffer nach SÖRENSEN (43 ccm „Citrat“ + 57 ccm „Salzsäure“). Die freie Säure *s* beträgt bei dieser Stufe 0,085 ccm 0,1 n je 10 ccm Flüssigkeit. Auf der Titrationsstrecke 8,3 (Phenolphthaleinumschlag) → 3,2 ist für Milchsäure  $\vartheta' = 0,829$ .

<sup>1</sup> Vgl. TILLMANS u. KIESGEN: Z. 1927, 53, 126.

<sup>2</sup> J. TILLMANS u. W. LUCKENBACH: Z. 1925, 50, 103. — J. TILLMANS u. E. WEILL: Z. 1929, 57, 515.

Dividiert man den korrigierten Titerverbrauch ( $r$ ) durch 0,829, so erhält man die vorhandenen Äquivalente Milchsäure. Die auf solche Weise in Wein erhaltenen Werte stimmten sehr gut mit den nach dem amtlichen Verfahren gewonnenen überein.

Bei Stufentitrationen von der Art der eben genannten ist es gleichgültig, ob die zu bestimmende Säure, z. B. Milchsäure, in der Untersuchungsflüssigkeit als freie Säure oder als Salz vorliegt. Wir machen uns dadurch davon abhängig, daß wir die Lösung zur Titration erst auf Stufe 8,3 einstellen. Auch andere in der Lösung vorhandene Säuren und Basen stören dann nicht, wenn sie innerhalb der zu verwendenden Titrationsstrecke keine Pufferwirkung ausüben. Hieraus ergibt sich auch, daß man in einer Mischung der freien Säure mit ihrem Salz leicht beide Bestandteile bestimmen kann. Dies sei noch in einem Beispiel gezeigt.

**Bestimmung der freien organischen Säure neben ihrem Salz:** Titration von Äpfelsäure neben ihrem Natriumsalz mit Hilfe von Thymolblau, unter Verwendung des Titrationspunktes 2,25 (s. o. unter 3.). Für diesen Titrationspunkt beträgt die freie Säure 0,45 ccm 0,1 n je 10 ccm Endvolumen. Der  $\vartheta'$ -Wert von Äpfelsäure für die Titrationsstrecke 8,3  $\rightarrow$  2,25 ist 0,951.

Gegeben war eine Äpfelsäure-Natriummalatmischung vom Anfangsvolumen 5,0 ccm. Bei der Titration auf 8,3 verbrauchten wir 3,20 ccm 0,1 N.-Natronlauge. Bei der Titration von 8,3 auf Titrationspunkt 2,25 verbrauchten wir 4,70 ccm 0,1 N.-Salzsäure. Weiter waren zugegeben: 0,30 ccm Indicator und 3,30 ccm Natriumchloridlösung. Also Endvolumen  $v = 16,50$  ccm. Freie Säure in unserem Beispiel also

$$s = 0,45 \cdot 1,65 = 0,75 \text{ ccm } 0,1 \text{ n,}$$

$$\text{Somit} \quad r = 4,70 - 0,75 = 3,95 \text{ ccm } 0,1 \text{ n,}$$

$$\text{und weiter} \quad G = \frac{r}{\vartheta'} = \frac{3,95}{0,951} = 4,15 \text{ ccm } 0,1 \text{ n.}$$

Gefundene Gesamt-Äpfelsäuremenge . . . . .	4,15 ccm 0,1 n
davon waren frei, nach der Phenolphthaleintitration . . . . .	<u>3,20 ccm 0,1 n</u>
Als Malat vorliegender Anteil . . . . .	0,95 ccm 0,1 n

Wirklich gegeben waren: 4,10 ccm 0,1 N.-Äpfelsäurelösung und 0,90 ccm 0,1 N.-Natronlauge.

**6. Bestimmung zweier schwacher Säuren nebeneinander:** Liegen die  $\vartheta$ -Kurven eines Gemisches von zwei Bestandteilen (Säuren oder Basen) weit genug auseinander, dann macht ihre getrennte stufentitrimetrische Erfassung keine Schwierigkeit. Je näher die  $\vartheta$ -Kurven zusammenrücken, desto schwieriger bzw. desto weniger genau wird die getrennte Bestimmung. Das hierbei Erreichbare hängt vor allem von der Genauigkeit der  $p_H$ -Bestimmung ab. Mit elektrometrischer Titration kommt man naturgemäß hier bedeutend weiter als mit der einfachen Indicatortitration ohne besondere optische Hilfsmittel. Wir wählen unter den Säuren, deren Kurven in Abb. 3 dargestellt sind, ein Paar aus, bei dem die getrennte Erfassung durch einfache Indicatortitration im Vergleichskästchen (Abb. 2) noch ganz gute Resultate liefert.

Titration von Weinsäure neben Citronensäure<sup>1</sup>. Wir müssen hier zwei Titrationsstrecken haben, also außer dem schon behandelten Titrationspunkt 2,25 noch einen weiteren Titrationspunkt auswählen: Titrationspunkt 4,11. Indicator: Bromkresolblau (0,1%ige Lösung). Vergleichspufferlösung:

$$\begin{aligned} &12,00 \text{ ccm } 0,1 \text{ N.-Citronensäurelösung,} \\ &6,60 \text{ ccm } 0,1 \text{ N.-Natronlauge,} \\ &4,65 \text{ ccm } \text{Gesättigte Natriumchloridlösung.} \end{aligned}$$

Ihre Messung an der Wasserstoffelektrode ergab  $p_H = 4,11$ .

Zur Titrationsflüssigkeit wird ebenfalls gesättigte Natriumchloridlösung zugesetzt und zwar wieder so viel, daß diese  $\frac{1}{5}$  des erreichten Endvolumens ausmacht.

<sup>1</sup> HIRSCH u. RICHTER: Z. 1929, 58, 433.

Die freie Säure kann hier vernachlässigt werden. Für die Titrationsstrecke 8,3  $\rightarrow$  4,11 ergaben sich folgende  $\vartheta'$ -Werte:

Weinsäure	Citronensäure	Äpfelsäure	Bernsteinsäure	Milchsäure
$\vartheta'$ : — 0,120	— 0,445	— 0,345	— 0,608	— 0,168

Die zu bestimmende Menge an Weinsäure und Citronensäure sei  $W$  bzw.  $Z$ . Die gebundene Titermenge bei der Titration

von 8,3 auf 2,25 sei  $r'_1$  und  
von 8,3 auf 4,11 sei  $r'_2$ .

Nach Einsetzen der obigen  $\vartheta'$ -Werte erhalten wir dann:

1.  $-r'_1 = 0,857 W + 0,918 Z$ ,
2.  $-r'_2 = 0,120 W + 0,445 Z$ .

Versuchsbeispiel: Eine teilweise neutralisierte Mischung von Weinsäure und Citronensäure war gegeben. Zwei Proben der Lösung wurden zunächst auf Phenolphthaleinumschlag eingestellt, die eine dann auf „Stufe 4,11“, die andere auf „Stufe 2,25“ titriert.

1. Bei der Titration 8,3  $\rightarrow$  2,25 wurden 7,90 ccm 0,1 N.-Salzsäure verbraucht. Das Endvolumen der Titrationsflüssigkeit sei 30,4 ccm, die freie Säure als  $s = 1,37$  ccm 0,1 n und  $r'_1 = -6,53$  ccm 0,1 n.

2. Bei der Titration 8,3  $\rightarrow$  4,11 wurden 2,50 ccm 0,1 N.-Salzsäure verbraucht. Die freie Säure fällt nicht ins Gewicht. Also  $r'_2 = -2,50$  ccm 0,1 n.

Nach Einsetzen dieser Werte  $r'$  in die obigen Gleichungen (1) und (2) kann man  $W$  und  $Z$  berechnen.

Man erhält:  $W = 2,25$  ccm 0,1 n;  $Z = 5,02$  ccm 0,1 n.

Gegeben waren:  $W = 2,30$  ccm 0,1 n;  $Z = 5,03$  ccm 0,1 n.

**7. Auswertung der elektrometrisch aufgenommenen  $\vartheta$ -Kurven eines Gemisches.** Ist die Gegenwart bestimmter Substanzen in einem Gemisch bekannt und kennt man die Dissoziationskonstanten bzw. die  $\vartheta$ -Kurven dieser Substanzen, so kann man aus der  $\vartheta$ -Kurve des Gemisches Angaben über den Gehalt, mindestens über einen maximalen Gehalt des Gemisches an den betreffenden Bestandteilen nehmen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ausführlicheres siehe bei J. TILLMANS, P. HIRSCH u. F. STRACHE: Biochem. Zeitschr. 1928, **199**, 399.

# Reduktions-Oxydations-Potentiale<sup>1</sup>.

Von

DR. PAUL HIRSCH-Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen.

Die ersten systematischen Untersuchungen über die an unangreifbaren Elektroden auftretenden Potentiale stammen aus dem Laboratorium WILHELM OSTWALDS. Man wandte diese Art Messungen zuerst vorzugsweise auf anorganische Systeme an. Grundlegend für die Anwendung auf organische Systeme wurden die Untersuchungen von HABER und RUSS (1904) am System Chinon-Hydrochinon. Es kam dann eine längere Ruhepause in dieser Forschungsrichtung. Seit dem Jahre 1920, in dem zugleich von mehreren Stellen Arbeiten über die Reduktions-Oxydations-Potentiale in organisch-chemischen Systemen veröffentlicht wurden<sup>2</sup>, hat dann ein lebhaftes Interesse für dieses Gebiet eingesetzt.

Die Messung der Reduktions-Oxydations-Potentiale<sup>3</sup> kann elektrometrisch, sowie auch colorimetrisch, d. h. mit Hilfe von Farbstoffindikatoren, geschehen. Die Lehre von den R.-O.-Indikatoren wurde vor allem von W. M. CLARK und Mitarbeitern<sup>4</sup> in einer großartigen Serie von Untersuchungen ausgebildet.

Unabhängig von diesen Arbeiten aus dem Laboratorium CLARKS wurden die Grundzüge der R.-O.-Potentialbestimmung mittels Farbstoffindikatoren auch von P. HIRSCH und R. RÜTER<sup>5</sup> entwickelt.

Durch die Potentiale wird die energetische Grundlage des betreffenden R.-O.-Vorganges erfaßt. Bei reversiblen R.-O.-Systemen, bei denen eine Bestimmung des R.-O.-Potentials ausführbar ist, gestattet dieses eine physikochemische Behandlung in ganz entsprechender Weise, wie es durch  $p_H$  bei Säure-Base-Gleichgewichten ermöglicht wird. Das R.-O.-Potential bringt in exakter Weise die Intensität des in einer Lösung herrschenden Reduktions- und Oxydationsbestrebens zum Ausdruck, ähnlich wie  $p_H$  ein Maßstab für die saure oder alkalische Reaktion einer Lösung ist. Es bestehen überhaupt

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellungen der Lehre von den Reduktions-Oxydations-Potentiale: a) L. MICHAELIS: Oxydations-Reduktions-Potentiale. Berlin: Julius Springer 1933. — b) R. WURMSER: Oxydations et Reductions. Paris: Les Presses Universitaires de France 1930. — c) T. THUNBERG: OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Erg.-Bd. Jena: G. Fischer 1930.

<sup>2</sup> W. M. CLARK, E. BILLMANN, GRANGER u. NELSON, GILLESPIE; kurz danach noch verschiedene andere.

<sup>3</sup> L. MICHAELIS hat für diese Potentiale das Wort „Redoxpotentiale“ geprägt. Nach meinem Sprachgefühl ist dies keine glückliche Wortbildung. Wo der Ausdruck „Reduktions-Oxydations-Potential“ zu lang und schwerfällig erscheint, kann die Abkürzung „R.-O.-Potential“ benutzt werden. In vorliegender Abhandlung soll diese letztere Schreibweise Verwendung finden.

<sup>4</sup> W. M. CLARK u. verschiedene Mitarbeiter, Originalarbeiten: Studies on Oxydation-Reduction I—XIV, in Public Health Reports, in den Jahrgängen 1923—1928; Nr. I—X auch veröffentlicht als Bulletin Nr. 151, Hygienic Laboratory, U. S. Public Health Service, Washington 1928.

<sup>5</sup> P. HIRSCH u. R. RÜTER: Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 68, 328; 69, 193.

weitgehende Parallelen zwischen dem System der R.O.-Reaktionen und dem der Säure-Base-Reaktionen.

Die biologische Anwendung der R.-O.-Potentiale knüpfte vor allem an den genannten CLARKschen Arbeiten an. Für eine systematische Anwendung auf nahrungsmittelchemische Probleme hat sich J. TILLMANS<sup>1</sup> ausgesprochen.

Den R.-O.-Indicator Methylenblau hat man seit langem als solchen auch in der Nahrungsmittelchemie benutzt, ohne Kenntnis der physikochemischen Zusammenhänge, wie sie durch die neueren Arbeiten erbracht wird. Für die Anwendung der neuen Gesichtspunkte in der Nahrungsmittelchemie liegen bisher nur erste Ansätze vor. Es sei auf die Untersuchungen von CLARK, COHEN und GIBBS<sup>2</sup> über die SCHARDINGER-Reaktion in der Milch hingewiesen; ferner auf die mit Hilfe des R.-O.-Indicators 2,6 Dichlorphenolindophenol im TILLMANSSchen Institut ausgeführten Versuche, welche zur Auffindung des C-Vitamins geführt haben.

## I. Grundversuch.

Wir betrachten das folgende Experiment:

In Gefäß *I* der Abb. 1 befinde sich eine Lösung, die Ferro- und Ferri-Ionen enthält, beispielsweise 1 Äquivalent Ferrosulfat und 3 Äquivalente Ferrisulfat, neben freier Schwefelsäure. Gefäß *II* enthalte eine ähnlich zusammengesetzte Lösung, die sich von der ersten nur durch das Mengenverhältnis der Ferro- und Ferri-Ionen unterscheidet; sie enthalte 3 Äquivalente Ferrosulfat und 1 Äquivalent Ferrisulfat. Zwischen den beiden Gefäßen *I* und *II* wird durch den Heber *H* eine Flüssigkeitsverbindung hergestellt. In jedes der beiden Gefäße tauche eine Platinelektrode.

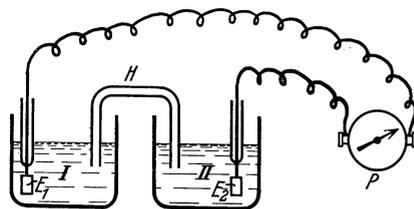


Abb. 1. Schema einer galvanischen Kette mit zwei Reduktions-Oxydationselektroden.

Stellt man nun zwischen den beiden Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  einen Stromschluß her, indem man sie mit den Polen irgendeiner Meßvorrichtung verbindet, welche gestattet, elektrochemische Potentiale zu messen (irgendeine der Potentiometer-Vorrichtungen, wie sie S. 138 beschrieben sind), so beobachtet man, daß bei Stromschluß ein elektrischer Strom von Elektrode  $E_1$  nach Elektrode  $E_2$  fließt. Dieser elektrische Strom kommt dadurch zustande, daß in Lösung II, die reicher ist an Ferrosalz, von den Ferro-Ionen negative elektrische Ladungen, also Elektronen, an die Platinelektrode abgegeben werden, wobei diese Ferro-Ionen in Ferri-Ionen übergehen; und gleichzeitig umgekehrt in Lösung I, die reicher ist an Ferrisalz, Ferri-Ionen aus der Elektrode Elektronen aufnehmen und dadurch in Ferro-Ionen übergehen. Es findet also in Gefäß *I* eine Reduktion von Ferrisalz, in Gefäß *II* eine Oxydation von Ferrosalz statt. Die Platinelektroden werden hierbei chemisch nicht angegriffen. Die beschriebene Anordnung stellt ein galvanisches Element dar, das sich von den sonst bekannten galvanischen Elementen nur dadurch unterscheidet, daß bei seiner Betätigung an den Elektroden keine Stoffe aufgelöst oder abgeschieden werden, sondern nur Oxydations- bzw. Reduktionsvorgänge innerhalb der Lösung stattfinden. Die Elektrode dient hierbei nur dem Übertritt von Elektronen aus dem Metall in die Lösung bzw. umgekehrt. Eine derartig wirksame Elektrode nennt man eine „unangreifbare“ Elektrode. Läßt man in unserem Versuch eine metallische Verbindung zwischen den beiden Platinelektroden bestehen, so findet der Stromdurchgang so lange statt, bis die Konzentrationen an Ferro- und Ferri-Ionen in

<sup>1</sup> J. TILLMANS: *Z.* 1927, 54, 33.

<sup>2</sup> CLARK, COHEN u. GIBBS: Vgl. S. 216, Zit. 4, Nr. VIII. Methylene Blue. — Vgl. auch bei MICHAELIS, a. a. O.

den beiden Gefäßen gleich geworden sind. Die gewählte Versuchsanordnung bildet eine Vorrichtung, in welcher die chemische Energie der gegenseitigen Umwandlung von Ferro- und Ferri-Ionen in Form eines elektrischen Stromes zutage tritt. Man sagt auch: Die Ferro-Ferri-Umwandlung wird hier elektromotorisch geleitet.

Untersuchen wir nun jede einzelne der beiden Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  für sich, so finden wir, daß sich an jeder der beiden ein ganz bestimmtes Potential eingestellt hat, das gegen irgendeine der gebräuchlichen Bezugselektroden (z. B. Wasserstoffelektrode oder Kalomelektrode) gemessen werden kann<sup>1</sup>. Die elektromotorische Kraft unseres galvanischen Elementes entspricht der Differenz der Potentiale an den beiden einzelnen Elektroden.

Führen wir die Bestimmung des an der Platinelektrode in einer Ferro-Ferri-Lösung sich einstellenden Potentials wiederholt aus und mit mehreren Elektroden, so finden wir stets genau den gleichen Potentialwert, ob wir blanke oder platinierete Elektroden verwenden und ebenso auch, wenn wir die Platinelektrode durch andere unangreifbare Elektroden, z. B. eine Goldelektrode, ersetzen. Das Potential nimmt sehr rasch einen wohl definierten und sehr genau festliegenden Wert an. Es stellt sich in diesem Falle ein wirkliches Gleichgewicht zwischen der Lösung und der elektrischen Aufladung der Elektrode ein. Die Beladung der Elektrode ist hier ein reversibler Vorgang im Sinne der Thermodynamik<sup>2</sup>.

Nach einem wichtigen Prinzip der Thermodynamik ist der bei reversiblen Ablauf eines Vorganges aus diesem Vorgang zu gewinnende Arbeitsbetrag gleich der sog. freien Energie dieses Vorganges und gibt den im günstigsten Falle aus diesem Vorgang überhaupt maximal zu gewinnenden Arbeitsbetrag an. Die freie Energie ist dasjenige thermodynamische Prinzip, welches darüber entscheidet, ob ein Vorgang sich abspielen kann oder nicht. Bei chemischen Prozessen nennt man auch diese Größe nach VAN T'HOFF die Affinität. Die Affinität chemischer Prozesse zahlenmäßig zu ermitteln, ist vielfach sehr schwierig. Läßt sich der Vorgang jedoch wie in unserem Falle elektromotorisch leiten, so hat man dazu in der Potentialmessung ein bequemes Mittel. Unter der Voraussetzung, daß die gesamte bei der Umsetzung freiwerdende Energie in Form eines elektrischen Stromes auftritt, liefert das Potential direkt einen Ausdruck für die freie Energie bzw. die Affinität der betreffenden Reaktion.

Für das bei reversiblen Elektrodenvorgängen sich einstellende Potential gilt die bekannte, aus thermodynamischen Beziehungen hergeleitete NERNSTsche Formel, welche die Abhängigkeit des Potentials von den Konzentrationen der beteiligten Ionenarten in der Lösung zur Darstellung bringt. Das Potential der Ferro-Ferri-Elektrode erweist sich als abhängig von der Konzentration sowohl der Ferro-, als auch der Ferri-Ionen. Die Potentialgleichung nimmt hier folgende Form an:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

Bei allen elektromotorisch wirksamen chemischen Vorgängen in galvanischen Ketten handelt es sich um Ladungsänderungen der beteiligten Substanzen, also um R.-O.-Vorgänge. Es sind also eigentlich alle Potentiale in galvanischen Ketten Potentiale von R.-O.-Vorgängen. Es ist jedoch üblich, den Ausdruck „R.-O.-Potential“ in einem engeren Sinne zu gebrauchen. Das Besondere in unserem Beispiel besteht darin, daß nicht eine chemische Reaktion des Elektrodenmetalls der potentialbildende Vorgang ist, daß vielmehr in dem Elektrodenpotential lediglich das Oxydations- bzw. Reduktionsbestreben der gelösten Stoffe zum Ausdruck kommt. Es sind die an den Elektroden dieser Art auftretenden Potentiale, welche man mit dem Ausdruck „R.-O.-Potentiale“ im engeren Sinne meint.

<sup>1</sup> Das Potential einer einzelnen Elektrode können wir ja bekanntlich nur so bestimmen daß wir es mit dem Potential einer Bezugselektrode vergleichen, mit der wir die zu untersuchende zu einer galvanischen Kette kombinieren.

<sup>2</sup> Die Kriterien hierfür werden im folgenden (S. 227) noch behandelt.

## II. Allgemeines.

Bei den R.-O.-Reaktionen spielt das Elektron die gleiche Rolle, wie bei den Säure-Base-Reaktionen das Wasserstoffion. Säuren und Basen sind Stoffe, die einer Abspaltung bzw. Anlagerung von Wasserstoffionen fähig sind. Reduktions- und Oxydationsmittel sind Stoffe, die einer Abspaltung bzw. Anlagerung von Elektronen fähig sind.

Das Elektron ist das frei auftretende negative Elementarquantum der Elektrizität. Das Wasserstoffion ist nach den heutigen Anschauungen vom Bau der Atome das Elementarteilchen der positiv geladenen Atomkerne. Es ist der Träger des positiven Elementarquantums der Elektrizität und wird als Proton bezeichnet. Hiernach sind Säure-Base-Reaktionen einerseits und R.-O.-Reaktionen andererseits gegensätzliche Gruppen, insofern als die ersteren die Reaktion des positiven, die letzteren die des negativen Elementarteilchens vorstellen. Andererseits bestehen zwischen den beiden Gruppen von Reaktionen sehr weitgehende Parallelen, besonders im Hinblick auf die Formulierung der vorhandenen Gesetzmäßigkeiten.

Die beiden Oxydationsstufen eines Stoffes, die bei einem Reduktions- oder Oxydations-Vorgang ineinander übergehen, können wir gemeinsam als ein „R.-O.-System“ bezeichnen. Die beiden Stufen, die oxydierte und die reduzierte Form des betreffenden Stoffes, allgemein auch als „Reduktans“ und Oxydans“ bezeichnet, müssen vom Standpunkt des R.-O.-Potentials aus stets zusammen betrachtet werden, also z. B. nie  $Fe^{++}$  allein oder  $Fe^{+++}$  allein. Dies mag zunächst befremdlich erscheinen. Es wird jedoch sogleich verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß ja auch von einem Säure- oder Base-Dissoziationsgleichgewicht nur dann die Rede sein kann, wenn dissoziierender Stoff und Dissoziationsprodukt zugleich vorhanden sind, also etwa Essigsäure und Acetationen, oder  $NH_3$  und  $NH_4^+$ . Erst beide Dissoziationsstufen zusammen bedingen eine bestimmte Wasserstoffionenaktivität. Eine „reine“ Ferrosalzlösung und eine „reine“ Ferrisalzlösung haben kein wohl definiertes Potential. (Die Anwendung der NERNSTschen Formel würde für eine Lösung mit reinem Oxydans einen unendlich positiven, für das reine Reduktans einen unendlich negativen Wert ergeben; beide sind natürlich nur fiktiv.) Wir sprechen daher im folgenden stets von R.-O.-Systemen.

Verschiedene, in eine gemeinsame Lösung gebrachte Säure-Base-Systeme treten dadurch miteinander ins Gleichgewicht, daß sie sich sämtlich in ihren Dissoziationsgleichgewichten auf ein gemeinsames  $p_H$  einstellen. In entsprechender Weise sind verschiedene R.-O.-Systeme nur dann untereinander im Gleichgewicht hinsichtlich ihrer R.-O.-Kräfte, wenn sie sich auf gemeinsames R.-O.-Potential eingestellt haben. Aus den R.-O.-Potentialen zweier verschiedener R.-O.-Systeme können wir infolgedessen entnehmen, ob und in welchem Sinn eine Reaktion zwischen ihnen stattfinden kann.

Ein Oxydationsmittel wirkt um so stärker oxydierend, je positiver sein Potential ist, ein Reduktionsmittel um so stärker reduzierend, je negativer sein Potential ist. Ein Analogon für den Neutralpunkt der  $p_H$ -Skala existiert allerdings bei den R.-O.-Potentialen nicht.

Über die Geschwindigkeit einer zwischen zwei R.-O.-Systemen zu erwartenden Reaktion erlaubt das Potential keine Vorhersage. Eine an sich nach den energetischen Verhältnissen mögliche Reaktion kann schnell oder langsam ablaufen; es kann aber auch sein, daß sie in Wirklichkeit gar nicht abläuft. Besonders auch die organischen Verbindungen, aus denen der Körper der Tiere und der Pflanzen besteht, sind in der überwiegenden Mehrzahl träge und nicht reversibel reagierende Stoffe. Es muß betont werden, daß

die hier zu besprechenden Gesetzmäßigkeiten nur auf solche R.-O.-Vorgänge anwendbar sind, die im thermodynamischen Sinne reversibel sind, d. h. die in ihrem ganzen Verlaufe nur über Gleichgewichtszustände führen. Nur bei solchen ist eine sinnvolle Potentialbestimmung möglich<sup>1</sup>. Daß unter den R.-O.-Systemen die nicht reversibel reagierenden einen so breiten Raum einnehmen, ist ein wichtiger Punkt, in dem die Analogie zu den Säure-Base-Reaktionen nicht gewahrt ist.

Stoffwechsellzyme sind imstande, latente Oxydations- bzw. Reduktionsaffinitäten zu aktivieren. Vielleicht kann bei manchen Systemen, die für sich allein nicht zur reversiblen Betätigung und zur Potentialeinstellung befähigt sind, durch Vermittlung solcher Stoffwechsellzyme eine Potentialbestimmung ermöglicht werden<sup>2</sup>.

Ein sehr interessantes Beispiel dieser Art bildet das System Bersteinsäure-Fumarsäure, das bei Gegenwart gewisser Enzyme, die in Muskelbrei und in Bakterien vorkommen, mit Methylenblau in ein R.-O.-Gleichgewicht eintritt<sup>3</sup>.

Das R.-O.-Potential eines R.-O.-Systems ist von den Konzentrationen der reduzierten und der oxydierten Form abhängig und zwar gilt hierfür die NERNSTSCHE Formel in der Form, wie wir sie beim Beispiel  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  kennen gelernt haben. In diese Formel geht nur das Verhältnis von Oxydans und Reduktans ein. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem R.-O.-Potential und dem Reduktionsgrad (reduzierte Form in Prozent des gesamten R.-O.-Systems) zur Darstellung bringt (vgl. z. B. Abb. 4 auf S. 229) besitzt die gleiche Form und die gleichen Eigenschaften wie die Dissoziationskurve einer Säure (damit auch wie die  $\vartheta$ -Kurve, vgl. S. 202).

Das Potential, das sich aus der Formel für normale Konzentrationen sämtlicher Reaktionsteilnehmer ergibt, nennt man das „Normalpotential“. Sind sämtliche beteiligten Molekül- bzw. Ionenarten in der Konzentration von 1 Mol je Liter vorhanden, dann fällt das logarithmische Glied der NERNSTSCHE Formel weg und es bleibt nur das konstante Glied ( $E_0$ ) übrig. Diese Konstante der Formel gibt also das Normalpotential an. Normale Konzentration sämtlicher Reaktionsteilnehmer (zu denen in vielen Fällen auch  $\text{H}^+$  gehört) läßt sich meist nicht verwirklichen. Wo es nur auf die Konzentrationen von Oxydans und Reduktans ankommt, genügt es aber, nur deren Verhältnis gleich 1 zu machen, also das Potential für gleichmolekulares Verhältnis von Oxydans und Reduktans zu betrachten (oder für 50%ige Reduktion des R.-O.-Systems). Man bezeichnet vielfach auch einfach das Potential für 50%ige Reduktion als Normalpotential (dabei die  $\text{pH}$ -Abhängigkeit außer acht lassend).

Das Normalpotential ist eine für das betreffende R.-O.-System charakteristische Konstante. Man kann die verschiedenen R.-O.-Systeme nach der Größe ihrer Normalpotentiale in eine Reihe ordnen. Das Normalpotentiale kennzeichnet die Stärke eines Reduktions- oder eines Oxydationsmittels, wie dies die Dissoziationskonstante bei den Säuren und Basen tut.

Durch einen Salzgehalt der Lösung kann auf Grund von Ionenwirkungen das R.-O.-Potential beeinflußt werden<sup>4</sup>, namentlich dann, wenn als Oxydans und

<sup>1</sup> J. B. CONANT hat R.-O.-Potential-Untersuchungen auch auf irreversibel reagierende organische Verbindungen ausgedehnt, dadurch daß er diese auf reversible R.-O.-Systeme von gut definiertem Potential einwirken ließ und feststellte, bis zu welchem Potential im reversiblen System eine Reaktion eintrat. Er kam so zu dem Begriff eines „scheinbaren Reduktionspotentials“ (A.R.P.) für den irreversibel reagierenden Stoff. — Vgl. Chem. Reviews 1927, 3, 1, sowie S. 216, Zitat 1a.

<sup>2</sup> T. THUNBERG: S. 216, Zitat 1c.

<sup>3</sup> Vgl. die eingangs zitierten zusammenfassenden Darstellungen.

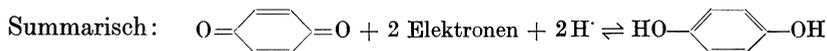
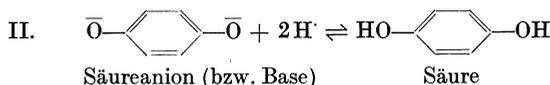
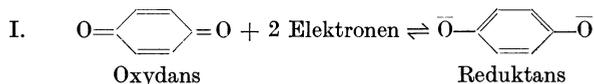
<sup>4</sup> Näheres bei MICHAELIS: Zit. 1a, S. 216.

Reduktans Ionen von verschiedener Ladungsstufe auftreten, wie z. B. beim System  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{=}$  —  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ .

Man kann das R.-O.-Potential ebenso wie  $p_{\text{H}}$  nach dem Prinzip der Puffer stabilisieren. Zum Unterschied von der Pufferung bei Säure-Base-Systemen (buffer action) spricht CLARK hier von poisoning action, was MICHAELIS mit „Beschwerung“ übersetzt.

Bei verschiedenen anorganischen R.-O.-Systemen findet bei Oxydation oder Reduktion lediglich eine Abgabe oder Aufnahme von Elektronen statt, z. B. bei den Systemen  $\text{Fe}^{++}$  —  $\text{Fe}^{+++}$  und  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{=}$  —  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ . Soweit durch  $p_{\text{H}}$ -Änderungen an den beiden Komponenten des Systems keine Nebenreaktionen stattfinden — z. B. eine Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  —, ist bei diesen Systemen das Reduktions-Oxydations-Potential unabhängig von  $p_{\text{H}}$ .

Vielfach werden bei einer Umsetzung gleichzeitig Elektronen und Wasserstoffionen ausgetauscht. Das ist bei jenen R.-O.-Reaktionen der Fall, bei denen sich der Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt der Reaktionsteilnehmer ändert. Solche Umsetzungen können gleichzeitig als Säure-Base-Reaktionen aufgefaßt werden. Als Beispiel sei die Umsetzung zwischen Chinon und Hydrochinon angeführt, zunächst in zwei Phasen angeschrieben:



In diesem Falle geht in die Potentialformel auch die Aktivität der Wasserstoffionen ein, das R.-O.-Potential ist außer von der Aktivität des Oxydans und des Reduktans auch von  $p_{\text{H}}$  abhängig.

Bei konstantem Verhältnis Chinon: Hydrochinon (wie es durch Auflösen von Chinhydrin in Wasser erhalten wird) ist das Potential nur von  $p_{\text{H}}$  abhängig und zwar zeigt es in weiten Grenzen die gleiche lineare  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit wie das Potential der Wasserstoffelektrode (das Chinhydrinpotential ist stets um 0,717 Volt positiver als das Wasserstoffpotential für gleiches  $p_{\text{H}}$ ). Da dieses System ferner sehr schnelle und gute Potentialeinstellung gibt, wird es direkt zur  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung benutzt (Chinhydronelektrode, vgl. S. 152).

In die Gruppe der  $p_{\text{H}}$ -abhängigen R.-O.-Systeme gehört eine ganze Reihe von organischen Farbstoffen, die ebenfalls zur reversiblen Reduktion bzw. Oxydation befähigt sind und an der unangreifbaren Elektrode gut meßbare Potentiale einstellen. Farbstoff und Leukoverbindung bilden die oxydierte und die reduzierte Stufe des Reduktions-Oxydations-Systems. Wir werden im Abschnitt „Indicatoren“ noch näher auf sie zu sprechen kommen.

Die theoretische und mathematische Behandlung der  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit des R.-O.-Potentials ist hauptsächlich durch die Untersuchungen von CLARK und Mitarbeitern an R.-O.-Indicatoren ausgebildet worden. Da die vorliegende Abhandlung der experimentellen Bestimmung der R.-O.-Potentiale gewidmet ist, müssen wir es uns versagen, hier näher auf diese Dinge einzugehen.

Es fällt auf, daß die reversiblen R.-O.-Systeme, soweit sie an der unangreifbaren Elektrode schnell gut meßbare Potentiale liefern, durchweg mehr oder weniger starke Färbungen aufweisen. Diejenigen Umstände im Innern eines Atoms oder Moleküls, welche bewirken, daß ein äußeres Elektron so gelockert wird, daß es leicht und reversibel ausgetauscht werden kann (reversible Reduktion und Oxydation) scheinen zugleich auch eine selektive Lichtabsorption zu begünstigen.

Eine nähere Besprechung der einzelnen bisher untersuchten R.-O.-Systeme kann hier gleichfalls nicht stattfinden. Um einen Überblick zu vermitteln, beschränken wir uns darauf, ein Übersichtsdiagramm wiederzugeben (Abb. 2), in welchem für einige R.-O.-Systeme die Potentiale für 50%ige Reduktion (= „Normalpotentiale“) in ihrer Abhängigkeit von  $p_H$  dargestellt sind.

Zu jedem Punkt der gezeichneten Kurven gehört eine Kurve (von der Art der Abb. 4), welche die Potentiale für veränderte Mengenverhältnisse von Oxydations- und Reduktionsmitteln darstellt.

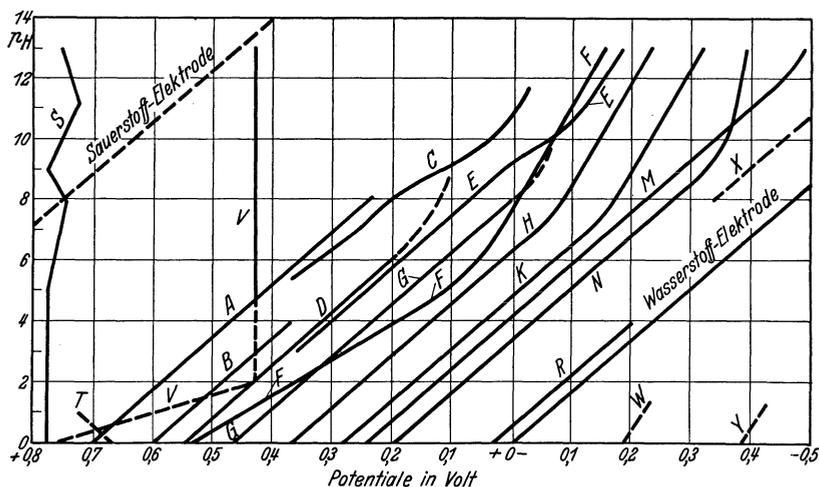


Abb. 2. Übersichtsdiagramm für die Normalpotentiale einiger R.-O.-Reagenzien in Pufferlösungen von variierendem  $p_H$  bei 25° nach J. B. CONANT<sup>1</sup>. (Konzentrationen ungefähr 0,001 molar. Die punktierten Linien bezeichnen unsichere Werte.)

A = Chinon  
 B = p-Xylochinon  
 C = m-Bromindophenol  
 D = 1,2-Naphthochinon  
 E = 1-Naphthol-2-sulfonat-indophenol  
 F = Methylenblau  
 G = 1,4-Naphthochinon  
 H = Indigotetrasulfonat  
 K = Indigodisulfonat

M = 1,5-Anthrachinondisulfonat  
 N =  $\beta$ -Anthrachinonsulfonat  
 R =  $Ti^{+++}-Ti^{++++}$   
 S =  $K_3Mo(CN)_6$   
 T =  $Fe^{++}-Fe^{+++}$   
 V =  $K_3Fe(CN)_6$   
 W =  $V^{+++}-V^{++}$   
 X =  $Na_2S_2O_4$   
 Y =  $Cr^{+++}-Cr^{++}$

### Verschiedene Maßstäbe für die Intensität der reduzierenden und oxydierenden Wirkungen.

a) Das R.-O.-Potential: Es wird, wie es allgemein für elektrochemische Potentiale üblich ist, auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen und mit  $E_n$  bezeichnet. Es ist die direkt durch die elektrometrische Potentialmessung gewonnene Größe, seiner Anwendung liegt insofern keine theoretische Voraussetzung zugrunde.

b) „Der Elektronendruck“: Der physikalische Sinn des R.-O.-Potentials besteht einerseits in seinem Zusammenhang mit der galvanischen Stromerzeugung, andererseits hat es vor allem eine wichtige thermodynamische Bedeutung. Seine logarithmische Beziehung zu den reagierenden bzw. im Gleichgewicht miteinander befindlichen Molekülen macht es allerdings unanschaulich. Man kann nun aus den Potentialformeln eine Größe herleiten, welche zum R.-O.-Potential in der gleichen formalen Beziehung steht wie die Wasserstoffionenaktivität zum Potential der Wasserstoffelektrode oder wie die Lösungstension eines Metalls zu seinem Potential in einer Lösung seiner Ionen. Man hat dementsprechend diese neue Größe als „Elektronenaktivität“ oder „Elektronendruck“ bezeichnet. Man kann mit diesem Begriff die Vorstellung verknüpfen, daß die Elektronen unter einem gewissen Druck abgegeben werden, welcher der Energie entspricht, mit der ein Stoff bzw. eine Lösung Elektronen an andere Stoffe oder z. B. an eine Elektrode abzugeben bestrebt ist.

Für die graphische Darstellung der Beziehungen an R.-O.-Systemen sind jedoch die logarithmischen Bezugssysteme sehr überlegen.

<sup>1</sup> J. B. CONANT: Chem. Reviews 1926, 3, 1.

c) Potentialdifferenz gegen die Wasserstoffelektrode für gleiches  $p_{\text{H}}$ : Von wenigen Beispielen abgesehen, sind die R.-O.-Potentiale, zumal bei sämtlichen organischen R.-O.-Systemen, von  $p_{\text{H}}$  abhängig. Es ist aus Abb. 2 zu ersehen, daß die  $E_0$ ,  $p_{\text{H}}$ -Kurven in weitem Umfange geradlinig und untereinander parallel sind, derart, daß der Änderung um eine Einheit in  $p_{\text{H}}$  eine Potentialänderung von 60 Millivolt bei 30° (bzw. 58 Millivolt bei 25°) entspricht. Das Potential der Wasserstoffelektrode und auch der hypothetischen reversiblen Sauerstoffelektrode ändern sich in genau derselben Weise mit  $p_{\text{H}}$ . Soweit die  $E_0$ ,  $p_{\text{H}}$ -Kurven der Linie der Wasserstoffpotentiale parallel laufen, kann man die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit des Ausdrucks für die Reduktions- und Oxydationsintensitäten dadurch beseitigen, daß man als solchen die Differenz  $E'_h$  betrachtet, welche besteht zwischen dem Potential  $E_h$  einer R.-O.-Elektrode einerseits und andererseits dem dem vorliegenden  $p_{\text{H}}$  entsprechenden Potential der Wasserstoffelektrode<sup>1</sup>. Hierdurch wird die zu messende Reduktionsintensität mit der des elementaren Wasserstoffes von 1 Atm. Druck verglichen.

d) Das Symbol  $r_{\text{H}}$ , dem  $p_{\text{H}}$  entsprechend. Sucht man nun wieder nach einem der Potentialdifferenz  $E'_h$  entsprechenden anschaulichen Begriff, welcher eine chemische Vorstellung von der Bedeutung dieser Potentialdifferenz vermittelt, so ist dieses der Wasserstoffdruck in Atmosphären,  $P_{\text{H}}$ , dessen Wasserstoffpotential bei dem  $p_{\text{H}}$  der zu untersuchenden Lösung dem Potential gleich wäre, das der unangreifbaren Elektrode durch das vorliegende R.-O.-System aufgeprägt wird. Es ist, anders ausgedrückt, der Wasserstoffdruck, der bei reversibler Betätigung die gleiche Reduktionskraft besäße wie das vorliegende R.-O.-System (vgl. S. 224). Die für diesen Druck errechneten Werte sind vielfach von so außerordentlicher niedriger Größenordnung, daß man ihnen keine reale Bedeutung, sondern nur eine solche als Rechengrößen zusprechen kann. Die Beziehung dieses Wasserstoffdruckes  $P_{\text{H}_2}$  zur Potentialgröße  $E'_h$  entspricht der Beziehung zwischen Wasserstoffionkonzentration und Potential der Wasserstoffelektrode. W. M. CLARK hat eine dem  $p_{\text{H}}$  formal entsprechende Größe  $r_{\text{H}}$  eingeführt, für welche gilt:  $r_{\text{H}} = -\log P_{\text{H}_2}$ . Der Zusammenhang zwischen  $r_{\text{H}}$  und  $E'_h$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{RT}{2F} \cdot 0,4343 \cdot r_{\text{H}} = E'_h; \text{ für } 25^\circ \text{ also: } r_{\text{H}} = \frac{E'_h}{0,029}.$$

Hiermit ist auch die Beziehung zum R.-O.-Potential gegeben.

Durch die Einführung von  $r_{\text{H}}$  wird für organische R.-O.-Systeme (z. B. Farbstoffe) die  $p_{\text{H}}$  = Abhängigkeit des Ausdrucks für die R.-O.-Intensitäten soweit beseitigt, als die  $E_0$ ,  $p_{\text{H}}$ -Kurven parallel der Kurve der Wasserstoffpotentiale (für 1 Atm.  $\text{H}_2$ -Druck) laufen. Für den Vergleich solcher Systeme untereinander ist in der Tat die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der Maßzahlen ( $E_h$ ) eigentlich nicht ganz sinnentsprechend und insofern die Skala der R.-O.-Potentiale  $E_h$  den Verhältnissen weniger gut angepaßt als  $r_{\text{H}}$ . Z. B. ist der Färbungsgrad eines Farbstoffindicators dann nur von  $r_{\text{H}}$  abhängig und nicht von  $p_{\text{H}}$ . Bei Anwendung der Indicatorenmethode erfährt man in diesem Falle also direkt  $r_{\text{H}}$  und erst indirekt, unter Hinzuziehung einer besonderen  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung, das R.-O.-Potential  $E_h$ .

Eine vollständige Unabhängigkeit der Maßzahlen von  $p_{\text{H}}$  wird jedoch auch durch Einführung von  $r_{\text{H}}$  nicht erreicht. Einmal tritt nun bei denjenigen anorganischen R.-O.-Systemen, deren R.-O.-Potential von  $p_{\text{H}}$  unabhängig ist, wie z. B. bei  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , bei Verwendung von  $r_{\text{H}}$  genau eine solche  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit neu auf, wie wir sie bei den organischen Systemen gerade beseitigen wollten. Zum zweiten verschwindet aber auch für die organischen R.-O.-Systeme die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit nur innerhalb beschränkter Gebiete (nur für den Bereich der 0,06-Neigung); für das Methylenblau z. B. gar nicht.

Es stehen uns nun 4 verschiedene Bezugssysteme zur Messung von R.-O.-Intensitäten zur Auswahl, über welche vergleichend folgendes zu sagen ist: Die unter Nr. 1 und 2

<sup>1</sup> In der Lösung, in der sich ein reversibles R.-O.-System befindet, kann das Potential der Wasserstoffelektrode nicht ohne weiteres gemessen werden. Wenn das R.-O.-System in einer bekannten Pufferlösung gelöst ist, kann man die Wasserstoffpotentialmessung in einer Probe der gleichen Pufferlösung ausführen, die frei ist von dem R.-O.-System.

Andernfalls kann auch das R.-O.-System durch Zusatz einiger Tropfen kolloidaler Palladiumlösung und Durchströmen mit Wasserstoff vollständig reduziert und danach in der Lösung das Wasserstoffpotential gemessen werden.

Verhältnismäßig einfach müßte sich die  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung auch — was allerdings noch erprobt werden müßte — mit Hilfe einer Chinhydrin-Hydrochinon-Elektrode ausführen lassen, wobei umgekehrt zuerst alles beim Potential des Chinhydrins Oxydierbare durch das Chinhydrin aufzuoxydieren und darauf die Lösung mit Chinhydrin und Hydrochinon zu sättigen wäre. Das Potential einer in diese Lösung eingetauchten unangreifbaren Elektrode ist bei 18° C um 0,618 Volt positiver als das der Wasserstoffelektrode beim gleichen  $p_{\text{H}}$  (vgl. z. B. MICHAELIS a. a. O. S. 85).

Genügende Pufferung der Lösung ist jeweils Voraussetzung.

genannten ( $E_h$  und Elektronendruck) stellen gewissermaßen einen Vergleich der reduzierenden Kraft des zu untersuchenden R.-O.-Systems mit der Reduktionswirkung des galvanischen Stromes her, die unter 3 und 4 genannten ( $E'_h$  und  $r_H$ ) hingegen vergleichen mit der Reduktionswirkung des elementaren Wasserstoffs von 1 Atm. Druck. Praktisch in Frage kommen hauptsächlich das R.-O.-Potential ( $E_h$ ) und  $r_H$ . Bei Verwendung von  $r_H$  wird bei vielen organischen R.-O.-Systemen innerhalb gewisser Bereiche die Maßzahl für die R.-O.-Intensität unabhängig von  $p_H$ . Da dies jedoch nicht allgemein zutrifft und weil ferner bei der elektrometrischen Potentialmessung  $E_h$  die direkt experimentell ermittelte Größe ist, während  $r_H$  erst unter Hinzuziehung einer besonderen — unter Umständen schwer oder auch gar nicht ausführbaren —  $p_H$ -Messung berechnet werden muß, gibt man allgemein dem R.-O.-Potential  $E_h$  als Maßeinheit für die R.-O.-Intensitäten den Vorzug.

### III. Elektroden-Potentiale.

#### Mechanismus der Potentialeinstellung.

Bekanntlich zeigt ein Metall, das in eine wäßrige Lösung seiner Ionen eintaucht, gegen diese Lösung ein bestimmtes Potential. Dieses Potential ist abhängig von der speziellen Natur des betreffenden Metalls und von der Konzentration der Ionen in der Lösung. Zum Vergleich der verschiedenen Metalle betrachtet man das sog. Normalpotential, das ist dasjenige Potential, das sich bei n/1-Konzentration der betreffenden Ionenart einstellt. Die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration der Ionen in der Lösung wird durch die bekannte NERNSTsche Gleichung zum Ausdruck gebracht. Der elektrolytische Auflösungs-vorgang (ebenso auch umgekehrt die elektrolytische Abscheidung des Metalls aus seiner Lösung) findet innerhalb einer bestimmten Potentialzone statt.

Erteilen wir einem Metall, das in eine wäßrige Lösung taucht, ein Potential, welches weit unterhalb (d. h. bei negativeren Werten) der Potentialzone seiner elektrolytischen Auflösung liegt, so können in der Lösung neben dem Metall seine Ionen nicht bestehen. Seine eigenen Ionen kann also das Metall nicht mehr an die Lösung abgeben, wohl aber ist es imstande, Elektronen an die Lösung abzugeben oder aus ihr zu empfangen; es wirkt dann als unangreifbare Elektrode. Man sieht hieraus, daß die Fähigkeit, als unangreifbare Elektrode auftreten zu können, keine spezifische Eigenschaft des Goldes und der Platinmetalle ist.

Wir können vielmehr auch für andere Metalle ungefähre Grenzen angeben, unterhalb welcher sie sich als unangreifbare Elektroden betätigen können. Nur auf Grund ihrer Stellung am Ende der Spannungsreihe, also ihrer sehr positiven Lösungspotentiale, ist bei den Edelmetallen der Bereich der Unangreifbarkeit am größten, am weitesten nach der + -Seite vorgeschoben.

Für das Zustandekommen der R.-O.-Potentiale an der unangreifbaren Elektrode stehen zwei verschiedenen Erklärungen zur Verfügung. Die erste, früher bevorzugte Erklärung nimmt an, daß das betreffende R.-O.-System je nach der Stärke seiner reduzierenden bzw. oxydierenden Eigenschaften an der Oberfläche der (katalytisch wirkenden) Elektrode eine Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung von größerem oder kleinerem Druck erzeuge (vgl. S. 223d), die sich mit dem genannten R.-O.-System im chemischen Gleichgewicht befinde. Die jeweilig zugehörigen  $H_2$ - bzw.  $O_2$ -Drucke kann man aus den Potentialwerten berechnen. Bei etwas positiveren Potentialen sind jedoch, wie bereits erwähnt, die so berechneten Drucke von so ungeheuer niedriger Größenordnung, daß ihnen keine reale Bedeutung zukommen kann.

Mehr Wahrscheinlichkeit hat heute die zweite Erklärung für sich, welche auch der hier gewählten Darstellungsart mehr entspricht. Nach dieser Theorie ist das Reduktans bestrebt, direkt mit einer bestimmten Energie Elektronen auf die unangreifbare Elektrode zu übertragen, während das Oxydant direkt der Elektrode mit einer bestimmten Energie Elektronen zu entziehen versucht. Aus diesem gegensätzlichen Bestreben, z. B. der Ferr- und der Ferri-Ionen, ergibt sich auf einer eingetauchten Platinelektrode ein gewisser Spannungszustand der Elektronen, der mit dem R.-O.-System in der Lösung sich im Gleichgewicht befindet und der in dem eingestellten Potential sich widerspiegelt.

MICHAELIS hat neuerdings dargelegt, daß sich die beiden Auffassungen, „Gasbildungstheorie“ und „Elektronentheorie“, zu einer neuen Theorie kombinieren lassen, derart, daß der Widerspruch zwischen beiden verschwindet. Er nimmt an, daß die Edelmetallelektrode in Berührung mit einem R.-O.-System sich gleichzeitig mit Elektronen und mit Protonen (den positiv geladenen Kernen der Wasserstoffatome) belädt und daß der Unterschied der Beladungen mit Elektronen und mit Protonen das Vorzeichen und die

Höhe des Potentials bedingt. Zusammen adsorbierte Protonen und Elektronen können als adsorbierte H-Atome aufgefaßt werden, die jedoch mit der umgebenden Gasphase nicht ins Gleichgewicht treten (abgesehen von der als Wasserstoffelektrode funktionierenden platinieren Platinelektrode). Die Menge dieser H-Atome ist im Gleichgewicht von solchem Betrage, daß das Potential der Elektrode, als Wasserstoffelektrode betrachtet, identisch ist mit ihrem Potential in ihrer Eigenschaft als indifferente Elektrode.

Bei denjenigen R.-O.-Systemen, welche typisch gute Potentialeinstellung geben, spielen Material, Oberflächenbeschaffenheit und Vorgeschichte des Elektrodenmaterials keine Rolle, wohl aber vielfach bei solchen, die nur langsam oder schlecht Potentiale an der Elektrode einstellen, besonders auch bei vielen irreversiblen Systemen.

Recht instruktiv in dieser Richtung sind die Wasserstoff- und die Sauerstoffelektrode, die diesbezüglich sehr genau untersucht sind. Wenn bei einer Elektrolyse Wasserstoff entsteht, so wird er durchaus nicht immer bei dem Potential abgeschieden, das seinem elektrolytischen Lösungs-gleichgewicht entspricht. An den meisten Metallen sind höhere Spannungen hierzu erforderlich. Diese von dem Metall der Elektrode und auch von seiner Oberflächenbeschaffenheit abhängige Erscheinung wird als „Überspannung“ bezeichnet. Besonders hohe Überspannungen treten bei Blei und Quecksilber auf, keine Überspannungen an platinierem Platin. Auch wenn man zur Herstellung von Wasserstoff-Gaselektroden verschiedene Metalle verwendet, zeigen diese Elektroden nicht das dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende, richtige Wasserstoffpotential. Nur an platinierem Platin, an dem, wie wir eben sahen, keine Überspannung auftritt, erhält man auch eine reversible Wasserstoffelektrode.

Ähnlich liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Sauerstoffelektrode. Eine reversible Potentialeinstellung läßt sich hier zwar überhaupt nicht erreichen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß bei den sehr positiven Potentialen des Sauerstoffs auch Gold und die Platinmetalle nicht mehr ganz „unangreifbar“ sind. Man nimmt an, daß an der Oberfläche des Edelmetalls Sauerstoff in irgendeiner Form gebunden wird und daß die so gebildeten Oxyde sich in irreversibler Weise an der Potentialbildung beteiligen. — Die Überspannung des Sauerstoffes an verschiedenen Metalloberflächen ist verschieden groß, und dementsprechend ist der Grad der Annäherung einer Sauerstoffelektrode an den der freien Energie des elementaren Sauerstoffes entsprechenden Wert verschieden. Sauerstoff zeigt auch an Gold und an blankem Platin beträchtliche Überspannungen. Sauerstoff wirkt nur träge potentialbildend an diesen Metalloberflächen. Dieser Umstand ist für die Messung von R.-O.-Potentialen von Bedeutung.

Das Oxydationsmittel Sauerstoff ist in der umgebenden Luft stets anwesend und bildet für R.-O.-Potentialmessungen eine wichtige Fehlerquelle, die man im Auge behalten muß. Es ist deshalb vorteilhaft, Elektroden zu haben, die möglichst wenig auf den Sauerstoff ansprechen. Insofern sind für R.-O.-Potentialmessungen platinierete Platinelektroden vielfach weniger vorteilhaft als blanke Platinelektroden und Goldelektroden. Es kommt hierbei auf die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung durch das zu untersuchende R.-O.-System an. Bei sehr reaktionsfähigen R.-O.-Systemen, welche der unangreifbaren Elektrode sehr leicht und schnell ihr R.-O.-Potential aufprägen, wie z. B.  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  oder Chinon — Hydrochinon, stört die Anwesenheit von Sauerstoff sehr wenig. Wenn man schnell arbeitet, hat man in solchen Fällen gar nicht nötig, unter Luftausschluß zu messen. Je langsamer ein R.-O.-System an der Elektrode reagiert, desto mehr stört die Anwesenheit von Sauerstoff. Bei manchen R.-O.-Systemen dauert die Potentialeinstellung Stunden oder gar Tage. Dann ist es nötig, aus dem Elektrodengefaß den Luftsauerstoff so weit wie möglich auszuschließen.

### Apparatur.

Form und Größe der Elektroden sind nicht von wesentlicher Bedeutung. Man verwendet im allgemeinen folgende Ausführung: Die eigentliche Elektrode ist an einen Platindraht angeschweißt, der mittels Einschmelzglas durch ein unten geschlossenes Glasrohr geführt ist. Der elektrische Kontakt mit der Elektrode wird dann entweder durch einen angeschweißten Kupferdraht oder durch

Quecksilber bewirkt. Die Einschmelzstelle ist mit besonderer Vorsicht zu behandeln, weil geringe Undichtigkeiten derselben (kleine, oft unsichtbare Risse), welche der Untersuchungsflüssigkeit Zutritt zu dem unedleren Metall des elektrischen Kontaktes gestatten, leicht ganz falsche Einstellungen verursachen. Es können jedoch auch andere Formen von Elektroden Verwendung finden.

Zum Arbeiten unter Ausschluß des Luftsauerstoffs werden die Elektroden in ein verschließbares Gefäß eingebaut, durch welches Stickstoff geleitet werden kann. Dieser bewirkt zugleich die Durchmischung der Untersuchungsflüssigkeit. Der aus einer Bombe entnommene, stets etwas sauerstoffhaltige Stickstoff wird durch ein zum Glühen erhitztes, mit Kupferspänen oder Kupferdrahtnetz gefülltes Rohr geleitet, wodurch eine sehr vollständige Entfernung

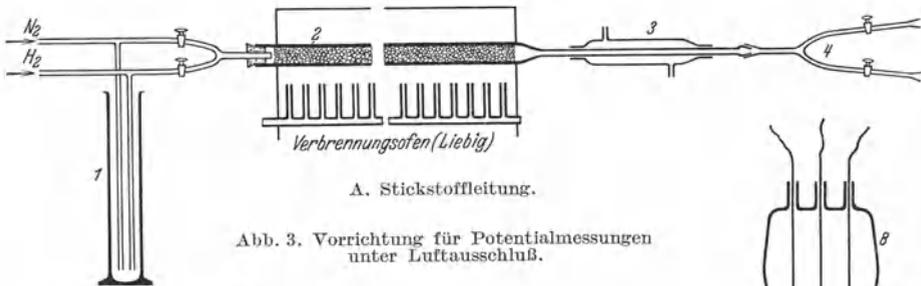


Abb. 3. Vorrichtung für Potentialmessungen unter Luftausschluß.

des Sauerstoffs bewirkt wird. Es ist dabei zu beachten, daß Gummischläuche etwas luftdurchlässig sind. Für möglichst weitgehenden Ausschluß des Sauerstoffes müssen deshalb in jenen Teilen der Apparatur, die der gereinigte Stickstoff passiert, Verbindungen durch Gummischläuche vermieden werden. Verschiedene für den vorliegenden Zweck geeignete Apparaturen sind in der Literatur beschrieben<sup>1</sup>. Bei diesen wird das Versuchsgefäß durch einen großen Gummistopfen verschlossen, welcher die Elektroden und die verschiedenen erforderlichen Zuführungen, trägt. Weil ein solcher Stopfen nicht leicht vollständig luftdicht zu halten ist, verwendet Verfasser für Messungen unter Sauerstoffausschluß folgende, verhältnismäßig leicht zu erstellende Vorrichtung. Bei dieser finden zur Verbindung der Apparaturteile, soweit sie auf das Glühröhr folgen und somit vom gereinigten Stickstoff durchströmt werden, ausschließlich Glasschliffe Verwendung.

Außer der Stickstoffbombe ist mit dem Glühröhr auch eine Wasserstoffbombe verbunden<sup>2</sup>. Vor dem Einlaß ins Glühröhr ist als Sicherheitsventil ein Standzylinder mit Wasser angeschlossen (1). Die Gase werden mittels T-Stück und Gummistopfen ins Glühröhr (2) aus schwerschmelzbarem Glas geleitet. (2) ist dicht mit geraspelttem Kupfer gefüllt und liegt in einem LIEBIGSchen Verbrennungssofen. Das Kupfer wird vor Gebrauch durch Glühen im Wasserstoffstrom reduziert. Die Oxydation des Kupfers erkennt man an der langsam fortschreitenden Schwärzung. An (2) ist ein dünneres Glasrohr angeschmolzen [mit kleinem Kühler (3)], an das sich ein mit Glashähnen versehenes Verteilungsrohr (4) für zwei Versuchsgefäße anschließt. Die Einrichtung des Versuchsgefäßes ist aus der Abbildung zu ersehen (B). Ein mit Glashahn und kleinem Trichter versehenes Rohr (7) dient zur Herstellung des Flüssigkeitskontaktes mit der Vergleichselektrode. Die Elektroden sind durch einen angeschliffenen Glasstöpsel (8) hindurchgeführt<sup>3</sup>. Bei Benutzung des

<sup>1</sup> W. M. CLARK u. B. COHEN: S. 216, Zit. 4, III. Mitteilung; sowie CLARK: Chem. Reviews 1925, 2, 127. — R. WURMSER: Zit. 1 b (S. 242), unsere S. 216. — B. C. I. G. KNIGHT: Biochem. Journ. 1930, 24, 1066; sowie in: A system of bacteriology, Bd. 9, S. 165. London 1931.

<sup>2</sup> Vor dem Glühröhr dürfen noch Gummischläuche benutzt werden.

<sup>3</sup> Elektrischer Anschluß am besten durch Quecksilbernapfchen.

Versuchsgefäßes muß zunächst Ansatzrohr (7) mit Flüssigkeit<sup>1</sup> gefüllt und der daran befindliche Hahn geschlossen werden. Dieser Hahn darf nicht gefettet werden. Die ihn umgebende capillare Flüssigkeitsschicht genügt zur Stromleitung. In die kleine trichterförmige Erweiterung an (7) taucht der elektrolytische Heber (KCl-Agarheber nach MICHAELIS), der zur Vergleichselektrode führt. Bei strömendem Stickstoff wird das Ansatzrohr (6) mit nicht dicht schließendem Verschuß versehen<sup>2</sup>.

Zur Potentialmessung wird die R.-O.-Elektrode mit irgendeiner der gebräuchlichen Bezugselektroden zur galvanischen Kette kombiniert. Die Messung selbst erfolgt mit den bei elektrochemischen Potentialmessungen gebräuchlichen Vorrichtungen, wie sie in dem von der  $p_{\text{H}}$ -Messung handelnden Abschnitt dieses Bandes (S. 138) beschrieben sind.

### Reversibilität der Potentialeinstellung.

Ein mittels unangreifbarer Elektrode gemessenes Potential darf dann als „richtig“, d. h. dem theoretisch vorausgesetzten Elektrodenvorgang entsprechend, angenommen werden, wenn die Potentialeinstellung im thermodynamischen Sinne reversibel ist. Erstes Erfordernis hierfür ist, daß die beiden, das in Frage stehende R.-O.-System bildenden Molekülarten durch Behandlung mit oxydierenden bzw. reduzierenden Mitteln überhaupt direkt ineinander übergeführt werden können. Die Entscheidung über die thermodynamische Reversibilität ist nicht immer leicht und erfolgt nach den folgenden Kriterien<sup>3</sup>:

1. Die Potentiale müssen sich auf einen zeitlich konstanten Wert einstellen. Der Wert muß reproduzierbar sein.

2. Die an verschiedenen Elektroden möglichst aus verschiedenem Material gemessenen Potentiale müssen unter sich übereinstimmen.

3. Werden nach erfolgter Einstellung die Elektroden einer mäßigen anodischen oder kathodischen Polarisierung unterworfen, so soll das Potential zu seinem ursprünglichen Wert wieder zurückkehren.

4. Wird ein bestimmter Oxydationszustand des Systems von zwei verschiedenen Seiten ausgehend hergestellt, von der Seite größerer Reduktion und von der Seite größerer Oxydation her, so muß das Potential in beiden Fällen den gleichen Wert annehmen. Zur Ausführung dieses Versuches gibt es verschiedene Möglichkeiten:

a) Die Elektrode wird zuerst mit der reduzierten Stufe des R.-O.-Systems in Berührung gebracht und dann die oxydierte Form allmählich zugesetzt. In einem zweiten Versuch geschieht das Umgekehrte.

b) Die im Elektrodengefäß befindliche oxydierte Form wird durch Zusatz eines Reduktionsmittels fortschreitend reduziert, dann wird umgekehrt die reduzierte Form mit einem Oxydationsmittel allmählich oxydiert.

c) Auch die Variation irgendeiner das R.-O.-Potential mitbestimmenden Versuchsbedingung kann für diesen Zweck herangezogen werden, z. B. die Variation von  $p_{\text{H}}$ : einmal Einstellung des Endzustandes von der sauren Seite her, ein zweites Mal von der alkalischen Seite her.

5. Das R.-O.-Potential muß „konzentrationsrichtig“ sein, d. h. seine Abhängigkeit von der Konzentration der am Elektrodenvorgang beteiligten Stoffe muß der Theorie entsprechen.

Es ist zu bemerken, daß unangreifbare Elektroden auch in der Lösung irreversibel reagierender Stoffe nach längerer Zeit sich auf einen konstanten und unter Umständen auch reproduzierbaren Wert einstellen können. Ein derartiges

<sup>1</sup> Mit Versuchsflüssigkeit oder Pufferlösung oder Kaliumchloridlösung.

<sup>2</sup> Die Apparatur kann in zweckmäßiger Ausführung von der Glasbläserei W. Fischer in Frankfurt a. M., Physikalisches Institut, Robert-Mayer-Straße 4, bezogen werden.

<sup>3</sup> Vgl. auch R. LUTHER: Zeitschr. Elektrochem. 1907, 13, 289.

Potential stellt kein Elektrodengleichgewicht dar, sondern ist kinetisch zu deuten, als stationärer Zustand zwischen langsam an der Elektrode verlaufender Prozessen, und wird als „Grenzpotential“ bezeichnet<sup>1</sup>.

So wird vermutet (MICHAELIS), daß die in Zuckerlösungen gemessenen Potentiale (WURMSER und Mitarbeiter) von solcher Natur sind. Es ist auch gelungen, in Nährbouillon an vergoldeten Elektroden reproduzierbare Potentialwerte zu erhalten<sup>2</sup>. Vielleicht handelt es sich auch hierbei um derartige Grenzpotentiale. Durch Anwendung eines Stickstoffstromes mit bestimmten kleinen Sauerstoffgehalten konnte KNIGHT erreichen, daß sich die Elektroden auf beliebige, oberhalb des unter Sauerstoffausschluß auftretenden Potentials liegende Werte einstellen. Hierbei ist der kinetische Charakter der beobachteten Potentialwerte offensichtlich.

Auch wenn eine Lösung gar kein potentialbildendes R.-O.-System enthält, kann man an einer eingetauchten unangreifbaren Elektrode ein Potential ablesen. Derartige Potentialwerte können zwar für die betreffende Elektrode auch ziemlich konstant sein; sie sind aber für verschiedene Elektroden individuell verschieden und in unkontrollierbarer Weise durch die Beschaffenheit und Vorgeschichte der Elektroden bedingt. Sie sind auf den Sauerstoffgehalt der Elektrode zurückzuführen.

Bei R.-O.-Systemen, die schlecht und träge Potentiale an der unangreifbaren Elektrode einstellen, erhält man unter Umständen mit Hilfe von Potentialvermittlern gute Potentialeinstellung. Als Potentialvermittler können kleine Mengen eines reversiblen R.-O.-Systems wirken. Diese Wirkung ist so zu verstehen, daß die Potentialvermittler befähigt sind, einerseits selbst der Elektrode ihr Potential leicht aufzuprägen und andererseits mit dem zu prüfenden R.-O.-System ins Gleichgewicht zu treten. — Man vergleiche hierzu auch, was oben über Stoffwechselenzyme gesagt wurde (S. 220).

#### IV. Farbstoff-Indicatoren.

Wie wir oben hörten, ist bei einer Reihe von organischen Farbstoffen, die unter Entfärbung reduziert werden, diese Reduktion reversibel. Man erhält in diesen Fällen sehr gut meßbare R.-O.-Potentiale an der unangreifbaren Elektrode. Der Grad der reduktiven Entfärbung ist eine Funktion des R.-O.-Potentials. Derartige Farbstoffe können als Indicatoren, zum Anzeigen bestimmter „Reduktionsstufen“ und zur colorimetrischen Bestimmung der R.-O.-Potentiale benutzt werden. Die Verhältnisse entsprechen vollständig denen bei den acidimetrischen Indicatoren, insbesondere ist die mathematische Form der Abhängigkeit des Farbgrades hier vom R.-O.-Potential (bzw.  $r_H$ ) die gleiche wie dort vom Potential der Wasserstoffelektrode (bzw.  $p_H$ ).

Die folgenden Umstände machen jedoch das Arbeiten mit den R.-O.-Indicatoren schwieriger als das mit den Säure-Base-Indicatoren:

1. Die Luftempfindlichkeit der Leukoformen erfordert Arbeiten unter Luftabschluß, wenigstens bei negativeren Potentialen.

2. Die  $p_H$ -Abhängigkeit des Indicatorumschlages (vgl. S. 221) erfordert die Kenntnis des vorliegenden  $p_H$  bzw. die Festlegung der Wasserstoffstufe mittels Puffer.

3. Der wichtigste Punkt ist wohl folgender: Wie bei den Elektrodenpotentialen ist es auch hier wichtig, zu entscheiden, ob eine reversible Reaktion zwischen Indicator und zu untersuchendem R.-O.-System stattfindet. Es ist zwar nicht notwendig, die Anwendung der Indicatoren streng auf reversible Systeme zu beschränken, aber nur bei solchen sind die Verhältnisse durchsichtig. Die reversiblen Systeme aber bilden die Ausnahme, zumal unter den organischen Verbindungen.

Zur Entscheidung darüber, ob eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Indicator und Substrat und damit eine reversible Reaktion eingetreten ist, können ganz ähnliche Kriterien angewandt werden, wie bei den Elektroden-Potentiale:

<sup>1</sup> Vgl. bei MICHAELIS: A. a. O.

<sup>2</sup> B. C. J. G. KNIGHT: Biochem. Journ. 1930, 24, 1066, 1075.

der sich einstellende Grad der Entfärbung muß zunächst reproduzierbar sein. Im übrigen können die oben unter 4. und 5. aufgeführten Kriterien angewandt werden.

Zur colorimetrischen Bestimmung eines R.-O.-Potentials muß zunächst natürlich ein reversibler Indicator zur Hand sein, innerhalb dessen Umschlagsgebiet das zu bestimmende R.-O.-Potential liegt, d. h. der Indicator muß partiell entfärbt werden. Man bestimmt colorimetrisch den Entfärbungsgrad. Die Entfärbungskurve des Indicators für die betreffenden Versuchsbedingungen ( $p_H$ , Temperatur, Salzgehalt) zeigt das zugehörige R.-O.-Potential an.

Die Entfärbungskurve eines R.-O.-Indicators für konstantes  $p_H$  erhält man durch Auftragen des Farbgrades

$$F = \frac{\text{gefärbte Form}}{\text{Gesamtfarbstoff}}$$

gegen das R.-O.-Potential (oder auch der prozentualen Reduktion gegen das R.-O.-Potential). Sie gleicht der „Charakteristik“ eines acidimetrischen Indicators.

Es liegt ihr die NERNSTsche Potentialgleichung zugrunde, welche hier folgende Form annimmt, konstantes  $p_H$  vorausgesetzt:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Farbstoff}]}{[\text{Leukofarbstoff}]} = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{F}{1-F}.$$

Der Einfluß von  $p_H$  geht hierbei in die Konstante  $E'_0$  ein.  $E'_0$  gibt das Potential für äquimolekulares Verhältnis von Farbstoff und Leukoverbindung an und wird das Normalpotential für das betreffende  $p_H$  genannt. Ist von einem Indicator  $E'_0$  für gegebene Bedingungen bekannt, so kann man ohne weiteres die Entfärbungskurve zeichnen. Die Kurve hat stets dieselbe Gestalt (den komplizierteren Fall der zweistufigen Reduktion ausgenommen) und erscheint je nach dem Wert von  $E'_0$  im Koordinatensystem parallel verschoben in der Richtung der Potentialachse. Der Mittelpunkt der Kurve (Wendepunkt) zeigt jeweils den Potentialwert  $E'_0$  an.

Es sei noch bemerkt, daß bei kleinerem Färbungsgrad des Indicators, also wenn nur ein kleiner Bruchteil des Indicators in der gefärbten Form vorliegt, genauere Potentialbestimmung möglich ist als bei großem Färbungsgrad, ganz entsprechend wie bei der  $p_H$ -Bestimmung mittels einfarbiger Indicatoren<sup>2</sup>. Der colorimetrisch auswertbare Bereich des Umschlagsgebietes eines Indicators erstreckt sich ungefähr von  $E'_0 + 0,01$  V bis  $E'_0 - 0,045$  V, also nur über eine Zone von etwa 55 Millivolt. Für genauere Bestimmungen müssen jedoch die Grenzen noch enger gesteckt werden.

Bei den Aciditätsindicatoren genügt zur Charakterisierung die Kenntnis einer Konstanten, der Dissoziationskonstanten, mit welcher zugleich die Dissoziationskurve (Charakteristik) gegeben ist. Bei den R.-O.-Indicatoren hingegen genügt die Kenntnis eines einzelnen Wertes für das Normalpotential nicht, man muß vielmehr auch

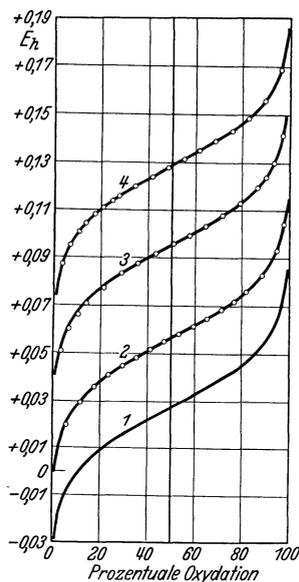


Abb. 4. Entfärbungskurven der Natriumsalze der Indigosulfosäuren bei  $p_H = 3,91$  [gewonnen durch Titration der Leukoverbindungen mittels  $K_3Fe(CN)_6$ ] nach M. X. SULLIVAN, B. COHEN und W. M. CLARK<sup>1</sup>.  
1 = Mono-, 2 = Di-, 3 = Tri-, 4 = Tetrasulfonat.

<sup>1</sup> Vgl. S. 216, Zitat 4, Nr. IV.

<sup>2</sup> HIRSCH u. RÜTER: Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 69, 218.

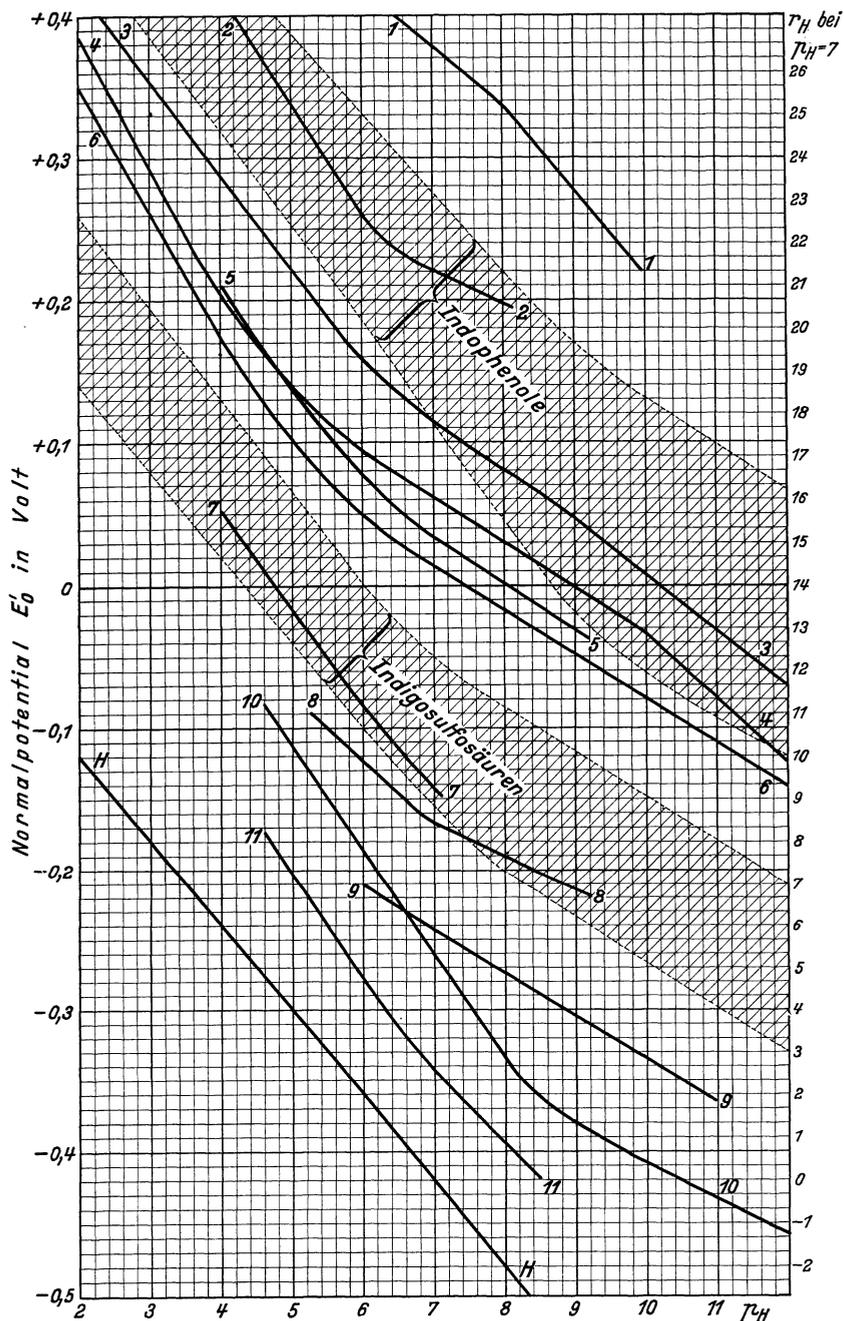


Abb. 5. Der verwendbare  $p_H$ -Bereich einer Serie von R.-O.-Indicatoren, nach R. WURMSER (vgl. S. 216, Zitat 1b).

dessen  $p_H$ -Abhängigkeit kennen. Für jeden Punkt der  $E'_0$ ,  $p_H$ -Kurve ergibt sich eine, der Charakteristik der Aciditätsindicators entsprechende Entfärbungskurve.

Tabelle 1.  $E'_0$ -Werte im  $p_H$ -Bereich 5,0—9,0 bei 30° für eine Serie von R.-O.-Indicatoren. Unter den von CLARK und Mitarbeitern untersuchten Farbstoffen wurden besonders geeignete ausgewählt<sup>1</sup>.

$p_H$	Indigo-disulfonat	Indigo-trisulfonat	Indigo-tetrasulfonat	Methylenblau	Toluylenblau	1-Naphthol-2-sulfonat-indo-2,6-dichlorphenol	1-Naphthol-2-sulfonat-indophenol	2,6-Dichlorphenol-indo-o-eresol	2,6-Dichlorphenol-indophenol	o-Chlorphenol-indophenol	Phenol-o-sulfonat-indo-2,6-dibromphenol	m-Chlorphenol-indo-2,6-dichlorphenol	Phenol-m-sulfonat-indo-2,6-dibromphenol
5,0	-0,010	0,032	0,065	0,101	0,221	0,262		0,335	0,366		0,382	0,391	0,390
5,2	-0,022	0,020	0,053	0,088	0,208	0,249		0,322	0,352		0,369	0,378	0,378
5,4	-0,034	+0,008	0,041	0,077	0,196	0,236	*	0,307	0,339	*	0,357	0,366	0,366
5,6	-0,045	-0,004	0,029	0,066	0,184	0,223		0,292	0,325		0,343	0,351	0,354
5,8	-0,057	-0,016	0,017	0,056	0,173	0,210		0,277	0,310		0,330	0,339	0,342
6,0	-0,069	-0,028	+0,006	0,047	0,162	0,196	0,183	0,261	0,295	0,301	0,316	0,326	0,330
6,2	-0,081	-0,039	-0,006	0,039	0,151	0,181	0,171	0,245	0,279	0,288	0,301	0,312	0,319
6,4	-0,092	-0,051	-0,017	0,031	0,141	0,166	0,159	0,228	0,263	0,275	0,287	0,297	0,307
6,6	-0,104	-0,061	-0,027	0,024	0,132	0,150	0,147	0,212	0,247	0,262	0,272	0,282	0,295
6,8	-0,114	-0,072	-0,037	0,017	0,123	0,134	0,135	0,196	0,232	0,248	0,257	0,268	0,284
7,0	-0,125	-0,081	-0,046	0,011	0,115	0,119	0,123	0,181	0,217	0,233	0,242	0,254	0,273
7,2	-0,134	-0,091	-0,055	+0,004	0,108	0,103	0,111	0,166	0,203	0,218	0,228	0,240	0,262
7,4	-0,143	-0,099	-0,062	-0,002	0,101	0,088	0,099	0,152	0,189	0,203	0,214	0,226	0,251
7,6	-0,152	-0,107	-0,070	-0,008	0,094	0,073	0,087	0,138	0,175	0,187	0,201	0,213	0,240
7,8	-0,160	-0,114	-0,077	-0,014	0,088	0,060	0,074	0,125	0,162	0,170	0,188	0,200	0,229
8,0	-0,167	-0,121	-0,083	-0,020	0,082	0,046	0,062	0,112	0,150	0,155	0,175	0,188	0,218
8,2	-0,174	-0,127	-0,090	-0,062	0,075	0,034	0,049	0,099	0,137	0,139	0,163	0,176	0,207
8,4	-0,180	-0,134	-0,096	-0,032	0,069	0,021	0,036	0,087	0,125	0,124	0,151	0,164	0,197
8,6	-0,187	-0,140	-0,102	-0,038	0,063	+0,010	0,023	0,075	0,113	0,109	0,139	0,153	0,187
8,8	-0,193	-0,146	-0,108	-0,044	0,057	-0,002	+0,010	0,063	0,101	0,095	0,127	0,143	0,177
9,0	-0,199	-0,152	-0,114	-0,050	0,051	-0,012	-0,003	0,051	0,089	0,082	0,115	0,133	0,168

\* In diesem Gebiet ist der Farbstoff instabil.

Tabelle 2 bringt noch einige aus den von W. M. CLARK, B. COHEN und H. D. GIBBS<sup>2</sup> aufgestellten Kurven abgelesene  $E'_0$ -Werte für die als R.-O.-Indicatoren im stark positiven Bereich wirkenden Diamine.

Tabelle 2.  $E'_0$ -Werte der Diamine bei 30°.

$p_H$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Benzidin . . . . .	0,86	0,80	0,74					
o-Tolidin . . . . .	0,81	0,75	0,70	0,66	0,63	0,60	0,55	0,50
p-Amino-dimethyl-anilin	0,69	0,63	0,58	0,54	0,48	0,425	0,38	0,34

Für einige von L. MICHAELIS und H. EAGLE<sup>3</sup> untersuchte Indicatoren seien noch die bei 25° (Temperaturkoeffizient klein) gemessenen Normalpotentiale ( $E'_0$ ) bei  $p_H = 7,0$  angegeben:

Rosindulin GG (SCHULTZ' Farbstofftabelle, Nr. 674) . . . . .	- 0,281	Gallophenin . . . . .	- 0,142
Brillantalizarinblau . . . . .	- 0,173	Gallocyanin . . . . .	+ 0,021

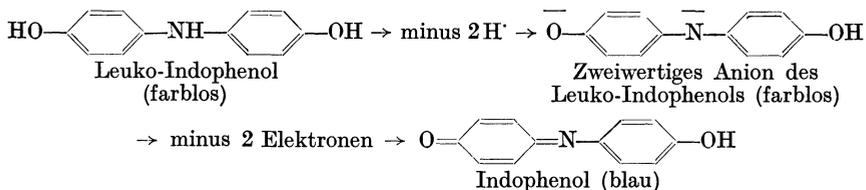
<sup>1</sup> Zusammengestellt von W. L. HALL, P. W. PREISLER u. B. COHEN: Studies on oxidation-reduction, Nr. XIV; vgl. Zit. 4 auf S. 216.

<sup>2</sup> Zit. 4, S. 216, Nr. IX.

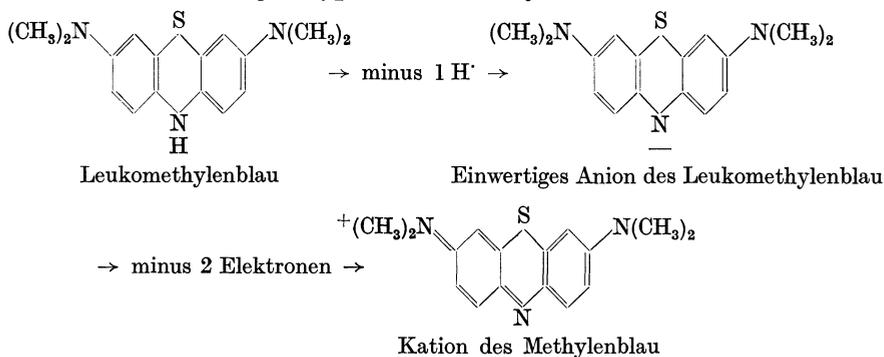
<sup>3</sup> L. MICHAELIS: Zit. 1a, S. 216.

Unter den aufgeführten Indicatoren sind folgende Typen die wichtigsten:

1. Indophenole. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe, von der sich alle anderen ableiten lassen, ist das Phenol-Indophenol oder Indophenol schlechthin. W. M. CLARK und Mitarbeiter haben 34 verschiedene Indophenole in ihrer Eigenschaft als R.-O.-Indicatoren durchuntersucht. Die Reaktionsweise kann, wie folgt, formuliert werden:



2. Ein anderer wichtiger Typ ist das Methylenblau. Reaktionsweise:



3. Indigosulfosäuren. Sie sind im Gegensatz zum einfachen Indigo wasserlöslich.

4. Diamine, vom Typus des Benzidins:  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ . Die Oxydation liefert zunächst eine intensiv gefärbte Verbindung, für welche man eine merichinoide Struktur annimmt, welche aber sehr labil ist und leicht sich sekundär weiter verwandelt. Infolge dieser Instabilität der oxydierten Form sind die Diamine für die zahlenmäßige Ermittlung des Potentials nicht sehr geeignet. Sie sind aber dadurch bemerkenswert, daß ihr Umschlag in einem sehr positiven Potentialbereich erfolgt, für den keine anderen Indicatoren zur Verfügung stehen.

# Elektrolytische Leitfähigkeit.

Von

Professor DR. A. THIEL-Marburg.

Mit 15 Abbildungen.

## I. Grundlagen.

Legt man an die Enden eines Metalldrahtes die Pole einer Stromquelle, etwa eines galvanischen Elements, so fließt durch den Draht ein elektrischer Strom. Die Stromstärke ist für dasselbe Stück Draht nur abhängig von der Größe der elektromotorischen Kraft oder Spannung, die an den Enden des Drahtes liegt, vorausgesetzt, daß der Draht konstante Temperatur behält. Da die gesamte verbrauchte elektrische Energie in diesem Falle in Wärme umgewandelt wird, da muß also entweder mit kleinen Spannungen und schwachen Strömen gearbeitet oder die entwickelte Wärme (Joulewärme) sogleich durch geeignete Vorrichtungen abgeleitet werden. Bei Temperaturkonstanz besteht für denselben metallischen Leiter Proportionalität zwischen Spannung und Stromstärke. Nennen wir die elektromotorische Kraft  $E$ , die Stromstärke  $I$  und den Proportionalitätsfaktor  $G$ , so ist

$$I = G \cdot E.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $G$  ist abhängig von der Form des metallischen Leiters und dem Material, aus dem dieser besteht, und heißt sein (elektrischer) Leitwert. Das Reziproke davon nennt man den (elektrischen) Widerstand des Leiters, so daß also, wenn  $R$  den Widerstand darstellen soll, die Beziehung gilt:

$$I = \frac{E}{R} \text{ (OHMSches Gesetz).}$$

Werden für zwei der drei Größen: Spannung, Stromstärke und Widerstand Einheiten festgesetzt, so ist damit auch die dritte definiert. Als Einheit der Stromstärke dient das Ampere, d. h. die Stärke desjenigen Stroms, der in 96500 Sekunden<sup>1</sup> ein Grammäquivalent (Val) irgendeines Stoffes abscheiden oder zersetzen kann<sup>2</sup>; die Einheit des Widerstandes ist das Ohm, der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,300 cm Länge und 1 mm<sup>2</sup> Querschnitt bei 0°, und damit ist auch die Einheit der Spannung, das Volt, bestimmt; denn

$$\text{Volt} = \text{Ampere} \times \text{Ohm}.$$

Während bei metallischer Leitung die elektrische Energie quantitativ in Wärme umgesetzt wird, der Leiter selbst dagegen keinerlei Veränderungen erfährt (abgesehen von solchen, die etwa sekundär als Folgen der Erhitzung auftreten), die Elektrizität sich also frei — in Form von Elektronen — im Leiter bewegt, trägt die Erscheinung der elektrolytischen Leitung einen davon grundlegend verschiedenen Charakter. Auch hier tritt zwar JOULESche Strom-

<sup>1</sup> Das Atomgewicht des Silbers ist 107,880; durch eine Ampere-Sekunde (= 1 Coulomb) werden 1,11800 mg Silber abgeschieden. Die Zahl 96 500 für die elektrische Äquivalentladung (in Coulombs) ist ein abgerundeter Mittelwert aus den Ergebnissen verschiedener Bestimmungsmethoden. Als Symbol dafür ist F (FARADAY) gebräuchlich.

<sup>2</sup> Das heißt, wenn der ganze Strom nur zu diesem Zwecke verbraucht wird.

wärme auf, aber außerdem findet immer eine Bewegung stofflicher Bestandteile und vielfach, worauf der Name hinweist, chemische Zerlegung des Leiters statt (Elektrolyte = Leiter zweiter Klasse im Gegensatze zu den Metallen als Leitern erster Klasse). Die Elektrizität bewegt sich nämlich nicht frei in den elektrolytisch leitenden Körpern, sondern an wägbare Massen gebunden, so daß Elektrizitätsleitung ohne Transport von Masse ausgeschlossen ist. Im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation (ARRHENIUS 1887) sind es die freien Ionen, die, mit elektrischen Ladungen behaftet, unter dem Einflusse der elektrostatischen Anziehung bzw. Abstoßung der Elektroden (Eintrittsflächen des Stromes) wandern und so den Transport der Elektrizität besorgen. Die Ionen, die sich auch sonst wie selbständige Molekelarten verhalten, sind — nach der älteren Theorie der Elektrolyte — in ihrer Wanderung voneinander durchaus unabhängig; jeder Ionenart kommt die Fähigkeit zu, unter dem Einflusse eines bestimmten Spannungsgefälles sich mit einer bestimmten, für sie charakteristischen Geschwindigkeit zu bewegen (KOHLRAUSCH). Da mithin Ionen von größerer Wanderungsgeschwindigkeit *ceteris paribus* in derselben Zeit mehr elektrische Ladungen transportieren können als solche von geringerer Beweglichkeit, so wird unter vergleichbaren Verhältnissen der Leitwert eines elektrolytischen Leiters (hier kommen im wesentlichen nur wäßrige Lösungen der wichtigsten „Elektrolyte“, der Säuren, Basen und Salze, in Betracht) ein Maß für die Beweglichkeiten seiner Ionen abgeben, wobei noch zu beachten ist, daß ein Elektrolyt niemals — auch nicht in Lösungen von sehr großer Verdünnung — vollkommen, sondern immer nur bis zu einem bestimmten Bruchteile oder Grade gespalten (ionisiert) ist. Nur der gespaltene Anteil aber für die elektrolytische Leitung in Frage. Der Leitwert von Lösungen desselben Stoffes ist in demselben Lösungsmittel bei konstanter Temperatur und unter sonst gleichen Bedingungen der Konzentration der Ionen direkt proportional. Konzentriertere Lösungen leiten im allgemeinen besser als verdünntere. Da aber mit der Verdünnung auch der Spaltungsgrad eines Elektrolyten nach dem Massenwirkungsgesetze steigt, so nimmt der Leitwert nicht in dem gleichen Maße ab wie die Konzentration, sondern langsamer: die verdünnteren Lösungen leiten relativ besser. Bei hohen Konzentrationen kann weitere Konzentrierung sogar wieder eine Abnahme des Leitwertes bewirken, so daß dann (unter identischen Bedingungen) Lösungen von maximalem Leitwert vorhanden sind. So ist z. B. etwa 30%ige Schwefelsäure die bestleitende; konzentriertere und verdünntere leiten schlechter.

Da der Leitwert irgendeines Körpers, also z. B. auch einer Elektrolytlösung, von seiner Form abhängt, so ist zur Vergleichung der Widerstandsverhältnisse bei Leitern beliebiger Form der Begriff der (spezifischen) Leitfähigkeit (des spezifischen Leitvermögens) eingeführt worden. Man versteht darunter den Leitwert eines Würfels von 1 cm Kantenlänge, der aus dem fraglichen Material besteht und zwei gegenüberliegende Flächen als gedachte Elektroden enthält. Wenn nun ein Körper von dem überall gleichmäßigen Querschnitte  $f$  und der Länge  $l$  den elektrischen Widerstand  $R$  Ohm besitzt, so würde, da der Widerstand eines Leiters (erster wie zweiter Klasse) seiner Länge direkt, seinem Querschnitte aber umgekehrt proportional ist, der Widerstand eines Zentimeterwürfels aus demselben Material  $= R \cdot f \cdot \frac{1}{l}$  sein, und sein Leitwert, d. h. eben die (spezifische) Leitfähigkeit des untersuchten Körpers, das Reziproke davon, also

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{f} \cdot l = \frac{1}{\rho}$$

<sup>1</sup>  $\rho$  heißt der „spezifische elektrische Widerstand“.

Da nun der Querschnitt (wie jede Fläche) in Quadratzentimetern, die Länge aber in Zentimetern gemessen wird, so lautet der Ausdruck für  $\kappa$  vollständig:

$$\kappa = \frac{1}{R \text{ Ohm}} \cdot \frac{1}{f \text{ cm}^2} \cdot l \text{ cm} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{f} \cdot \frac{1}{\text{Ohm} \cdot \text{cm}} = \frac{1}{\rho} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Die Dimension der (spezifischen) Leitfähigkeit ist also  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Als Einheit der (spezifischen) Leitfähigkeit gilt diejenige eines Körpers, von dem ein Zentimeterwürfel 1 Ohm Widerstand besitzt.

Wie oben erwähnt, nimmt mit fortschreitender Verdünnung von Elektrolytlösungen die Ionenspaltung zu. Da nun die Ionen allein den Transport der Elektrizität besorgen, so müßte der Leitwert einer solchen Lösung mit fortschreitender Verdünnung wachsen, falls man unter vergleichbaren Bedingungen nicht nur 1 ccm (wie bei der Messung des spezifischen Leitvermögens), sondern die ganze Lösung dem Stromdurchgange aussetzt.

Denkt man sich z. B. einen Trog (Abb. 1) von beliebiger Breite und Höhe, aber genau 1 cm Tiefe ( $AE = BF = CG = DH = 1 \text{ cm}$ ), dessen Begrenzungsflächen  $ABCD$  und  $EFGH$  aus Metall bestehen und die Elektroden bilden, die übrigen Flächen aus Nichtleitern (Glas, Hartgummi usw.), so kann man den darin gemessenen oder gemessen gedachten Leitwert der ganzen Lösung bei verschiedenen Verdünnungen direkt in Beziehung zu ihrer spezifischen Leitfähigkeit setzen. Der Gesamtleitwert muß ja zu der spezifischen Leitfähigkeit, d. h. dem Leitwerte eines Zentimeterwürfels (rechts unten in der Abb. 1 angedeutet), in demselben Verhältnisse stehen, wie die Querschnitte der leitenden Systeme, da die Längen (hier die Abstände der Elektrodenflächen) gleich sind. Das Verhältnis der Querschnitte ist aber auch das der Volumina, in Kubikzentimetern ausgedrückt. Beträgt das Volumen der Lösung  $v$  ccm, so ist mithin ihr Gesamtleitwert das  $v$ -Fache der spezifischen Leitfähigkeit, also  $= v \cdot \kappa$ .

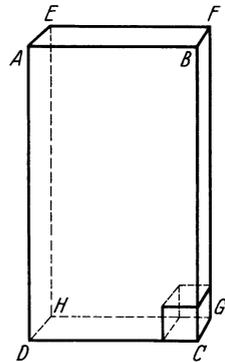


Abb. 1. Spezifische und Äquivalentleitfähigkeit.

Bestimmt man auf diese Weise den Gesamtleitwert eines Grammäquivalents irgendeines Elektrolyten bei wechselnder Verdünnung, und bezeichnet  $\varphi$  das Volumen der Lösung in Kubikzentimetern, so nennt man den Gesamtleitwert  $\varphi \cdot \kappa$  in diesem Falle das Äquivalentleitvermögen oder die Äquivalentleitfähigkeit des betreffenden Elektrolyten bei der vorliegenden Verdünnung. Seine Konzentration wird mit  $\eta$  bezeichnet und in Millinormalitäten ( $1/1000$ -Äquivalentnormalitäten oder Val im Kubikzentimeter) ausgedrückt, so daß  $\varphi = \frac{1}{\eta}$ .

$$\text{Also } \Lambda \text{ (Äquivalentleitvermögen)} = \kappa \cdot \varphi = \frac{\kappa}{\eta}.$$

Das Verhältnis von Äquivalentgewicht und Molekulargewicht spielt elektrochemisch dieselbe Rolle, wie in der Chemie überhaupt, da die Ionen durch Abgabe oder Aufnahme von „Valenzelektronen“ durch elektrisch neutrale Atome, Atomgruppen oder Molekeln und zwar in einer der Wertigkeit dieser Atome usw. entsprechenden Anzahl, entstehen. Elektrochemisch ist das Grammäquivalent definiert als diejenige Menge eines Stoffes, die bei vollkommener Ionisation 96500 Coulombs Elektrizität (positive oder negative, wenn es sich nur um eine einzelne Ionenart handelt; dasselbe Quantum an positiver und negativer, wenn der ganze Elektrolyt berücksichtigt wird) als Ionenladung trägt und mithin auch bei der Elektrolyse transportiert (FARADAY).

Die Äquivalentleitfähigkeit steigt bei allen Elektrolyten mit der Verdünnung und erreicht bei unendlicher Verdünnung einen Maximalwert,  $\Lambda_\infty$ , der sich

aus zwei Summanden, der Beweglichkeit des Kations ( $l_{K\infty}$ ) und der des Anions ( $l_{A\infty}$ ), zusammensetzt, so daß

$$\Lambda_{\infty} = l_{K\infty} + l_{A\infty} \text{ (KOHLEAUSCH).}$$

Wenn nun das Äquivalentleitvermögen bei endlicher Verdünnung unterhalb jenes Maximalwertes liegt, so kann man für genügend verdünnte Lösungen als Grund dafür einfach die Unvollständigkeit der Ionenspaltung ansehen. Bezeichnet  $\alpha$  den gespaltenen Bruchteil des Elektrolyten (den Spaltungsgrad), so ist  $\Lambda$ , das Äquivalentleitvermögen bei endlicher Verdünnung, gleich  $\alpha \cdot \Lambda_{\infty}$  und  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ .

Auch  $\Lambda$  kann man in zwei Summanden,  $l_K$  und  $l_A$ , zerlegen, von denen der erstere den auf das Kation, der letztere den auf das Anion entfallenden Anteil von  $\Lambda$  darstellt, so daß ferner — aber nur für genügend verdünnte Lösungen — gilt:  $l_K = l_{K\infty} \cdot \alpha$ ;  $l_A = l_{A\infty} \cdot \alpha$ .

Beispiel für die Berechnung des Spaltungsgrades ( $\alpha$ ) aus dem Äquivalentleitvermögen: Versuchstemperatur 18°. Eine 5%ige Lösung von Kaliumchlorid (Volumgewicht 1,0308) hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $0,0690 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Da sie im Liter  $5 \cdot 10,308 = 51,540 \text{ g}$  Salz enthält, so ist sie  $\frac{51,540}{74,56} = 0,6912$  äquivalentnormal.

$$\eta \text{ ist also gleich } 0,0006912 \frac{\text{Gramm-Äquivalente}}{\text{ccm}}.$$

$$\varphi = \frac{1}{0,0006912} \frac{\text{ccm}}{\text{Gramm-Äquivalente}}.$$

$$\Lambda \text{ also } = \eta \cdot \varphi = \frac{0,0690}{0,0006912} = 99,8.$$

$$\Lambda_{\infty} = l_{K\infty} + l_{A\infty} = 65,3 + 65,9 = 131,2.$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,761 = 76,1\%.$$

### Die neuere Theorie der Elektrolyte.

Im Hinblick auf das Versagen des Massenwirkungsgesetzes bei den Lösungen starker Elektrolyte, auf mangelnde Übereinstimmung zwischen den aus osmotischen Daten, Leitfähigkeitsbestimmungen und Gleichgewichtsmessungen hergeleiteten Dissoziationsgraden und endlich auf die Ergebnisse optischer Untersuchungen ist in den letzten Jahrzehnten eine neue Theorie der Elektrolyte entstanden, welche die früher auf unvollkommene Ionenspaltung der starken Elektrolyte zurückgeführten Erscheinungen durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen erklärt (SUTHERLAND, HERTZ, BJERRUM, GHOSH, DEBYE und HÜCKEL). Eine theoretische Herleitung der genannten Effekte ist jedoch nur für das Gebiet sehr verdünnter Lösungen möglich gewesen, und da man für einigermassen konzentrierte Lösungen Bindungen zwischen den Ionen im Sinne der älteren Anschauung wahrscheinlich machen konnte (NERNST), so ist es nicht angängig, die alte Theorie über Bord zu werfen, zumal da sie sowieso für mittelstarke Elektrolyte teilweise und für schwache ganz in Geltung bleiben muß. Auf dem Gebiete der Leitfähigkeit kommt man zudem praktisch mit den alten Vorstellungen vollkommen aus. Die neuere Theorie hat hauptsächlich für das Gebiet der Gleichgewichtslehre und der Lehre von den elektromotorischen Kräften Bedeutung gewonnen, wo an die Stelle des Begriffes der Ionenkonzentration derjenige der Ionenaktivität getreten ist.

## II. Prinzip der Meßmethode.

Während bei metallischen Leitern die Messung der Leitfähigkeit sich sehr einfach gestaltet, da man ja nur gemäß dem OHMSchen Gesetze die Stärke des unter einer gemessenen Spannung durch den Leiter gehenden Stromes zu bestimmen braucht, erfordert die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit ein anderes Verfahren, weil für Elektrolyte in der Regel das OHMSche Gesetz nicht gilt. Hier bilden sich ja an den Elektroden als Produkte der Elektrolyse Stoffe, die zur Entstehung einer der elektrolysierenden Spannung entgegengerichteten elektromotorischen Kraft, der elektromotorischen Kraft der Polarisation, Veranlassung geben.

Das gebräuchliche Verfahren der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit beruht nun auf der Ausschaltung der Polarisation durch die Anwendung eines Wechselstromes genügend hoher Frequenz. Unter diesen Umständen werden die durch den einen Stromstoß hervorgerufenen Zersetzungen durch den nächsten, entgegengesetzt gerichteten sofort wieder rückgängig gemacht, oder die Polarisation wirkt auf den einen Stromstoß um ebensoviel hemmend, wie auf den nächsten befördernd; im Mittel ist sie mithin wirkungslos. Zudem hat man es in der Hand, durch Wahl entsprechend großer Elektrodenflächen die Polarisation an sich schon einzuschränken. Es wird auch nicht bestimmt, welche Stromstärke einer bestimmten Spannung entspricht, sondern es wird der Widerstand des Elektrolyten mit einem Widerstande bekannter Größe verglichen. Dazu dient die WHEATSTONESche Brücke (die natürlich auch zur Messung des Widerstandes metallischer Leiter gebraucht werden kann).

In der Abb. 2 sei  $E$  der Elektrolyt, dessen Widerstand bestimmt werden soll,  $W$  der (metallische) Vergleichswiderstand,  $S$  die Stromquelle für Wechselstrom,  $AC$  ( $a$ ) und  $BC$  ( $b$ ) zwei weitere Widerstände, am einfachsten Teile eines der ganzen Länge nach völlig gleichmäßigen Drahtes, der zwischen  $A$  und  $B$  ausgespannt ist; dann verhalten sich die Widerstände von  $a$  und  $b$  einfach wie die Längen der Drahtstücke  $AC$  und  $BC$ .  $T$  ist ein Telephon, das als Nullinstrument für Wechselstrom dient. Auf dem Drahte  $AB$  läßt sich ein Schleifkontakt, in der Abbildung bei  $C$  angedeutet, verschieben. Nach den Gesetzen der Stromverzweigung besteht dann zwischen  $A$  und  $B$  kein Spannungsunterschied, schweigt mithin das Telephon, wenn sich  $E:W$  wie  $b:a$  verhält. Verschiebt man also den Schleifkontakt auf  $AB$  so lange, bis das Telephon stromlos, bzw. das in ihm erzeugte Geräusch ein Minimum ist, so ist der Widerstand von  $E = W \cdot \frac{b}{a}$  und bei bekanntem  $W$  und bekannter Länge von  $a$  und  $b$  oder bekanntem Längenverhältnis bestimmt.

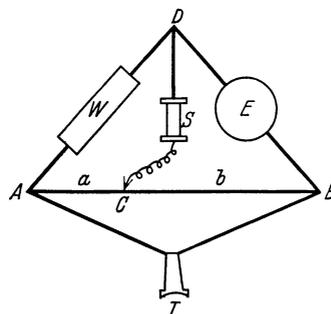


Abb. 2. Messung der Leitfähigkeit. Schaltungsschema.

## III. Die Meßtechnik und ihre neuere Entwicklung.

### 1. Klassische Methode: Messung mit Induktorium und Telephon.

Anstelle eines geraden Drahtes benutzt man, um Platz zu sparen, zur Herstellung der WHEATSTONESchen Brückenkombination gewöhnlich eine Walzenbrücke nach KOHLRAUSCH. Sie besteht aus einer Hartgummiwalze, auf welche ein einige Meter langer Draht, am besten aus Platiniridium oder aus V 2 A-Stahl,

in 10 Windungen aufgewickelt ist. Aus dem Drahte bewegt sich der Schleifkontakt oder rollt an seiner Stelle ein Rädchen, das sich gleichzeitig vor einer Teilung verschiebt. Rädchen und Achse sind zweckmäßig sorgfältig blank platinert<sup>1</sup>. Zur Ablesung der Walzenstellung dient ferner eine am Umfange der Walze angebrachte Teilung, welche Hundertstel einer Umdrehung abzulesen, Tausendstel zu schätzen gestattet, so daß noch Zehntausendstel der ganzen Drahtlänge geschätzt werden können. Es empfiehlt sich, jede Brückenwalze vor dem Gebrauch kalibrieren zu lassen oder selbst zu kalibrieren<sup>2</sup>, damit etwaige Ungenauigkeiten ausgeschaltet werden können. Die Walze ist vor Staub gut zu schützen, Rädchen und Achse öfters mit weichem Lederlappen zu putzen, wenn Störungen<sup>3</sup> vermieden werden sollen.

Als Vergleichswiderstand dient ein Stöpselrheostat, für genaue Messungen ein Präzisionsstöpselrheostat (ist auch geeicht erhältlich). Rheostaten mit einem Gesamtwiderstande von 1—5000 Ohm dürften für die Zwecke der Praxis stets genügen. Die einzelnen Widerstände sind nach dem Prinzip der Gewichtssätze angeordnet (also 1, 2, 2, 5, 10 usw. Ohm). Die Einschaltung der einzelnen Widerstände erfolgt durch Herausnehmen der entsprechenden Stöpsel; die übrigen Stöpsel müssen unter mäßigem Drucke sicher eingedreht werden. Auch der Rheostat ist vor Staub zu schützen. Die Widerstände dürfen nicht mit mehr als  $\frac{0,3}{\sqrt{W}}$  Ampere belastet werden, wenn  $W$  den Widerstand der betreffenden Widerstandsrolle in Ohm bedeutet.

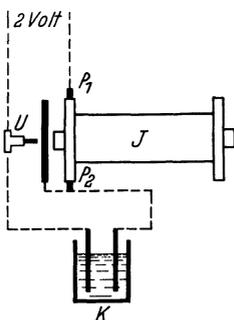


Abb. 3. Induktorium.

Die gebräuchliche Stromquelle für den Wechselstrom ist ein kleines Induktorium. Im Interesse der Güte und Konstanz des Tonminimums im Telephon wählt man ein Induktorium, das nur schwache Sekundärströme und einen recht hohen Ton gibt (Mückentoninduktorium); zum Betriebe solcher Induktorien genügt ein Akkumulator. Den Öffnungsfunken am Unterbrecher, der bei längerem Gebrauche den Kontakt verdirbt, kann man wesentlich abschwächen, indem man einen elektrolytischen Kondensator zum Unterbrecher parallel schaltet (Abb. 3).  $P_1$  und  $P_2$  sind die Enden der Primärspule des Induktoriums  $J$ ,  $U$  ist der Unterbrecher,  $K$  der Kondensator, am besten zwei Aluminiumbleche in einer verdünnten Lösung von Alkalisulfat oder in einer Seifenlösung; es genügen aber bei 2 Volt Betriebsspannung auch vollauf Platinbleche in gewöhnlichem Leitungswasser.

Zu empfehlen ist der Ersatz des am Induktorium selbst befindlichen federnden Unterbrechers durch ein besonders, an das Induktorium geschaltetes elektromagnetisches Unterbrechergerät, einen „Summer“. Zur Erzeugung von Wechselstrom kann statt eines Induktoriums mit Unterbrecher auch ein „Differential-

<sup>1</sup> Vermutlich würde Verchromung noch praktischer sein, da elektrolytische Chromüberzüge wegen ihrer Härte nur geringem Verschleiß unterworfen sind. Versuche mit verchromten Teilen in meinem Institut haben ein günstiges Ergebnis geliefert.

<sup>2</sup> Näheres darüber siehe bei KOHLRAUSCH u. HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte, S. 45, Leipzig 1898 und OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 5. Aufl. S. 512, Leipzig 1931.

<sup>3</sup> Die Ausführungsformen, bei denen die Brückenwalze selbst um eine Achse gedreht wird, zeigen manchmal variable Übergangswiderstände zwischen Achse und Stromzuführungen (Schleiffedern usw.). Diese Fehlerquelle wird bei der Konstruktion der Firma Ludwig Karl Herrmann-Leipzig C 1 durch die Verwendung von Quecksilberkontakten vermieden. Bei Apparaten mit feststehender Walze (und lediglich beweglichem Schleifkontakt) können Übergangswiderstände natürlich nur an diesem und an der Zuleitung zu ihm auftreten.

summer“ nach M. PLEISSNER dienen (Hersteller: Janke und Kunkel in Köln).

Das Telephon ist ein BELLSches Hörtelephon. Es soll vornehmlich auf die hohen Töne des Induktoriums reagieren, für die auch das menschliche Ohr am empfindlichsten ist. Das Telephon wird fest mit gutem Schluß an das eine Ohr angedrückt, während das andere Ohr am besten mit einem Antiphon (einem hohlen Glaskügelchen) verstopft wird. Die Wahrnehmung des Tonminimums wird alsdann durch das Geräusch des arbeitenden Induktoriums und sonstige Geräusche kaum gestört. Das Unterbrechergeräusch kann noch gedämpft werden, indem man das Induktorium auf zwei Stücke Gummischlauch oder eine dicke Filzplatte stellt. Das Telephon muß mindestens ein Meter vom arbeitenden Induktorium entfernt sein, damit Störungen ausgeschlossen sind.

Den großen Vorzug, beide Hände frei zu lassen und dafür beide Ohren in Anspruch zu nehmen (so daß sich also das Verstopfen des einen Ohres erübrigt), besitzen Doppelkopffernhörer, die mit einem Bügel am Kopfe befestigt werden.

Ein Widerstand der Telephonspulen von 10—20 Ohm hat sich als günstig bewährt.

Da manche Telephone unsymmetrisch sind, d. h. eine Verschiebung der Minimumstelle auf dem Brückendrahte ergeben, wenn der Anschluß der Telephon-zuleitungen an die Brückenenden umgewechselt wird, ist eine Prüfung auf diese Eigentümlichkeit bei jedem neuen Telephon erforderlich. Ist man genötigt, ein unsymmetrisches Telephon zu verwenden, so muß man bei jeder Messung zwei Ablesungen mit Anschlußwechsel vornehmen und daraus einen Mittelwert bilden. Zum Anschlußwechsel wird man zweckmäßig einen Stromwender benutzen, um nicht jedesmal Klemmen lösen oder Kontaktstüpsel ziehen zu müssen.

Die Wirkung der Polarisierung sinkt mit steigender Frequenz des Wechselstromes und mit abnehmender Stromdichte an den Elektroden. Bei gegebener Frequenz und gegebener Spannung des Wechselstromes wird mithin eine Störung durch Polarisierung, die sich durch Unschärfe (Verwaschenheit) des Tonminimums zu erkennen gibt, dadurch verringert werden können, daß man die Stromdichte genügend klein macht. Es darf also der Gesamtwiderstand um so kleiner sein, je stärker bei gleichem Leitungsquerschnitt die Oberflächenentwicklung der Elektroden ist. Als Material der Elektroden kommt für allseitige Verwendbarkeit nur Platin in Betracht. Wenn jede Elektrode  $n$  qcm leitende Oberfläche besitzt, so werden gute Minima bei Widerständen von mehr als 2500  $n$  Ohm erhalten, falls die Elektroden blanke, glatte Platinbleche sind. Das wirksamste Mittel zur Vergrößerung der leitenden Oberfläche ist das Platinieren, am besten mit der LUMMER-KURLBAUMSchen Lösung<sup>1</sup>. Derart gut platinierter Elektroden geben gute Minima bei Widerständen oberhalb von 75  $n$  Ohm. Zum Platinieren benutzt man eine Stromquelle von 4 Volt (2 Akkumulatoren hintereinander) und regelt den Strom durch einen Vorschaltwiderstand so, daß nur schwache Gasentwicklung an den Elektroden auftritt. Durch einen Stromwender (Wippe) wird der Strom während der ersten Minuten alle 10 Sekunden kommutiert, späterhin etwa alle halben Minuten. Im ganzen dauert erstmaliges Platinieren blanker Elektroden etwa 15 Minuten; Nachplatinieren schon gebrauchter Elektroden erfordert meist nur wenige Minuten. Nach beendeter Platinierung werden die beiden Elektroden abgespült und dann, mit Hilfe ihrer Zuleitungen metallisch verbunden, als Kathode in verdünnte Schwefelsäure gebracht, während ein Platindraht als Anode dient, worauf mit 4 Volt einige

<sup>1</sup> 3 g käufliches Platinchlorid und 0,2—0,3 g Bleiacetat in 100 g Wasser gelöst.

Minuten elektrolysiert wird. Von der noch anhaftenden Platinierungsflüssigkeit bleibt hierbei nur Salzsäure übrig; die Elektroden lassen sich dann durch längeres Einstellen in fließendes Wasser, endlich durch öftere Behandlung mit lauwarmem, gutem destilliertem Wasser leicht reinigen. Es ist noch zu beachten, daß die Elektroden vor dem Platinieren von Fettspuren und sonstigen Verunreinigungen zu befreien sind, was am besten durch viertelstündiges Eintauchen in eine warme Mischung von konzentrierter Schwefelsäure mit (festem) Kaliumbichromat geschieht. Horizontal angebrachte Elektroden müssen in geneigter Lage platinieren werden, damit sich unter der oberen Elektrode keine Gasblasen ansammeln. Es empfiehlt sich, Elektroden, die längere Zeit unbenutzt an der Luft gelegen haben, vor erneutem Gebrauche frisch zu platinieren.

Außer der Polarisation an den Elektroden des elektrischen Troges wirkt Unsymmetrie der Brückenkombination in bezug auf Selbstinduktion und (elektrostatische) Kapazität ungünstig auf die Schärfe des Minimums ein. Aus diesem Grunde muß man möglichst selbstinduktionsfrei gewickelte Widerstandssätze verwenden.

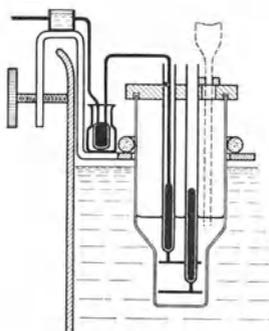


Abb. 4.  
Leitfähigkeitsgefäß nach  
OSTWALD im Thermostaten.

Aus allen Störungsgründen ergibt sich die praktisch erprobte Regel, daß man sich unter den Bedingungen der Laboratoriumspraxis auf die Messung von Widerständen zwischen 50 Ohm und einigen 1000 Ohm beschränken soll.

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist in hohem Grade von der Temperatur abhängig; sie steigt um rund 2% für 1° Temperaturerhöhung. Will man also die von der Ungenauigkeit der Temperaturkonstanz herrührenden Messungsfehler kleiner als 0,1% machen, so darf die Temperatur nur um weniger als 0,05° schwanken. Einhaltung möglichst konstanter Temperatur ist schon deswegen angebracht, weil anderenfalls die aus sonstigen Fehlerquellen herrührende

Ungenauigkeit der Methode, die auch bei sorgfältigem Arbeiten und bei mittleren Widerständen einige Zehntelprozente beträgt, unnötigerweise vergrößert werden kann. Hat man nur eine einzige Messung vorzunehmen, so genügt als Wärmebad, in das der Elektrolyt gebracht wird, ein größeres Gefäß mit Wasser. Für eine größere Reihe von Messungen ist die Anwendung eines Thermostaten, z. B. in der OSTWALDschen Form mit Toluolregulator, unerlässlich. Durch längere Beobachtung ist zu prüfen, ob der Regulator sicher funktioniert, und wie groß die Temperaturschwankungen sind. Das benutzte Thermometer ist mit einem Normalthermometer zu vergleichen. Energische Durchrührung des Thermostatenwassers (mechanisches Rührwerk) ist anzuraten. Selbstverständlich muß man sich davon überzeugen, daß der Elektrolyt die Temperatur des Thermostaten angenommen hat; Bewegung des Elektrolyten (bei Verwendung von Tauchelektroden — s. weiter unten — am einfachsten mehrfaches Umrühren mit der Elektrode) befördert den Temperaturengleich wesentlich. Temperaturengleichgewicht läßt sich annehmen, wenn zwei Messungen, die im Abstände von einigen Minuten vorgenommen werden, gleiche Ergebnisse liefern. Um Fehler, die sich aus der Erwärmung des Elektrolyten infolge des Stromdurchganges ergeben, zu vermeiden, sollte man das Induktorium nicht unnötig lange arbeiten lassen, also nur zum Zwecke der Messung selbst einschalten; man legt daher in den Primärstromkreis zweckmäßig einen Stromschlüssel. Bei Benutzung von Tauchelektroden stellt man das den Elektrolyten enthaltende Gefäß einfach in den Thermostaten hinein, wobei man es nötigenfalls beschweren oder auf einer beschwerten

Unterlage befestigen kann. Bei der in Abb. 4 dargestellten Art der Einhängung eines Leitfähigkeitsgefäßes in den Thermostaten wird das Gefäß durch einen Gummiring auf dem Halter montiert; der letztere trägt auch noch Quecksilbernapfchen, in welche die starken kupfernen Zuleitungsdrähte zu den Elektroden eintauchen (in der Abbildung ist nur ein solcher Draht gezeichnet); es wird auf diese Weise vermieden, daß die Elektrodenstellung durch etwaige Zerrungen an den Zuleitungsdrähten sich ändert. Den Kontakt zwischen den Zuleitungsdrähten und den in die Glasröhren eingeschmolzenen Elektrodenstielen vermittelt ebenfalls Quecksilber. Die kupfernen Zuleitungsdrähte sind an beiden Enden sorgfältig zu amalgamieren (durch Eintauchen in eine mit Salpetersäure versetzte Mercuronitratlösung und Anreiben mit etwas Quecksilber). Als Versuchstemperatur ist eine der gebräuchlichen Normaltemperaturen: 20° C oder 25° C (OSTWALD) zu wählen, da die für etwaige quantitative Berechnungen erforderlichen Daten in der

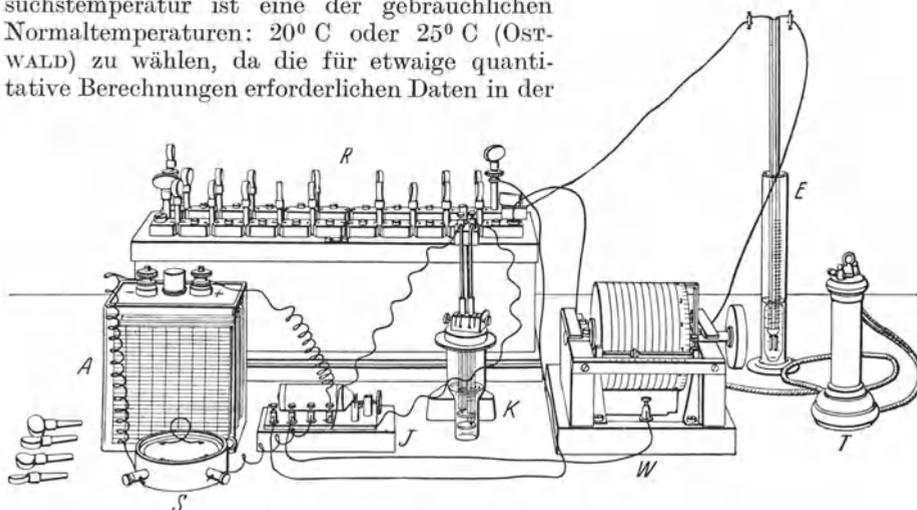


Abb. 5. Anordnung der Apparate zur Leitfähigkeitsmessung.

Regel auf eine von diesen beiden Temperaturen bezogen sind<sup>1</sup>. Die Temperatur von 25° hat den Vorzug, daß sie sich auch im Sommer, von Ausnahmefällen abgesehen, bequem erhalten läßt.

Form und Zusammenstellung der gebräuchlichsten Apparate zur Leitfähigkeitsmessung (nach dem Schaltungsschema der Abb. 2, S. 237) ist aus der Abb. 5 zu ersehen. *R* ist der Rheostat, *E* eine von dem Elektrolyten umgebene Tauchelektrode, *W* die Brückenwalze, *T* das Telefon, *I* das Induktorium, *K* ein als Kondensator zum Unterbrecher parallel geschaltetes Leitfähigkeitsgefäß von der in Abb. 4 wiedergegebenen Art, *A* der zum Betriebe des Induktoriums dienende Akkumulator (bzw. 2—3 Trockenelemente), *S* ein Stromschlüssel. Die Verbindungen von *R* und *E* untereinander und mit den Enden der Walze<sup>2</sup> müssen aus möglichst kurzen, nicht zu dünnen Kupferdrähten (1 mm Durchmesser) hergestellt sein. Der Thermostat ist der besseren Übersicht halber weggelassen worden.

Zur Ausführung der Messung schaltet man in *R* einen Widerstand ein, der dem erwarteten Widerstande von *E* ungefähr entspricht, setzt das Induktorium in Gang und dreht, das Telefon ans Ohr gedrückt, so lange an der Brückenwalze, bis man ein Tonminimum erkennen kann, zu dessen beiden Seiten der

<sup>1</sup> Manche Daten sind noch auf die früher übliche Normaltemperatur von 18° (KOHLE-RAUSCH) bezogen.

<sup>2</sup> Man legt *E* an den Walzenanfang bei Null (rechts), *R* an das Walzenende bei Zehn (links).

Ton wieder anschwillt. Man variiert nun zweckmäßig in  $R$  den Widerstand so, daß im Tonminimum der Schleifkontakt in der Nähe der Walzenmitte steht, weil alsdann die unvermeidlichen Einstellungsfehler den kleinsten Betrag haben.

Zur sicheren Erkennung des Minimums gehört eine gewisse Übung. Manchmal gelingt es besser, zu beiden Seiten des Minimums auf Stellen gleicher Tonstärke einzustellen und das Mittel aus beiden Ablesungen zu nehmen. Mehrfache Wiederholung der Einstellung muß in jedem Falle zeigen, wie groß die Genauigkeit der Einstellung ist. Schlechte Minima werden sich in der überwiegenden Mehrzahl der in der Praxis vorkommenden Fälle durch Erneuerung der Platinierung der Elektroden verbessern lassen.

Ist das Tonminimum festgelegt, dann verhält sich bei der vorstehend angegebenen Schaltung der Widerstand des Elektrolyten zum Vergleichswiderstande wie das Meßdrahtstück zwischen Walzenanfang und Laufrädchen zu dem zwischen Rädchen und Walzenende, oder, wenn  $x$  das erstere Stück, in Tausendstel der ganzen Drahtlänge gemessen, bedeutet, wie  $x$  zu  $1000 - x$ .

$$\text{Es ist also } E = W \cdot \frac{x}{1000 - x}.$$

Den Wert des Bruches  $\frac{x}{1000 - x}$  kann man einfach der folgenden Tabelle entnehmen<sup>1</sup>.

Tabelle zur Berechnung des Verhältnisses  $\frac{x}{1000 - x}$  für einen in Tausendstel geteilten Draht.

$\frac{x}{1000 - x}$  für  $x = 1$  bis  $x = 999$ .

$x$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0,0000	0,0010	0,0020	0,0030	0,0040	0,0050	0,0060	0,0071	0,0081	0,0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0,1111	0,1124	0,1136	0,1148	0,1161	0,1173	0,1186	0,1198	0,1211	0,1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	0,2500	0,2516	0,2531	0,2547	0,2563	0,2579	0,2595	0,2610	0,2626	0,2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316

<sup>1</sup> Eine Tafel der zugehörigen Logarithmen, die manchem erwünscht sein wird, ist in KÜSTER-THIEL (Logarithmische Rechentafeln für Chemiker usw., 35.—40. Aufl. Berlin u. Leipzig 1929) enthalten.

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	0,3333	0,3351	0,3369	0,3387	0,3405	0,3423	0,3441	0,3459	0,3477	0,3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265
30	0,4286	0,4306	0,4327	0,4347	0,4368	0,4389	0,4409	0,4430	0,4451	0,4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	0,6667	0,6695	0,6722	0,6750	0,6779	0,6807	0,6835	0,6863	0,6892	0,6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	0,9608	0,9646	0,9685	0,9724	0,9763	0,9802	0,9841	0,9881	0,9920	0,9960
50	1,000	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,024	1,028	1,033	1,037
51	1,041	1,045	1,049	1,053	1,058	1,062	1,066	1,070	1,075	1,079
52	1,083	1,088	1,092	1,096	1,101	1,105	1,110	1,114	1,119	1,123
53	1,128	1,132	1,137	1,141	1,146	1,151	1,155	1,160	1,165	1,169
54	1,174	1,179	1,183	1,188	1,193	1,198	1,203	1,208	1,212	1,217
55	1,222	1,227	1,232	1,237	1,242	1,247	1,252	1,257	1,262	1,268
56	1,273	1,278	1,283	1,288	1,294	1,299	1,304	1,309	1,315	1,320
57	1,326	1,331	1,336	1,342	1,347	1,353	1,358	1,364	1,370	1,375
58	1,381	1,387	1,392	1,398	1,404	1,410	1,415	1,421	1,427	1,433
59	1,439	1,445	1,451	1,457	1,463	1,469	1,475	1,481	1,488	1,494
60	1,500	1,506	1,513	1,519	1,525	1,532	1,538	1,545	1,551	1,558
61	1,564	1,571	1,577	1,584	1,591	1,597	1,604	1,611	1,618	1,625
62	1,632	1,639	1,646	1,653	1,660	1,667	1,674	1,681	1,688	1,695
63	1,703	1,710	1,717	1,725	1,732	1,740	1,747	1,755	1,762	1,770
64	1,778	1,786	1,793	1,801	1,809	1,817	1,825	1,833	1,841	1,849
65	1,857	1,865	1,874	1,882	1,890	1,899	1,907	1,915	1,924	1,933
66	1,941	1,950	1,959	1,967	1,976	1,985	1,994	2,003	2,012	2,021
67	2,030	2,040	2,049	2,058	2,067	2,077	2,086	2,096	2,106	2,115
68	2,125	2,135	2,145	2,155	2,165	2,175	2,185	2,195	2,205	2,215
69	2,226	2,236	2,247	2,257	2,268	2,279	2,289	2,300	2,311	2,322
70	2,333	2,344	2,356	2,367	2,378	2,390	2,401	2,413	2,425	2,436
71	2,448	2,460	2,472	2,484	2,497	2,509	2,521	2,534	2,546	2,559
72	2,571	2,584	2,597	2,610	2,623	2,636	2,650	2,663	2,676	2,690
73	2,704	2,717	2,731	2,745	2,759	2,774	2,788	2,802	2,817	2,831
74	2,846	2,861	2,876	2,891	2,906	2,922	2,937	2,953	2,968	2,984
75	3,000	3,016	3,032	3,049	3,065	3,082	3,098	3,115	3,132	3,149
76	3,167	3,184	3,202	3,219	3,237	3,255	3,274	3,292	3,310	3,329
77	3,348	3,367	3,386	3,405	3,425	3,444	3,464	3,484	3,505	3,525
78	3,545	3,566	3,587	3,608	3,630	3,651	3,673	3,695	3,717	3,739
79	3,762	3,785	3,808	3,831	3,854	3,878	3,902	3,926	3,950	3,975
80	4,000	4,025	4,051	4,076	4,102	4,128	4,155	4,181	4,208	4,236
81	4,263	4,291	4,319	4,348	4,376	4,405	4,435	4,465	4,495	4,525
82	4,556	4,587	4,618	4,650	4,682	4,714	4,747	4,780	4,814	4,848
83	4,882	4,917	4,952	4,988	5,024	5,061	5,098	5,135	5,173	5,211
84	5,250	5,289	5,329	5,369	5,410	5,452	5,494	5,536	5,579	5,623

$x$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
85	5,667	5,711	5,757	5,803	5,849	5,897	5,944	5,993	6,042	6,092
86	6,143	6,194	6,246	6,299	6,353	6,407	6,463	6,519	6,576	6,634
87	6,692	6,752	6,813	6,874	6,937	7,000	7,065	7,130	7,197	7,264
88	7,333	7,403	7,475	7,547	7,621	7,696	7,772	7,850	7,929	8,009
89	8,091	8,174	8,259	8,346	8,434	8,524	8,615	8,709	8,804	8,901
90	9,000	9,101	9,204	9,309	9,417	9,526	9,638	9,753	9,870	9,989
91	10,11	10,23	10,36	10,49	10,63	10,77	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,66	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,08
93	13,29	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,81	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,62
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,00	110	124	142	166	199	249	332	499	999

An der Hand der vorstehenden Tabelle kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Meßgenauigkeit um so größer ist, je näher die Minimumstelle der Brückenmitte (500 Tausendstel) liegt. Denn es ändert sich bei einen Einstellfehler von 1 Tausendstel der Drahtlänge der Fehler des Resultats in folgender Weise:

Brückenstellung . . .	500	{ 400	300	200	100
		{ 600	700	800	900
Fehler absolut . . . .	0,004	{ 0,0028	0,0020	0,0016	0,0013
		{ 0,006	0,011	0,025	0,101
Fehler in Prozent . .	0,4	0,4	0,47	0,63	1,1

### 2. Verstärkung des Telefonstromes durch Röhrenverstärker.

Die Erkennung des Tonminimums mit Hilfe des Telefons ist nicht immer leicht. Zu beiden Seiten der Minimumstellung schwillt der Ton so allmählich an, daß man über die genaue Lage der Minimumstellung oft im Zweifel ist. Durch diesen Umstand ist der Genauigkeit der Messung eine ziemlich enge Grenze gesetzt, vor allem dann, wenn das Minimum durch die Wirkung von Kapazitäten und Selbstinduktionen verschiedenen Betrages in den Brückenweigen an sich verwaschen ist.

Eine Möglichkeit, die Schärfe der Minimumerkennung ganz wesentlich zu steigern, bietet nun die Verwendung eines Röhrenverstärkers. Dieser besteht im einfachsten Falle in einer Elektronenröhre, welcher der von den Enden der Meßbrücke abgenommene Wechselstrom zugeführt wird, und zwar so, daß der eine Zweig an das Gitter ( $G$ ), der andere an die Kathode ( $K$ ) der Röhre gelangt (s. die Abb. 6).

Die Wirkung des Röhrenverstärkers kommt folgendermaßen zustande. Die durch die einseitig geerdete Heizbatterie ( $HB$ ) zum Glühen gebrachte Kathode sendet Glühelctronen aus, die unter der Wirkung einer mittels der

<sup>1</sup> Die Abb. 6—10 sind dem Artikel „Elektrochemische Messungen“ von E. BAARS im Handbuche der Physik, Bd. 16, S. 600 u. 601 entnommen.

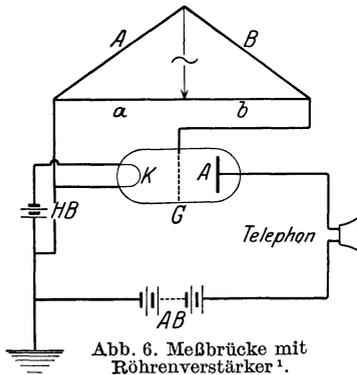


Abb. 6. Meßbrücke mit Röhrenverstärker<sup>1</sup>.

Anodenbatterie (AB) zwischen der Anode (A) und der Kathode erzeugten elektrischen Spannung (die durch den kürzeren Strich markierte Batterieelektrode ist immer die negative) sich von K nach A bewegen (Anodenstrom). Ihre Geschwindigkeit und damit die Stärke des im Anodenstromkreis fließenden Stromes hängt von dem Spannungsgefälle zwischen A und K ab. Das in den Weg der Elektronen eingeschaltete Gitter (G) lädt sich dabei auf eine bestimmte Spannungsdifferenz gegenüber der Kathode (K) auf. Stört man diese natürlichen Beziehungen, indem man dem Gitter willkürlich wechselnde Beladungen gegenüber der Kathode erteilt, so entstehen im Anodenstromkreis gleichzeitige Schwankungen

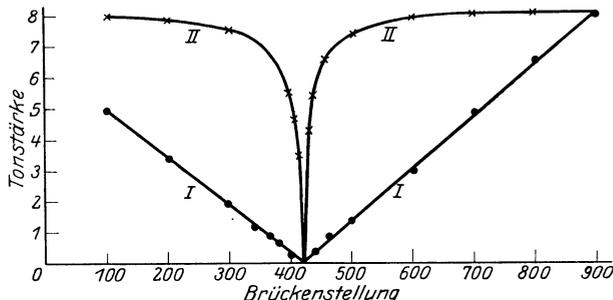


Abb. 7. Tonstärkekurven für unverstärkten (I) und verstärkten (II) Brückenstrom (nach R. LORENZ und H. KLAUER<sup>1</sup>).

der Stromstärke, und zwar können schon minimale Spannungsänderungen im Gitterstromkreise zu beträchtlichen Stromstärkeänderungen im Anodenstromkreise führen. Hierbei haben gerade kleine Änderungen des Gitterpotentials eine relativ große Wirkung, während mit zunehmendem Betrage der Gitterstörung die Wirkung auf den Anodenstrom relativ immer mehr nachläßt.

Diese Zusammenhänge sind für eine Verstärkung der Telefonströme unter gleichzeitiger Verbesserung des Minimums gerade besonders günstig.

Führt man also gemäß dem Schaltungsschema der Abb. 6 dem Gitterkreise den primären Telefonstrom zu (d. h. den Wechselstrom, der bei der klassischen Form der Meßmethode unmittelbar dem Telefon zugeleitet wird),

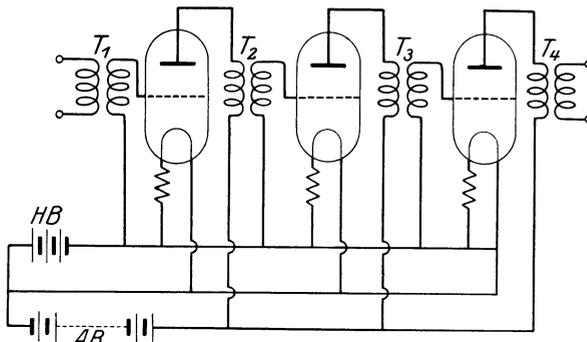


Abb. 8. Dreifach-Niederfrequenzverstärker (Kaskadenschaltung).

so entstehen im Anodenstromkreise synchrone Stromstärkeänderungen, die einen sekundären Wechselstrom von größerer Stärke darstellen. Wird in diesen sekundären Stromkreis nunmehr das Telefon gelegt (s. die Abb. 6), so ertönt dieses mit erhöhter Lautstärke, und die Tonverstärkung ist gerade unmittelbar am Minimum (beiderseits) relativ am größten. Auf diese Weise kommt eine außerordentliche Verschärfung des Minimums zustande, wie das die Abb. 7 erkennen läßt.

Anstatt den verstärkten Brückenstrom unmittelbar ins Telefon zu senden, kann man die Verstärkung nochmals oder sogar noch mehrfach wiederholen, indem man von einer „induktiven Koppelung“ Gebrauch macht. Bei dieser wird die Erregung der Wechselströme durch die Wirkung von Induktionsspulen weitergegeben, wie das die Abb. 8 schematisch darstellt.

<sup>1</sup> R. LORENZ u. H. KLAUER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1924, 136, 125.

Der primäre Wechselstrom fließt durch die linke der bei  $T_1$  gezeichneten Spulen und erregt einen sekundären Wechselstrom in der ihr gegenüberstehenden Spule (rechte Spule bei  $T_1$ ). Dieser wird dem Gitter der ersten Röhre zugeführt und erzeugt verstärkten Wechselstrom in deren Anodenstromkreise. Dieser wieder bewirkt im Spulensystem  $T_2$  induktiv einen Gitterstrom in der zweiten Röhre, und so fort, bis aus der letzten Röhre (hier der dritten) ein sehr starker Anodenstrom austritt, der entweder direkt oder, wie in der Abb. 8, induktiv (im System  $T_4$ ) auf das Telephon zur Wirkung kommt. Diese in mehreren Stufen wirkende Schaltung heißt „Kaskadenschaltung“.

### 3. Erzeugung des Wechselstromes durch Elektronenröhren (Röhrengenerator).

Die Sendemethoden der Radiotechnik lassen sich auch für die Leitfähigkeitsmessung nutzbar machen und bieten hier den besonderen Vorteil, rein sinusförmigen Wechselstrom zu liefern, dessen Frequenz zudem in weiten Grenzen variiert werden kann.

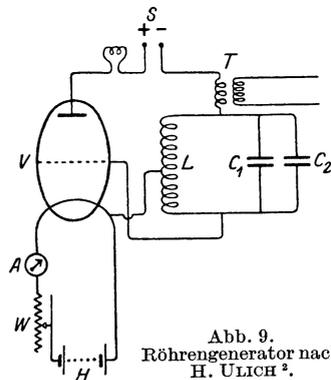


Abb. 9.  
Röhrengenerator nach  
H. ULLICH<sup>2</sup>.

Es existieren zahlreiche Schaltvorschriften, die im wesentlichen auf den gleichen Effekt hinauslaufen<sup>1</sup>. Dieser besteht darin, daß in dem Anodenstromkreise einer Elektronenröhre durch Einschaltung eines „Schwingungskreises“, enthaltend variable Selbstinduktion und variable Kapazität, ein periodisches An- und Abschwellen des Gleichstroms hervorgerufen wird. Dieses liefert dann durch Induktion in einem gesonderten Leitungssystem Wechselstrom, welcher der Brückenordnung zugeführt wird.

Die Wirkungsweise der Versuchsanordnung möge an Hand der Abb. 9 erläutert werden.

Der Heizstrom der Elektronenröhre  $V$  (es wird keine eigentliche „Senderöhre“ der Radiotechnik, sondern eine gewöhnliche „Verstärkeröhre“ benutzt) wird von der Heizbatterie  $H$  (4 Akkumulatoren hintereinander) geliefert und mit Widerstand  $W$  und Amperemeter  $A$  geregelt. Der Anodenstrom fließt aus der Stromquelle  $S$  (Lichtleitung; Gleichstrom von 220 Volt) einerseits über einen Vorschaltwiderstand (Glühbirne) zur Anode, andererseits über den Schwingungskreis ( $T$ ,  $L$ ,  $C_1$  und  $C_2$ ) zur Glühkathode. Der Transformator  $T$  dient zur induktiven Erzeugung von Wechselstrom in dem rechts angedeuteten Leitersystem. Die Elemente des eigentlichen Schwingungssystems sind die Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  sowie die Selbstinduktion  $L$ , von der die Leitung zur Kathode abzweigt. Beim Anlegen der Anodenspannung entsteht in ihm ein Stromstoß, der unter Schwingungen abklingt. Die Schwingung wird dadurch aufrechterhalten, daß zwischen  $L$  und  $C_1$  eine Leitung zum Gitter abgezweigt und daher an diesem eine periodische Spannungsschwankung erzeugt wird. Diese bedingt dann wieder gleichfrequente Schwankungen der Stromstärke im Anodenstromkreise, und so bilden sich im Schwingungskreise stehende Schwingungen aus, die im Transformator  $T$  induktiv auf ein Leitersystem übertragen werden und in diesem Wechselstrom erzeugen, der dann der WHEATSTONESCHEN Brücke zugeführt wird.

Durch Veränderung der Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  (bei konstanter Selbst-

<sup>1</sup> Literatur in OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 5. Aufl. S. 643 f. — Siehe ferner E. BAARS: Handbuch der Physik, Bd. 16, S. 597 f.

<sup>2</sup> H. ULLICH: Zeitschr. physik. Chem. 1925, 115, 379.

induktion und Kapazität von  $L$ , läßt sich die Frequenz der Schwingungen zwischen einigen 100 und etwa 4000 einstellen<sup>1</sup>.

Mit Hilfe der vorstehend skizzierten Schaltung lassen sich Widerstände im Bereiche zwischen einigen 100 Ohm und etwa 100 000 Ohm mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstelprozenten messen.

Zur vollen Ausnutzung dieser Meßgenauigkeit ist die Verwendung einer Präzisionsmeßbrücke erforderlich, an der sich (bei 1 m Gesamtlänge) noch Zehntelmillimeter ablesen lassen<sup>2</sup>. Außerdem ist die Verbesserung der Minimumschärfe durch Anbringung eines Röhrenverstärkers vor dem Telephon empfehlenswert<sup>3</sup>.

Leider sind — wenigstens in Deutschland — gegenwärtig noch keine wohlfeilen gebrauchsfertigen, keinerlei besondere Kenntnisse auf dem Gebiete der Radiotechnik erfordernden Meßanordnungen im Handel erhältlich. Man ist also auf Zusammenstellung der Apparatur nach den Literaturangaben und einiges Probieren angewiesen.

#### 4. Ersatz der akustischen (Telephon-) Nullmethode durch ein optisches (visuelles) Verfahren; Gleichrichter-methode.

In manchen Fällen<sup>4</sup> ist es wünschenswert, die Einstellung auf Stromlosigkeit mit Hilfe des Telephons durch ein vom Gehör unabhängiges Verfahren zu ersetzen. Zu diesem Zwecke kann man den Telephonstrom (Wechselstrom) in einen intermittierenden Gleichstrom verwandeln und diesen dann mit Hilfe irgendeines genügend empfindlichen Strommessers beobachten.

Die ursprünglich hierzu verwandten Krystalldetektoren der Radiotechnik, deren Gleichrichterwirkung auf ihrem unipolaren Leitvermögen beruht, haben sich wegen ihrer Inkonstanz nicht bewährt.

Praktisch brauchbar ist die verhältnismäßig recht einfache thermoelektrische Methode. Sie beruht auf der Umwandlung der Energie des Wechselstromes in Joulewärme und deren Messung mit Hilfe eines Thermo-elementes. Das geschieht am zweckmäßigsten in der Anordnung des Thermokreuzes, das von einem Paar geeigneter Metalldrähte (der eine gewöhnlich aus Eisen, der andere aus Konstantan bestehend, gebildet wird, die sich kreuzen und an der Berührungsstelle zusammengeschweißt sind. Läßt man nun durch einen der Eisenschenkel und einen der Konstantanschenkel den Wechselstrom eintreten, so erhitzt sich dieses Drahtpaarstück und mit ihm die Schweißstelle, und es fließt von dieser durch die beiden freien Schenkel bei deren Schließung zum Stromkreise ein Thermogleichstrom, der mit Hilfe eines in den Schließungsbogen gelegten Galvanometers od. dgl. beobachtet und gemessen werden kann. Der Stromlosigkeit im Wechselstromkreise entspricht auch Stromlosigkeit im Gleichstromkreise.

<sup>1</sup> Einzelheiten über Art und Behandlung der Schaltungsteile müssen im Original eingesehen werden, wo auch mancherlei praktische Winke zu finden sind.

<sup>2</sup> Zur Vermeidung von Selbstinduktion in der Brücke benutzt man nicht eine Brückenwalze, sondern eine gerade Brücke. Kapazitätsfreie Brücken (außer dem Draht und dem Schiebekontakt keine Metallteile enthaltend) mit Noniusablesung liefert die Firma F. und M. Lautenschläger-München.

<sup>3</sup> Diese Verbesserung ist in Kombination mit dem von E. JUSTI angegebenen Röhrengenerator (Der Funker 1927, 6, 166) erprobt worden. Die Meßgenauigkeit beträgt dann etwa 0,01% (nach Versuchen von H. LOGEMANN in meinem Institut. THEIL).

<sup>4</sup> Handelt es sich nur um den Ersatz der subjektiven Hörmethode durch ein etwa zur Demonstration geeignetes objektives Verfahren, so kann man das Telephon durch einen Lautsprecher ersetzen.

Will man die Anordnung nicht nur zur Feststellung des Stromminimums, sondern auch zur Messung der Stromstärken beiderseits der „Nullstelle“ benutzen, so sind gewisse Besonderheiten zu beachten<sup>1</sup>.

Erzeugt man den Wechselstrom mit Hilfe einer elektromagnetischen Maschine (Motorgenerator), so läßt sich der Wechselstrom im Telephonkreise durch einen mit der Maschine gekuppelten und daher mit der Frequenz des Wechselstromes arbeitenden Stromwender in Gleichstrom verwandeln (Synchrongleichrichter). Das Verfahren ist gut<sup>2</sup>, aber eben an die erwähnte Voraussetzung geknüpft.

Die vollkommenste Gleichrichtermethode beruht auf der Verwendung von Elektronenröhren zur Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom. Das Prinzip der Versuchsanordnung ist aus der Abb. 10 zu ersehen<sup>3</sup>.

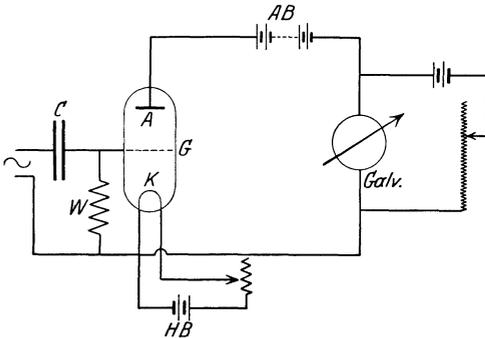


Abb. 10. Gleichrichterschaltung.

Der gleichzurichtende Wechselstrom wird bei  $\sim$  zugeführt und tritt einerseits unmittelbar an die Kathode  $K$ , andererseits über einen Blockkondensator ( $C$ ) an das Gitter ( $G$ ) einer stark evakuierten, mit besonders gut isolierten Elektroden versehenen Elektronenröhre (Verstärkerröhre). Das Gitter erhält mittels des zwischen Gitter und Kathode (parallel zur Röhre) gelegten großen Widerstandes  $W$  eine

kleine „Vorspannung“. Der am Galvanometer ablesbare ursprüngliche Anodenstrom wird durch einen entgegengesetzt gerichteten Hilfsstrom kompensiert (Nebenschlußstromkreis zum Galvanometer mit Hilfsbatterie und variablem Widerstand), so daß das Galvanometer in seine Ruhelage gebracht wird. Die ankommenden Wechselspannungen erzeugen nun im Anodenstromkreise Zusatzströme (Gleichstromstöße, aus den von der Röhre durchgelassenen, mit dem Anodenstrom gleichsinnigen Phasen des Wechselstromes stammend), und das Galvanometer schlägt wieder aus. An der Nullstelle der Wechselstrombrücke unterbleibt dieser Ausschlag.

Die hier verwendete Röhrenschtaltung dient auch als Empfangsschtaltung für ankommende Wellen in der Radiotechnik (Audionschtaltung).

Der zugeführte Wechselstrom kann natürlich zunächst erst noch verstärkt werden, was die Empfindlichkeit der Apparatur erhöht.

Meßgeräte, die nach dem Gleichrichterprinzip arbeiten, werden in vollkommener Ausführung bereits in den Handel gebracht („Triodometer“ nach EHRHARDT von F. Kurt Retsch-Düsseldorf<sup>4</sup>; Apparat nach PLÜCKER-KEILHOLZ von Emil Schmidt-Remscheid).

## 5. Messungen unter unmittelbarer Verwendung von Gleichstrom.

Wenn auch oben (S. 237) ausgeführt worden ist, daß die in Leitern zweiter Klasse auftretenden Polarisationserscheinungen die Verwendung von Wechselstrom zur Messung des Leitvermögens notwendig machen, so ist doch die

<sup>1</sup> Näheres bei G. JANDER u. O. PFUNDT: Die visuelle Leitfähigkeitstitration. Stuttgart 1929.

<sup>2</sup> G. JANDER u. O. PFUNDT: Die visuelle Leitfähigkeitstitration, S. 59. Stuttgart 1929.

<sup>3</sup> Siehe OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl. S. 650. — E. BAARS: Handbuch der Physik, Bd. 16, S. 601.

<sup>4</sup> Siehe V. EHRHARDT: Chem. Fabr. 1929, 2, 456.

Benutzung von Gleichstrom nicht ausgeschlossen, allerdings nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zur Ausschaltung der Polarisierung oder unter solchen Versuchsbedingungen, unter denen die vorhandene Polarisierung praktisch keine Fehler verursachen kann.

Letzteres ist z. B. dann erfüllt, wenn man sehr große elektrolytische Widerstände mit Gleichstrom von hoher Spannung und von entsprechend geringer Stärke mißt. In diesem Falle spielt die *EK* der Polarisierung keine große Rolle und kann praktisch ganz außer Betracht bleiben, wenn man Vergleichsmessungen an Elektrolyten gleicher Art ausführt, bei denen die Polarisierung ungefähr gleiche Beträge annimmt.

Verzichtet man auf absolute Meßergebnisse und eicht man die Apparatur durch vergleichende Messungen mit geeigneten flüssigen Elektrolyten, so kann man bequem zu handhabende Apparaturen konstruieren, bei denen auch mit niedriger Betriebsspannung gearbeitet werden kann. Als Kennzeichen der Widerstandsgleichheit in den Meßzweigen der Brücke kann dann eine einfache optische Vorrichtung dienen, wie z. B. das Aufleuchten zweier gleicher Glühlampen, welche die beiden anderen Brückenarme bilden und dann gleiche Helligkeit zeigen, wenn die Widerstände in den Meßzweigen gleich sind. Nach diesem Prinzip ist das „Konduktometer mit optischer Ablesung“ nach ŠANDERA gebaut (Hersteller Janke und Kunkel in Köln), das zur Messung des mit dem Aschegehalte parallel gehenden Elektrolytgehaltes in Zuckerlösungen dient.

#### IV. Leitfähigkeitsgefäße, ihre Auswahl und Eichung. Auswertung der Messungen.

Wie oben (S. 239) bereits erwähnt wurde, ist man zur Erzielung guter Tonminima (für die optische Festlegung der Nullstelle gilt das gleiche), auf die Innehaltung von Widerständen innerhalb gewisser Grenzen angewiesen.

Nun ist der Widerstand eines flüssigen Elektrolyten außer von seiner (spezifischen) Leitfähigkeit noch abhängig von der Größe und dem Abstände der Elektroden, zwischen denen er sich befindet, außerdem auch von der Form des Leitfähigkeitsgefäßes. Wären beide Elektroden je  $1\text{ cm}^2$  groß und befänden sie sich in einem Abstände von  $1\text{ cm}$ , so würde, falls alle Stromlinien nur innerhalb des Elektrodenzwischenraumes von  $1\text{ cm}^2$  Querschnitt verliefen, der gemessene Leitwert gleich der (spezifischen) Leitfähigkeit sein. Die gemachten Voraussetzungen treffen jedoch in der Regel nicht zu; insbesondere verlaufen, auch wenn man zwei Elektroden von je genau  $1\text{ cm}^2$  in genau  $1\text{ cm}$  Abstand in einen Elektrolyten einsetzt, auch Stromlinien außerhalb des Elektrodenzwischenraumes, zum Teil auch von den Rückseiten der Elektroden ausgehend, so daß der beobachtete Leitwert größer ist als die (spezifische) Leitfähigkeit. Ferner wäre die Innehaltung der Normalgröße und Normaldistanz der Elektroden eine sehr lästige Bedingung, die sogar in vielen Fällen eine genaue Messung unmöglich machen würde, weil die gemessenen Widerstände bei guten Leitern von zu niedriger, bei schlechten von zu hoher Größenordnung sein würden. Man benutzt daher je nach der (spezifischen) Leitfähigkeit des zu untersuchenden Elektrolyten Elektroden von größerer oder kleinerer Oberfläche, kleinerem oder größerem Abstände, um Widerstände von angemessener, mittlerer Größe zu bekommen. Und nun aber aus dem gemessenen Widerstande die (spezifische) Leitfähigkeit berechnen zu können, müßte man Oberfläche und Entfernung der Elektroden genau kennen und außerdem die Stromlinienverteilung in ganzen Elektrolyten auswerten können. Das ist aber in der Regel unmöglich. Man muß daher die „Kapazität“ des Elektroden systems auf anderem Wege bestimmen. Unter Widerstandskapazität eines Elektrodengefäßes versteht

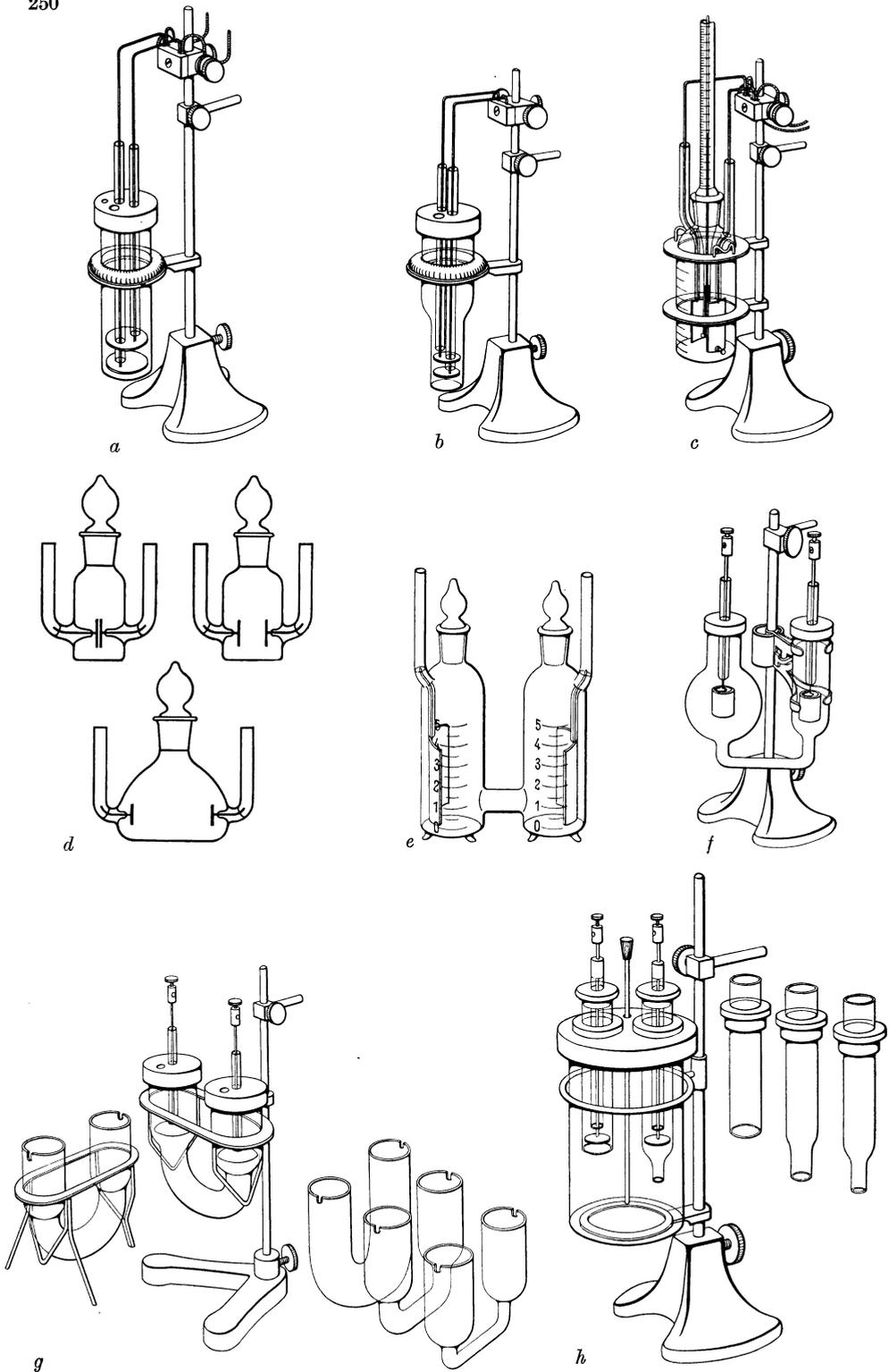


Abb. 11. Leitfähigkeitsgefäße.

man den Widerstand, den ein Elektrolyt von der (spezifischen) Leitfähigkeit Eins in diesem Gefäße zeigen würde. Die Widerstandskapazität sinkt also mit zunehmendem Querschnitte des zwischen den Elektroden befindlichen Elektrolyten, steigt dagegen mit der Elektrodenentfernung. Der Widerstand eines Elektrolyten in irgendeinem Leitfähigkeitsgefäße ist mithin proportional der Widerstandskapazität des Gefäßes; andererseits ist er der (spezifischen) Leitfähigkeit des Elektrolyten umgekehrt proportional, so daß die Beziehung gilt:

$$R = \frac{C}{\kappa},$$

wenn  $R$  den Widerstand,  $C$  die Widerstandskapazität des Gefäßes,  $\kappa$  die (spezifische) Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutet. Um  $\kappa$  aus der Gleichung  $\kappa = \frac{C}{R}$  zu berechnen, braucht man also außer dem gemessenen Widerstande  $R$  noch  $C$ , die Widerstandskapazität des Gefäßes. Zu ihrer Ermittlung mißt man einfach den Widerstand, den ein Elektrolyt bekannten (spezifischen) Leitvermögens (Eichlösung) in dem fraglichen Leitfähigkeitsgefäße ergibt. Dann ist ja  $C = R \cdot \kappa$  bekannt.

Eine Auswahl von Leitfähigkeitsgefäßen üblicher Formen<sup>1</sup> ist in Abb. 11 bis 13 dargestellt.

Die in Abb. 11 wiedergegebenen Formen  $a$  (nach ARRHENIUS),  $b$  (nach OSTWALD) und  $c$  (nach KOHLRAUSCH) sind zur Untersuchung von schlecht leitenden Flüssigkeiten, z. B. stark verdünnten wäßrigen Lösungen, bestimmt: die relativ großen Elektroden sind in geringem Abstände voneinander fixiert. Die Abbildungen zeigen gleichzeitig auch die Befestigung der Gefäße am Halter und die Art der Zuleitung. Die drei mit  $d$  bezeichneten Formen (nach HENRY) unterscheiden sich untereinander durch die Entfernung der gleich großen Elektroden. Die Auswahl der einen oder der anderen Form erfolgt nach dem Leitvermögen der Versuchsflüssigkeit. Die Gefäße  $e$  und  $f$  dienen zu Messungen an besser leitenden Flüssigkeiten, deren Widerstand durch die Einschaltung eines engeren Rohrstückes zwischen die Gefäßteile, in denen sich die Elektroden befinden, vergrößert wird. Variiert man Länge oder Querschnitt dieses Zwischenstückes, so kann man die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes in weiten Grenzen verändern. Die Durchführung dieses Prinzips ist aus der Teilfigur  $g$  zu ersehen. Auch durch Umgebung der Elektroden (die im übrigen in ein gemeinsames Gefäß eintauchen) mit Röhren, die verschieden weite Öffnungen besitzen, kann man gleichartige Wirkungen hervorbringen, wie unter  $h$  dargestellt ist. Endlich läßt sich eine weitgehende Veränderung der Widerstandskapazität auch in der Weise erzielen, daß man den Abstand der Elektroden voneinander verändert. So lassen sich bei dem in Abb. 12 wiedergegebenen Modell der Elektroden sowohl nach der Seite wie auch nach der Höhe verschieben und in jeder Stellung fixieren, während beim Modell der Abb. 13 die Länge der Flüssigkeitssäule nur durch die (meßbare) Höhenverschiebung beider Elektroden geregelt wird.

Für viele Zwecke sind sog. Tauchelektroden sehr bequem, die man einfach in die zu untersuchenden Lösungen eintaucht. Die drei hauptsächlichsten Typen mit sehr großen Unterschieden der Kapazität, für alle in der Praxis vorkommenden Fälle genügend, sind in der Abb. 14 dargestellt.

Neben der vielseitigen Verwendbarkeit haben Tauchelektroden den Vorzug, daß man den zu untersuchenden Elektrolyten in ein beliebiges Gefäß einfüllen kann, wenn sich nur die Tauchelektrode in dieses einführen läßt. Verwendet man enge Gefäße, so kommt man auch mit relativ geringen Mengen des Elektrolyten

<sup>1</sup> Nach dem illustrierten Katalog der Firma Fritz Köhler-Leipzig S 3.

aus. Die für sehr schlechte Leiter bestimmte Form der Tauchelektrode (Abb. 14 *A*) enthält zwei in möglichst geringem Abstände voneinander fixierte, konzentrische Platinblechzylinder. Bei Elektroden mittleren Leitvermögens wird man die Form *B* (Abb. 14) anwenden, bei der zwei etwa 1 cm<sup>2</sup> große Bleche in etwa 1/2 cm Abstand befestigt sind. Zur Untersuchung gutleitender Elektrolyte dient endlich die Form *C* (Abb. 14); hier sind die Platinbleche in größerem Abstände voneinander auf eine Doppelcapillare (eine solche, mit Quecksilber gefüllt, dient bei allen drei Formen zur Stromzuleitung) aufgezogen. Die Kapazität kann weiter vergrößert werden, wenn das Umhüllungsrohr zwischen den Elektroden verengt wird. Bei Form *C* muß natürlich das Luftloch des Mantelrohres sich über dem Elektrolyten befinden, da sonst ein wesentlicher

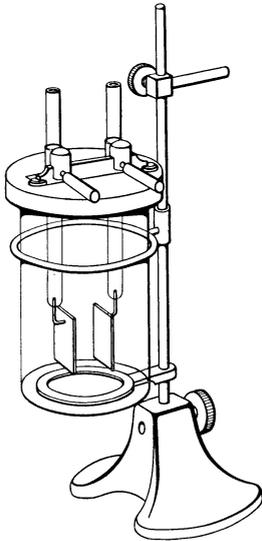


Abb. 12.  
Leitfähigkeitsgefäß.

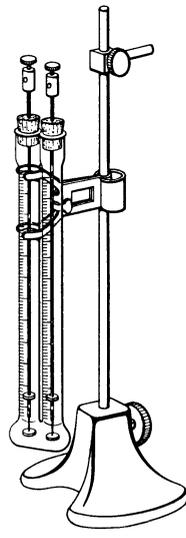


Abb. 13.  
Leitfähigkeitsgefäß.

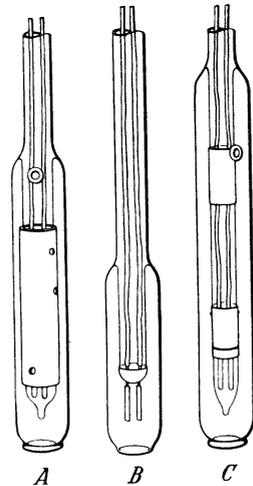


Abb. 14.  
Tauchelektroden.

Teil der Stromlinien außen um den Mantel herumgehen würde. In sehr einfacher Weise kann man sich eine Tauchelektrode für bestleitende Flüssigkeiten selbst anfertigen, indem man auf einem einseitig capillar ausgezogenen Glasrohr die eine Elektrode außen mit Platindraht fixiert, während die andere (ebenfalls ein zylindrisches Platinblech) im Innern des Rohres befestigt wird; durch Verlängern und Verengen der Capillare kann man die Kapazität außerordentlich erhöhen. Die Elektrode wird natürlich so eingetaucht, daß die Capillare nach unten kommt.

Eine besondere Form der Leitfähigkeitsgefäße ist in der Abb. 15 zu sehen. Es ist das eine Pipette, in die zu untersuchende Lösung eingesaugt wird. Sie enthält im Innern die Elektroden, die je nach dem zu erwartenden Leitvermögen der Flüssigkeit in einer angemessenen Kapazität bedingenden Weise angeordnet sind. Die Abb. 15 zeigt die „Leitfähigkeitspipette“ in einen Thermostaten eingesenkt. Hierbei ist ihr unteres Ende (was in der Abbildung nicht zur Darstellung kommt) natürlich durch eine Verschlusskappe od. dgl. (auch Hahnabschluß nach unten kommt in Frage) gegen die Thermostatenflüssigkeit abzudichten.

Zur Messung der Widerstandskapazität von Leitfähigkeitsgefäßen aller Art dienen Eichlösungen, d. h. Lösungen, die eine bekannte spezifische

Leitfähigkeit besitzen und sich leicht mit genügender Genauigkeit herstellen lassen.

Man benutzt hierzu am besten Lösungen von Kaliumchlorid, und zwar je nach der Größenordnung der Widerstandskapazität (zur Erzielung von Widerständen in den oben angegebenen Grenzen) Lösungen, die 1; 0,1; 0,02 oder 0,01 molar sind, also im Liter 74,59 g; 74,59/10 g; 74,59/50 g oder 74,59/100 g Kaliumchlorid enthalten<sup>1</sup>. Bei der Herstellung der Lösungen ist zu beachten, daß das Molekulargewicht 74,59 für den luftleeren Raum gilt und beim Abwägen des Salzes in Luft und mit Messinggewichten durch den Wert 74,555 zu ersetzen ist<sup>1</sup>.

Zur Bereitung der Lösungen ist bestes destilliertes Wasser zu benutzen, dessen Eigenleitfähigkeit bei Verwendung der beiden verdünntesten Eichlösungen bestimmt und von der gemessenen Leitfähigkeit abgezogen werden muß. Das im Handel erhältliche reinste Chlorkalium enthält häufig etwas Bromkalium. Es ist darum ratsam, das Salz durch Einleiten eines raschen Chlorstromes in seine siedendheiße, mit Salzsäure angesäuerte Lösung (Gefäße aus Jenaer Glas!) bromfrei zu machen (die Operation ist in 1—2 Stunden beendet). Nach dem Abdampfen und Trocknen wird das Salz in einer Porzellan- oder besser Platinschale gelinde geglüht (es darf keinesfalls schmelzen, sondern der Boden der Schale darf nur rötlich schimmern).

Die spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) von Chlorkaliumlösungen der oben angegebenen Konzentrationen ist bei den beige-schriebenen Temperaturen aus der folgenden Tabelle zu ersehen<sup>2</sup>. Es ist angenommen, daß die Lösungen bei 18° hergestellt sind.

Temperatur Grad	Molekularnormalität bei 18°			
	1	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$
0	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
10	0,08319	0,00933	0,001994	0,001020
18	0,09822	0,01119	0,002397	0,001225
25	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413

Wenn also z. B. gefunden wurde, daß eine normale Chlorkaliumlösung bei 25° in einem bestimmten Leitfähigkeitsgefäße einen Widerstand von 235,3 Ohm hat, so ist die Widerstandskapazität des Gefäßes nach der Beziehung

$$C = R \cdot \kappa$$

gleich  $235,3 \cdot 0,11180 = 26,31 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Nach der Atomgewichtstabelle, welche die Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie für das Jahr 1931 aufgestellt hat, ergibt sich das Molekulargewicht von Kaliumchlorid zu 74,56 (Vakuumwert). Die als Eichlösungen empfohlenen Lösungen sind demnach (bei 18°) nicht genau molekularnormal usw.

<sup>2</sup> Die Zahlenwerte sind aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Aufl.) übernommen.

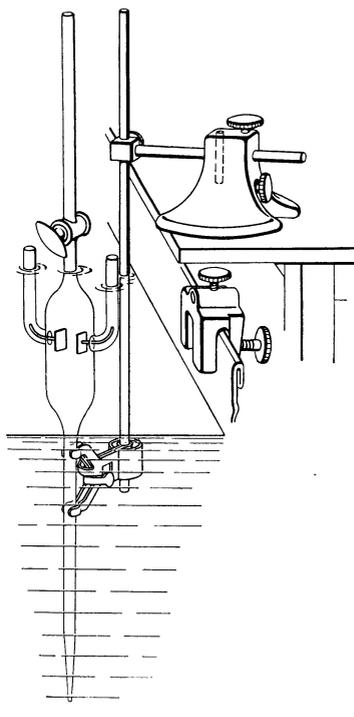


Abb. 15. Pipetten-Leitfähigkeitsgefäß im Thermostaten.

Ergibt nun der zu untersuchende Elektrolyt in demselben Gefäße bei 25° einen Widerstand von 464,5 Ohm, so ist seine spezifische Leitfähigkeit bei 25° nach der Gleichung

$$\kappa = \frac{C}{R}$$

gleich  $\frac{26,31}{464,5} = 0,05663 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Wurde dagegen z. B. eine Tauchelektrode mit n/100-Chlorkaliumlösung bei 18° geeicht und ergab dabei einen Widerstand von 74,80 Ohm, so ist zur Kapazitätsbestimmung die Eigenleitfähigkeit des Wassers zu berücksichtigen. Zeigt die Elektrode in dem benutzten Wasser z. B. einen Widerstand von 8944 Ohm, so ist die wahre Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösung  $= \frac{1}{74,80} - \frac{1}{8944}$ , und der wahre Widerstand  $= \frac{8944 \cdot 74,80}{8944 - 74,80} = 75,43 \text{ Ohm}$ .

Die Kapazität der Elektrode ist also  $75,43 \cdot 0,001225 = 0,09240 \text{ cm}^{-1}$ , und die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers ist  $\frac{0,09240}{8944} = 0,00001033$  oder  $= 1,033 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Die Bereitung von besonders reinem Wasser, sog. „Leitfähigkeitswasser“ ist wohl für die Zwecke der Praxis nicht unbedingt erforderlich. Näheres darüber ist in den S. 238, Anm. 2 zitierten Werken nachzulesen<sup>1</sup>. Die Verwendung von Gefäßen aus gewöhnlichem weichem Glase zur Aufnahme von Lösungen, deren Leitfähigkeit bestimmt werden soll, ist wegen der merklichen Löslichkeit des gewöhnlichen Glases unbedingt zu verwerfen. Dagegen ist Jenaer Geräteglas durchaus brauchbar, besonders wenn die Gefäße vor dem Gebrauche „ausgedämpft“ werden<sup>2</sup>.

Ist die Widerstandskapazität  $C$  eines Leitfähigkeitsgefäßes bestimmt worden, und ist  $R$  der Vergleichswiderstand in der Brücke,  $x$  die Stelle des Tonminimums auf dem Brückendrahte, dann ist die spezifische Leitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten

$$\kappa = \frac{C}{R \cdot \frac{x}{1000 - x}}$$

Ist z. B. die Walzenstellung im Tonminimum 562,3 (die Zehntel sind die geschätzten Bruchteile der Tausendstel der Drahtlänge), sind ferner im Rheostaten 432 Ohm gestöpselt, und ist die Widerstandskapazität des Gefäßes zu  $14,38 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt worden, so ist die spezifische Leitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten gleich

$$\frac{14,38}{432 \cdot \frac{562,3}{437,7}} = \frac{14,38}{432 \cdot 1,285} = 0,02590 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

## V. Anwendbarkeit der Methode.

Die Zwecke der Praxis, denen eine Leitfähigkeitsmessung dienen soll, können zweifacher Art sein. Einmal kann eine Flüssigkeit (es kommen wohl vorwiegend nur wäßrige Lösungen in Betracht) darauf geprüft werden, ob ihr spezifisches

<sup>1</sup> Destilliertes Wasser wird das erstmal unter Zusatz von Permanganat und Schwefelsäure und das Destillat hiervon nach Zusatz von Barythydrat destilliert. Das so gereinigte Wasser wird in einem Gefäße aus Jenaer Glas aufbewahrt, zu dem nur durch Natronkalk und Schwefelsäure (letztere in Bimssteinstückchen) gereinigte Luft zutreten kann.

<sup>2</sup> OSTWALD-LUTHER-DRUCKER: Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl. S. 613.

Leitvermögen eine bestimmte Größe hat oder sich wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen hält, woraus dann auf Grund der praktischen Erfahrung mit vorschriftsmäßig zusammengesetzten Flüssigkeiten der gleichen Art auf etwaige Veränderung oder Verfälschung geschlossen werden kann. Als Beispiel kann etwa Milch in Betracht kommen. Diese mehr qualitative Anwendung der Leitfähigkeitsmessung kann auch biologisch von Wert sein (Körperflüssigkeiten).

Ferner aber kann die Leitfähigkeitsmessung dazu benutzt werden, den Gehalt einer Flüssigkeit an einem bestimmten Elektrolyten oder in besonders günstigen Fällen an einem Elektrolytgemische bekannter Zusammensetzung, bzw. das Mischungsverhältnis bei bekannter Konzentration, zu berechnen.

Im zweiten Falle ist natürlich die Kenntnis der gegenseitigen Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Konzentration oder Leitfähigkeit und Mischungsverhältnis erforderlich. In vielen Fällen wird man die in Tabellenwerken<sup>1</sup> niedergelegten Daten benutzen können; in Spezialfällen kann es nötig werden, die Tabellen erst selbst zu konstruieren (falls der erzielte Zeitgewinn diese Mühe lohnt). Näheres über die rechnerische Verwertung von Messungsergebnissen ist im VII. Abschnitte zu finden.

Besonderer Erwähnung bedürfen noch einige Fälle, die in der Praxis vielfach vorkommen werden, nämlich die Gegenwart von Nichtelektrolyten oder von Kolloiden.

Der Einfluß von Nichtelektrolyten (Zucker, Harnstoff usw.) auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten ist abhängig von der Konzentration der ersteren. Mit steigender Konzentration des Nichtelektrolyten sinkt die Leitfähigkeit, und zwar besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen der hervorgerufenen Leitfähigkeitsverschlechterung und der bewirkten Steigerung der inneren Reibung der Lösung.

Der Einfluß von Nichtelektrolyten ist schon in ziemlich verdünnter Lösung recht merklich; so verringert z. B. 1% Rohrzucker bei 25° die Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{4}$  normalen Chlorkaliumlösung um 3%. Will man also aus der Leitfähigkeit einer nichtelektrolythaltigen Lösung Schlüsse auf ihren Gehalt an einem bestimmten Elektrolyten ziehen, so ist die Gegenwart des Nichtleiters zu berücksichtigen. Ist aber der Einfluß des letzteren genügend bekannt, so kann die Bestimmung gleichwohl recht genau ausfallen. Als lehrreiches Beispiel kann die Ermittlung des Aschengehaltes von Melasse dienen<sup>2</sup>.

Ähnlich den Nichtelektrolyten wirken auch Kolloide. Systematische Untersuchungen über die Größe ihres Einflusses liegen bisher nicht vor. An Agar-Agar-Gallerten ist beobachtet worden, daß etwa 2% des Zusatzes, welche genügen, um die Lösung vollkommen erstarren zu lassen, die Leitfähigkeit nur um einige Prozente verringern<sup>3</sup>.

Zwischen starren Gallerten und leichtflüssigen Kolloidlösungen scheint ein gewisser prinzipieller Unterschied im Leitvermögen zu bestehen. So fand DUMANSKI<sup>4</sup> an Gelatinelösungen, die Chlorkalium enthielten, daß eine rund 5%ige starre Gallerte um etwa 16—20% schlechter leitet als eine gleichkonzentrierte reine Elektrolytlösung, während bei flüssigen Gelatinelösungen mit schätzungsweise 1% Gelatine eine Abnahme der Leitfähigkeit überhaupt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH u. HOLBORN: Leitvermögen. Leipzig 1898. — LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin 1923.

<sup>2</sup> ARRHENIUS: Zeitschr. physikal. Chem. 1892, **9**, 509.

<sup>3</sup> NOYES u. BLANCHARD: Zeitschr. physikal. Chem. 1901, **36**, 6.

<sup>4</sup> A. DUMANSKI: Zeitschr. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1907, **2**, Suppl.-Heft 1, S. XVIII.

Für genügend verdünnte Kolloidlösungen ist demnach keine bedeutende Einwirkung zu erwarten. Immerhin ist bei Gegenwart von Kolloiden Vorsicht geboten, gegebenenfalls der Einfluß der in Betracht kommenden Stoffe experimentell zu ermitteln.

Auch durch das Vorhandensein gröberer Suspensionen dürfte die Leitfähigkeit beeinträchtigt werden, wobei die Teilchengröße, mit der die Verringerung des leitenden Querschnittes in Zusammenhang steht, voraussichtlich nicht gleichgültig ist. Es ist dabei noch ganz abgesehen von der Veränderung der wirksamen Konzentration des Elektrolyten durch die vielfach zu erwartende Adsorption an den suspendierten Teilchen.

Im Hinblick auf die angedeuteten Komplikationen ist große Vorsicht bei der rechnerischen Verwertung von Leitfähigkeitswerten in nichthomogenen Systemen und bei Gegenwart von Nichtelektrolyten oder Kolloiden anzuraten.

## VI. Leitfähigkeitstitation.

Setzt man zu der Lösung einer Säure nach und nach abgemessene Mengen einer starken Base und bestimmt jedesmal die Leitfähigkeit, so zeichnet sich der Neutralpunkt gegenüber den Mischungen mit überwiegender Säure oder Base in bestimmter Weise aus. Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit (Leitfähigkeiten als Ordinaten, zugefügte Mengen Base als Abscissen genommen) weist im Neutralpunkte eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Richtungsänderung auf, die bei starken Säuren mit dem Leitfähigkeitsminimum zusammenfällt, während das Leitfähigkeitsminimum bei mittelstarken Säuren schon vor vollkommener Neutralisation, bei wirklich schwachen Säuren in mäßiger Verdünnung aber überhaupt nicht wahrnehmbar auftritt. Analog verläuft die „Leitfähigkeitstitation“ von Basen mit einer starken Säure.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Säuretitation, wenn es sich um nicht allzu schwache, einbasische Säuren handelt. Bei mehrbasischen dürfen die höheren Stufen nicht zu schwach werden, wie denn überhaupt die Leitfähigkeitstitation bei sehr großer Schwäche des zu bestimmenden Stoffes durch die dann merkliche Hydrolyse erschwert oder gar unmöglich gemacht werden kann.

Es versteht sich wohl von selbst, daß jeder Leitfähigkeitswert erst dann als sicher anzusehen ist, wenn er bei nochmaligem Durchrühren der Flüssigkeit (zur vollständigen Vermischung muß mehrfach gerührt werden) konstant bleibt. Die Anwendung eines Thermostaten ist auch hier sehr am Platze.

Die Leitfähigkeitstitation kann wohl jede acidimetrische oder alkalimetrische Titration mit Indicator ersetzen, doch wird man sie, da sie mehr Zeit erfordert, in der Regel nur dann anwenden, wenn der Gebrauch von Indicatoren sich verbietet, also z. B. bei gefärbten, insbesondere dunkel gefärbten Lösungen. Hier kann sie wesentliche Dienste leisten. Aber auch in anderen Fällen wird sie wegen der außerordentlich scharfen Bestimmung des Neutralpunktes, die sie unter günstigen Bedingungen gestattet, als Präzisionsbestimmung von Vorteil sein können.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß sich auch Stoffe, die sich in reinem Wasser nur schwer lösen, nach der angegebenen Methode titrieren lassen, wenn man einen Teil, wenn nötig, sogar die Hauptmenge des Wassers durch ein anderes, geeignetes, mit Wasser vollkommen mischbares Lösungsmittel ersetzt. Es sind hierzu mit Erfolg Alkohol und Aceton verwendet worden (auch letzteres natürlich in ganz reinem Zustande, frisch destilliert). Die Einzelwerte der Leitfähigkeit fallen dann freilich sehr abweichend aus gegenüber rein

wäßrigen Lösungen; der Kurventypus erleidet aber keine grundsätzliche Änderung, und damit bleibt das Ergebnis der Titration das gleiche.

Die Leitfähigkeitstiteration hat sich in den letzten Jahren immer weitere Gebiete der praktischen Maßanalyse erobert. Sie verfügt über eine ausführliche Sonderliteratur<sup>1</sup>, so daß es an dieser Stelle genügt, auf die allgemeinen Grundlagen hinzuweisen.

## VII. Rechnerische Verwertung von Messungsergebnissen.

### 1. Bestimmung der Konzentration von Lösungen eines Elektrolyten aus der spezifischen Leitfähigkeit.

Sowohl mäßig konzentrierte als auch sehr verdünnte Lösungen von starken Elektrolyten in reinem Zustande lassen sich durch Messung der Leitfähigkeit analysieren. Es kommen vorwiegend binäre (für jedes Mol zwei Mole Ionen liefernde) Elektrolyte und besonders bei sehr verdünnten Lösungen nur Salze in Betracht.

Erforderlich ist die Kenntnis des Zusammenhanges von Konzentration und spezifischer Leitfähigkeit für den betreffenden Stoff, für sehr verdünnte Lösungen die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration kann in Tabellen oder graphisch (in Kurven) dargestellt werden. Aus der gemessenen Leitfähigkeit wird dann die Konzentration (z. B. in Prozenten) mit Hilfe des nächsthöheren und nächstniedrigeren Wertes durch rechnerische oder graphische Interpolation ermittelt. Die rechnerische Interpolation ist dann am Platze, wenn sich die Leitfähigkeit in dem fraglichen Konzentrationsgebiete nahezu linear ändert, anderenfalls ist die graphische Interpolation<sup>2</sup> angezeigt.

Es sei z. B. die spezifische Leitfähigkeit einer Kochsalzlösung bei 18° zu 0,0744 Ohm<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> gefunden worden. Aus der Leitfähigkeitstabelle<sup>3</sup> ist zu ersehen, daß eine 5%ige Kochsalzlösung das spezifische Leitvermögen 0,0672 besitzt, während das einer 10%igen Lösung 0,1211 ist. Der Anstieg des Leitvermögens um 0,1211—0,0672 = 0,0539 entspricht also einer Konzentrationssteigerung von 10 — 5 = 5%. Der Leitfähigkeitsunterschied unserer Lösung gegen die 5%ige ist 0,0744—0,0672 = 0,0072; dem entspricht eine Konzentrationsdifferenz von  $\frac{0,0072}{0,0539} \cdot 5\% = 0,67\%$ . Die Lösung ist danach 5,67%ig, während sich dafür — es ist eine Normallösung — unter Annahme eines interpolierten Volumgewichtswertes von 1,0408 ein Prozentgehalt von 5,64 berechnet.

Handelt es sich um sehr verdünnte Lösungen, wie z. B. um gesättigte Lösungen schwer löslicher Stoffe, so ist zunächst von dem beobachteten Leitvermögen das des benutzten Wassers (von möglichst geringer Leitfähigkeit!) abziehen. In den verdünntesten Lösungen, etwa unterhalb von  $\frac{1}{1000}$ -normal, kann man, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, starke Elektrolyte als vollständig gespalten annehmen und für das Äquivalentleitvermögen  $\Lambda$  einfach die Summe der aus Tabellen zu entnehmenden Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung und die Versuchstemperatur einsetzen. Da nun  $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$ , also

<sup>1</sup> I. M. KOLTHOFF: Konduktometrische Titrations. Dresden u. Leipzig 1923. — G. JANDER u. O. PFUNDT: Die visuelle Leitfähigkeitstiteration. Die chemische Analyse, Bd. 26. Stuttgart 1929.

<sup>2</sup> Über die zweckmäßigste Form der graphischen Darstellung siehe KOHLRAUSCH u. HOLBORN: Leitvermögen, S. 110.

<sup>3</sup> KOHLRAUSCH u. HOLBORN: Leitvermögen, S. 145.

$\eta = \frac{\kappa}{A}$  ist, so läßt sich die Konzentration  $\eta$  (Gramm-Äquivalente im Kubikzentimeter) oder  $1000 \eta = \text{Äquivalentnormalitäten}$ , und daraus die Anzahl Gramme im Liter, leicht berechnen.

Wurde z. B. die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Bariumsulfatlösung bei  $18^\circ$  zu  $3,34 \cdot 10^{-6}$  gefunden bei einer spezifischen Eigenleitfähigkeit des Wassers von  $0,80 \cdot 10^{-6}$ , so ergibt sich aus  $A_\infty = l_{\text{Ba}}^\infty + l_{\text{SO}_4}^\infty = 57 + 70 = 127$  für  $\eta$  der Wert  $\frac{(3,34 - 0,80) \cdot 10^{-6}}{127} = \frac{2,54 \cdot 10^{-6}}{127} = 2,0 \cdot 10^{-8}$ , und für  $1000 \eta = 2,0 \cdot 10^{-5}$ . Im Liter sind mithin  $2,0 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{233,49}{2} = \text{rund } 2,3 \text{ mg}$  Bariumsulfat enthalten.

Sind die untersuchten Lösungen nicht so äußerst verdünnt, wie in vorstehendem Beispiele, darf also nicht vollkommene Spaltung angenommen werden, so muß anstatt  $A_\infty$  für das Äquivalentleitvermögen der genauere Wert durch Interpolation unter Berücksichtigung von  $\kappa$  berechnet werden<sup>1</sup>.

Die Leitfähigkeits-Konzentrations-Kurven mancher Elektrolyte zeigen ein Maximum. So ist z. B. etwa  $5\frac{1}{3}$ -normale Salzsäure die bestleitende, und zu beiden Seiten dieses Maximums kommen gleich große Leitfähigkeitswerte für verdünntere und konzentriertere Säuren vor, so daß beispielsweise etwa  $3\frac{1}{2}$ -normale und  $8\frac{2}{3}$ -normale Salzsäure gleich gut leiten. Hier kann eine Volumgewichtsbestimmung sehr leicht entscheiden, ob die konzentriertere oder die verdünntere Säure vorliegt; noch einfacher läßt sich das durch Beimischung von ganz wenig Wasser feststellen. Sinkt hierbei die Leitfähigkeit, so hat man es mit der verdünnteren, steigt sie, mit der konzentrierteren Säure zu tun.

Die Verdünnung der vorliegenden Säure mit Wasser in bestimmtem Verhältnisse ist angebracht, wenn die Säure nahezu die bestleitende ist, weil dann die Interpolation zu ungenau wird; aus dem neuen Leitvermögen ist dann die ursprüngliche Konzentration leicht zu berechnen.

## 2. Analyse von Elektrolytgemischen.

Es kommen nur in Frage zwei binäre, bekannte Elektrolyte. Kennt man den Gehalt der Lösung an dem Elektrolytengemische nicht, so muß außer der Leitfähigkeit noch eine andere Eigenschaft der Lösung bestimmt werden, um auf Grund der Kenntnis der vorher zu ermittelnden Abhängigkeit beider Eigenschaften von Konzentration und Mischungsverhältnis diese beiden Größen berechnen zu können. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn man von einem in festem Zustande vorliegenden Gemische zweier binären Elektrolyte bekannter Art Lösungen herstellen kann. Dann ist die eine notwendig bekannte Eigenschaft eben die Konzentration, und hier kann die Leitfähigkeitsmessung in manchen Fällen in sehr einfacher und befriedigender Weise Aufschluß über die Zusammensetzung des Gemisches geben. Chemisch sich nahestehende Salze, z. B. Chloride, Bromide, Jodide desselben Metalls, oder Alkalisalze derselben Säure, sind ungefähr gleichstarke Elektrolyte, und diese sind in gemeinsamer Lösung praktisch ebenso stark ionisiert, als ob die Lösung nur das eine von ihnen in einer der Gesamtkonzentration gleichen Konzentration (nach Normalitäten gerechnet) enthielte. Stellt man nun z. B. gleichprozentige Lösungen von Kaliumchlorid und Rubidiumchlorid dar, so werden diese wegen des verschiedenen Äquivalentgewichtes verschieden normal und darum verschieden stark ionisiert sein; beim Ersatze des einen Salzes durch das andere wird sich

<sup>1</sup> Näheres bei KOHLRAUSCH u. HOLBORN: Leitvermögen, S. 133.

somit auch der Spaltungsgrad ändern. Handelt es sich aber nur um mäßige Verunreinigungen der einen Substanz durch die andere, so wird sich trotzdem die Leitfähigkeit der Mischung in Lösung gleichen Prozentgehaltes aus den Leitfähigkeiten der Einzellösungen und dem Mischungsverhältnisse berechnen lassen, und umgekehrt das Mischungsverhältnis aus den anderen Werten.

Wenn z. B. das Salz  $A$  in 1%iger Lösung die Leitfähigkeit  $\kappa_A$  zeigt, das Salz  $B$  in derselben prozentischen Konzentration  $\kappa_B$ , und eine 1%ige Lösung irgendeiner Mischung  $\kappa_M$ , so wird dem Ersatze von 100%  $A$  durch  $B$  die Leitfähigkeitsdifferenz  $\kappa_B - \kappa_A$ , die Leitfähigkeitsdifferenz  $\kappa_M - \kappa_A$  mithin dem zu ermittelnden Prozentgehalte der Mischung an  $B$  entsprechen. Es ist als  $P$  (Prozente  $B$ ) =  $\frac{100 \cdot (\kappa_M - \kappa_A)}{\kappa_B - \kappa_A}$ .

### 3. Annähernde Bestimmung kleiner Mengen verschiedener Elektrolyte in Gebrauchswasser durch Leitfähigkeitsmessung.

Rührt die Leitfähigkeit eines Wassers, z. B. von Leitungswasser, im wesentlichen von Salzen her, so kann es sich in der Regel vorwiegend nur um Haloide, Sulfate und Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen handeln. Als Kationen sind wohl praktisch nur Natrium, Calcium und Magnesium, als Anionen die der Schwefelsäure und Kohlensäure neben Chlorion anzunehmen. Nun sind die Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung und etwa 0,01 n-Lösungen in runden Zahlen bei 18°:

	Na'	Ca''	Mg''	SO <sub>4</sub> '	CO <sub>3</sub> '	Cl'	Mittel
Unendliche-Verdünnung . . .	44	53	49	70	73	66	rund 60
0,01-Normallösungen . . .	41	41	37	56	55	62	„ 50

Bei Lösungen, die zwischen 0,01-normal und unendlicher Verdünnung liegen, würde also das mittlere Äquivalentleitungsvermögen bei ausschließlicher Gegenwart der aus den obigen Ionen kombinierbaren Salze zwischen 100 und 120 zu setzen sein.

Aus der Beziehung  $\eta = \frac{\kappa}{A}$  läßt sich dann, wenn man  $A$  zur Vereinfachung mit rund 100 in Anschlag bringt, die Äquivalentkonzentration  $\eta$  (Val im Kubikzentimeter) in erster Annäherung einfach als  $\frac{1}{100}$  der spezifischen Leitfähigkeit angeben, oder die Äquivalentnormalität ( $1000 \eta$ ) als das Zehnfache von  $\kappa$ .

Berücksichtigt man nun weiter, daß für Salze aus den obengenannten sechs Ionen das mittlere Äquivalentgewicht etwa 55 ist ( $\text{Na} = 23$ ;  $\frac{1}{2} \text{Mg} = 12$ ;  $\frac{1}{2} \text{Ca} = 20$ ;  $\frac{1}{2} \text{SO}_4 = 48$ ;  $\frac{1}{2} \text{CO}_3 = 30$ ;  $\text{Cl} = 35$ ), so bedeuten  $1000 \eta$  oder  $10 \kappa$  Val im Liter im Mittel  $550 \kappa$  g oder  $550000 \kappa$  mg gelöste Salze im Liter.

Eine annähernde Schätzung des Salzgehaltes von Quellwasser ist also auf Grund einer einzigen Leitfähigkeitsbestimmung überaus einfach.

### 4. Leitfähigkeitsanalyse.

Die Leitfähigkeitsanalyse<sup>1</sup> ist ein Verfahren, das insofern mit der Leitfähigkeitstiteration zusammenhängt, als, wie hier, auch dort die Veränderung der Leitfähigkeit benutzt wird, die sich beim Zusammentreffen von starken Säuren mit Basen oder mit Salzen schwacher Säuren<sup>2</sup> infolge des Ersatzes der Wasserstoffionen durch andere, langsamer wandernde Ionen einstellt. Sie unterscheidet sich aber von der Leitfähigkeitstiteration grundlegend dadurch, daß nicht, wie

<sup>1</sup> P. HIRSCH: Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 68, 160.

<sup>2</sup> Das gleiche Verfahren ist grundsätzlich auch auf starke Basen und Säuren oder Salze schwacher Basen anwendbar.

bei dieser, der Verlauf der Leitfähigkeitsänderung unter allmählich gesteigertem Zusatze des Reagens festgelegt und daraus der Äquivalenzpunkt abgeleitet wird, vielmehr auf Grund des Leitfähigkeitsabfalls, der bei der Vermischung einer einzigen Probe der zu untersuchenden Lösung mit einer Säurelösung von angemessener Konzentration in letzterer eintritt, die Konzentration eines bestimmten säurebindenden Stoffes in der genannten Versuchslösung bestimmt wird. Natürlich bedarf es zur Auswertung der Ergebnisse einer speziellen Kenntnis des Zusammenhanges zwischen dem Leitfähigkeitsabfall und der Konzentration des gesuchten Stoffes in einer gegebenen Menge Versuchslösung. Dieser Zusammenhang ist durch Eichversuche zu ermitteln.

Die erfolgreiche Anwendung des in Rede stehenden, sehr einfachen Verfahrens auf die Untersuchung der Milch<sup>1</sup> sowie der Obstsäfte<sup>2</sup> zeigt, daß es sich um eine Methode von vielseitiger Brauchbarkeit handelt.

---

<sup>1</sup> R. STROHECKER: Zeitschr. analyt. Chem. 1928, **74**, 1.

<sup>2</sup> P. HIRSCH u. K. RICHTER: *Z.* 1930, **59**, 184.

# Refraktometrie.

Von

DR. F. LÖWE-Jena.

Mit 27 Abbildungen.

## I. Stellung der Refraktometrie im Rahmen der physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden.

Physikalisch-chemische Messungen an festen, flüssigen und gasförmigen Körpern sind vielfach nicht Selbstzweck, werden vielmehr ausgeführt, um auf die sonstigen Eigenschaften der gemessenen Proben bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Zweifellos werden z. B. in allen anderen Disziplinen jahraus hinein mehr Bestimmungen des Lichtbrechungsvermögens, der Refraktion, ausgeführt, als in der optischen Meßkunde; dasselbe gilt von polarimetrischen, elektrometrischen und anderen physikalisch-chemischen Messungen.

Das Arbeitsgebiet der Refraktometrie umfaßt geradezu alle Anwendungen der refraktometrischen Meßverfahren zu nicht optischen Zwecken, insbesondere zu denen der Chemie in weitestem Sinne, wobei die Mineralogie und die Glas-technik ausgeschlossen sind. Die refraktometrischen Aufgaben des Chemikers lassen sich meist mit einer einzigen Lichtart, dem gelben Lichte der mit Natriumsalz gefärbten Flammen, erfüllen, der Farbe, die an der Stelle der FRAUNHOFERSCHEN Linie  $D$  des Sonnenspektrums liegt (Wellenlänge  $D = 589,3 \text{ m}\mu$ , der Brechungsindex für diese Farbe wird international mit  $n_D$  bezeichnet; nur für Fragen der Konstitutionschemie braucht man noch die Kenntnis anderer Brechungsindices, insbesondere der Werte  $n_C$ ,  $n_d$ ,  $n_e$ ,  $n_F$ ,  $n_g$  und  $n_G$  ( $\lambda_C = 656,3 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_d = 587,6 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_e = 546,1 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_F = 486,1 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_g = 435,9 \text{ m}\mu$  und  $\lambda_G = 434,0 \text{ m}\mu$ ). Diese mannigfaltigen Messungen der Dispersionswerte sind dem Chemiker erst ermöglicht worden durch C. PULFRICHS „Refraktometer für Chemiker“, dessen Tabellen dem Benutzer jegliche logarithmische Rechnung ersparen, und neuerdings mit Kolumnen für die meisten der oben aufgeführten Spektrallinien des H, Hg- und He-Lichtes ausgestattet sind.

In der Lebensmittelchemie fängt man allmählich an, neben dem Brechungsindex  $n_D$  auch den mit dem ABBESCHEN Refraktometer so leicht zu ermittelnden Dispersionswert  $n_F - n_C$  zur optischen Charakterisierung definierter Präparate einzuführen. Der Brechungsindex ist ein Kennzeichen der Reinheit vieler Substanzen und ein eindeutiges Maß der Konzentration vieler Lösungen. Um für die Beurteilung nicht einheitlicher Nahrungsmittel, z. B. solcher, die Gemische mehrerer Bestandteile sind, etwa natürliche Rohprodukte, auf den Brechungsindex nicht verzichten zu müssen, hat man Grenzzahlen aufgestellt, die als Mittel aus einer großen Anzahl von Beobachtungen das Ergebnis einer Vereinbarung, also nicht eigentlich eine Konstante sind, und innerhalb deren erfahrungsgemäß der Brechungsindex des Produktes liegt, dies gilt besonders von den Hunderten von Ölen in der wertvollen Sammlung von KANTHACK (s. unten). So steht die Refraktometrie in einer Reihe mit der Verwertung

des spezifischen Gewichtes, der Polarisation, der Gefrierpunktserniedrigung, der  $p_H$ -Bestimmungen und der Elektrometrie. Es ist auch bereits eine ganze Reihe von Methoden der physikalisch-chemischen Untersuchung von Lebensmitteln ausgearbeitet worden, bei denen mit der refraktometrischen Messung eine andere verknüpft wird, um aus zwei physikalischen Konstanten zwei Konzentrationswerte rechnerisch oder graphisch zu erhalten (vgl. die methodisch geordneten Beispiele im Abschnitt III d 2).

## II. Die wichtigsten Refraktometer-Konstruktionen.

### A. Refraktometer mit Hohlprisma.

#### 1. Oleorefraktometer von JEAN und AMAGAT<sup>1</sup>.

Es besteht aus einem Kollimator, einem Hohlprisma mit planparallelen Fensterplatten und einem mit diesen beiden Teilen fest verbundenen Fernrohre (vgl. Abb. 1a und 1b). In dessen Okular sitzt eine feine bezifferte Teilung, die weiter unten genauer zu beschreiben ist. Die Spaltebene des Kollimators wird

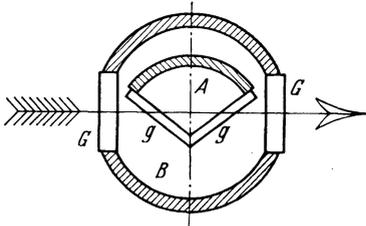


Abb. 1a. Schematischer Schnitt durch das Mittelstück des Oleorefraktometers nach JEAN und AMAGAT. Der Behälter *A* für die Ölprobe mit seinen Glasfenstern *gg* steckt in dem größeren Behälter *B*, der mit einem bestimmten Normalöle gefüllt ist, und dem Lichte in der Pfeilrichtung den Durchgang durch die einander parallelen Fenster *GG* gestattet.

mit einer Natriumlampe beleuchtet, so daß im Fernrohre ein feines gelbes Spaltbild zu sehen ist, dessen Lage in der Skala abgelesen wird; füllt man ein bestimmtes als Normalöl geltendes Speiseöl in das Hohlprisma, so zeigt das Spaltbild bei der Normaltemperatur den Nullpunkt der Teilung an, der etwa in der Mitte der Teilung liegt; von da an ist die eine Seite der Teilung mit +, die andere mit — beziffert; jede Ablesung, die die Messung eines anderen Öles liefert, muß also mit einem Vorzeichen protokolliert werden.

Da die französischen Nahrungsmittelchemiker die Ergebnisse ihrer refraktometrischen Messungen vielfach<sup>2</sup> in Skalenteilen des Oleorefraktometers angeben, seien hier zwei vom Verfasser aus den Originalgleichungen abgeleitete Tabellen zur Umrechnung von Oleorefraktometergraden in Brechungsindices  $n_D$  mitgeteilt, die streng nur für die Normaltemperaturen 22° und 45° dieses Instrumentes gelten; hierfür ist eine etwas ausführlichere Beschreibung der Okularskala erforderlich. Das Fernrohr enthält im Gesichtsfeld zwei Skalen, eine obere für 22°, die im wesentlichen bei der Messung der Öle benutzt wird, und eine untere für 45°, die zur Messung fester Fette dient; jede hat einen Nullpunkt und beiderseits von diesen positive und negative Skalenteile. Es seien  $d$  die Anzahl Skalenteile und  $n_D$  der Brechungsindex. Der Skalenteil 0 entspricht in der oberen Teilung dem Brechungsindex  $n_1 = 1,4675$ , in der unteren Teilung dagegen dem Werte  $n_2 = 1,4594$ , Ablesungen links von 0 gelten als negativ.

Aus den Gleichungen

$$n_1 = 1,4675 \pm 0,00025 d_1 \quad \text{und} \quad n_2 = 1,4594 \pm 0,00025 d_2$$

ergeben sich die folgenden Tabellen (S. 263).

<sup>1</sup> Verfertiger: Firma A. Jobin & G. Yvon in Paris XIV.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. G. PELLERIN: Guide pratique de l'expert chimiste etc., 3. Aufl. S. 188 u. 190. Paris: Editions Medicales Norbert Maloine 1928.

Für die Umrechnung von Brechungsindices in Oleorefraktometergrade dagegen gelten die Formeln:

a) für  $22^\circ$ :  $d_1 = 400$  ( $n_D - 1,4675$ ), wobei  $d$  je nach dem Werte von  $n_D$  positiv oder negativ wird;

b) für  $45^\circ$ :  $d_2 = 400$  ( $n_D - 1,4594$ ).

Brechungsindices  $< 1,4494$  und  $> 1,474$  bei  $45^\circ$  sowie  $< 1,4625$  und  $> 1,4875$  bei  $22^\circ$  können im Oleorefraktometer nicht gemessen werden.

Will man Brechungsindices, die bei anderen Temperaturen als  $22^\circ$  und  $45^\circ$  gemessen wurden, in Oleorefraktometergrade umwerten, so sind sie erst auf eine der beiden Normaltemperaturen mit Hilfe ihres Temperaturkoeffizienten umzurechnen.

Tabellen zur Umrechnung der Oleorefraktometergrade in Brechungsindices.

Obere Teilung für $t_1 = 22^\circ$				Untere Teilung für $t_2 = 45^\circ$	
$d_1$	$n_1$	Sk.T.	$\Delta n$	$d_2$	$n_2$
- 20	1,4625	1	$2,5 \times 10^{-4}$	- 40	1,4494
- 10	1,4650	2	5,0	- 30	1,4419
0	1,4675	3	7,5	- 20	1,4544
+ 10	1,4700	4	10,0	- 10	1,4569
20	1,4725	5	12,5	0	1,4594
30	1,4750	6	15,0	+ 10	1,4619
40	1,4775	7	17,5	+ 20	1,4644
50	1,4800	8	20,0	+ 30	1,4669
60	1,4825	9	22,5	+ 40	1,4694
70	1,4850	10	25,0	+ 50	1,4719
80	1,4875			+ 60	1,4744

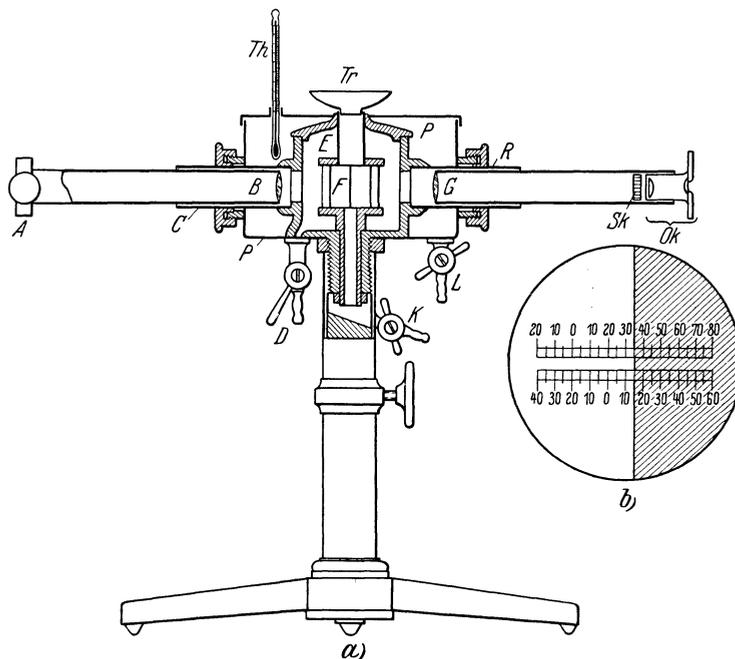


Abb. 1b. Das Oleorefraktometer, schematisch dargestellt, mit dem Kollimator  $C$ , dem Hohlprisma  $F$  mit Fülltrichter  $Tr$  und dem Fernrohre  $R$ .  $K$  ist der Ablauf für die Probe,  $D$  für das Normalöl und  $L$  für die Heizflüssigkeit. Rechts ist das Gesichtsfeld mit seinen zwei Skalen dargestellt, von denen die obere für  $22^\circ$  und die untere für  $45^\circ$  gilt. Die zwei Nullpunkte liegen nicht übereinander.

In einer der Gebrauchsanweisung beigeführten Tabelle werden für 44 Substanzen die Anzeigen des Oleorefraktometers angegeben, meist auf ganze Skalenteile genau, diese Einstellgenauigkeit entspricht  $\Delta n = \pm 2,5$  Einheiten der vierten Dezimale, auf halbe Skalenteile genaue Werte sind sehr selten. Auf sorgfältigen Ausgleich der Temperaturen durch Umrühren des Normalöls

(huile type) und der Probe ist zu achten. In erster Linie ist als Lichtquelle ein Natriumbrenner zu empfehlen. Beim Arbeiten mit weißem Lichte wird der Gebrauch des beigegebenen Rotfilters vorgeschrieben, das die wohl vorwiegend im Grün und Blau liegenden Dispersionsunterschiede der Probe gegen das Normalöl zunichte machen soll. Für die Handhabung der zunächst primitiv erscheinenden Temperiervorrichtung werden sehr geschickte Anweisungen gegeben.

Das Oleorefraktometer dient hauptsächlich zur Untersuchung der Speiseöle und -fette. Es ist besonders in den romanischen Öl erzeugenden Ländern im Gebrauch zum Sortieren von Öllieferungen.

## 2. FÉRY'SCHES Refraktometer<sup>1</sup>.

Kollimator und Fernrohr mit Fadenkreuz in fester Verbindung lassen das FÉRY-Refraktometer als mit dem Oleorefraktometer verwandt erscheinen. Der Unterschied liegt in der Anordnung des Hohlprismas. Das FÉRY'SCHE,

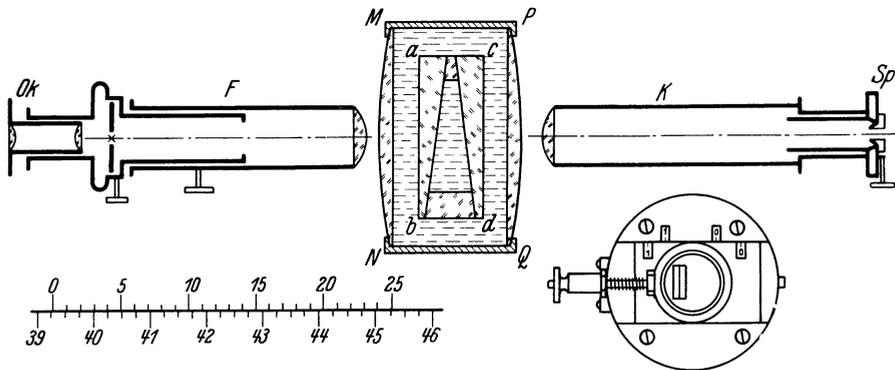


Abb. 2. Schematischer Schnitt durch das Universalpräzisionsrefraktometer nach CH. FÉRY. Das aus dem Kollimator *K* kommende parallele Strahlenbündel durchsetzt den von Glaslinsen begrenzten Temperiertrog *M N Q P*, in dem das spitzwinklige Hohlprisma *a b c d* sitzt; in dieses ist die Probe eingefüllt. Rechts unter dem Kollimator ist der Spalt als helles Fensterchen dargestellt, über das ein feiner senkrecht verlaufender Draht gespannt ist. Diesen stellt man im Okulare auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes ein, indem man den Temperiertrog in einer Schlittenführung quer verschiebt. Unten links ist die Teilung abgebildet, für deren Ablesung der Nullstrich des Nonius maßgebend ist; abzulesen ist  $n_D = 1,3925 + 0,0004$  (weil der vierte Noniusstrich mit einem Striche der unteren Teilung zusammenfällt) = 1,3929. Die Noniusablesung wird durch eine Lupe erleichtert.

zur Aufnahme der flüssigen Probe bestimmte Hohlprisma sitzt auf einem Schlitten und kann ohne Drehung auf diesem mit einer Meßschraube zwischen dem Fernrohr und dem Kollimator, auf den das Fernrohr dauern fest gerichtet ist, hin und her geschoben werden. Diese Querverschiebung würde auf die Lage des gelben feinen Spaltbildes im Okulare des Fernrohrs keinen Einfluß ausüben, wenn die Fensterplatten, wie beim Oleorefraktometer, ebene Glasplatten wären. Da FÉRY aber als Fenster passend zugeschnittene plankonvexe Linsen benutzt, deren plane Seiten innen, also in Berührung mit der eingefüllten Probe sind, während die konvexen Linsenflächen dem Kollimator und dem Fernrohr gegenüberstehen, wandert das Spaltbild wegen der prismatischen Wirkung dieser eigenartigen Hohlprismenfenster, sobald das Hohlprisma auf seinem Schlitten auch nur um einen kleinen Betrag verschoben wird. Die kunstlose Messung besteht darin, daß man nach dem Einfüllen der Probe durch Drehen an der Meßschraube das Spaltbild auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes einstellt. Daraufhin liest man das Thermometer und — an einer sehr

<sup>1</sup> Verfertiger: Fa. Ph. Pellin in Paris.

feinen Teilung mit Nonius und Lupe — den Brechungsindex  $n_D$  ab. Da die Flüssigkeit in ein schmales Hohlprisma mit den dicken linsenförmigen Glaswänden einzufüllen ist, ist der Temperatenausgleich und die Reinigung zeitraubend; die Messung der Dispersion durch Auswechseln der Lichtquelle, ist grundsätzlich möglich, wenn auch nicht ganz bequem.

### 3. Refraktometer mit Hohlprisma nach F. ELJKMAN<sup>1</sup>.

Auch hier sind Kollimator und Fernrohr miteinander fest verbunden und zwar bilden ihre Achsen einen Winkel von  $40^\circ$ . Das kleine, mit etwa 2 cm Flüssigkeit zu füllende Prisma, das von einem Erhitzungsapparat  $E$  umgeben

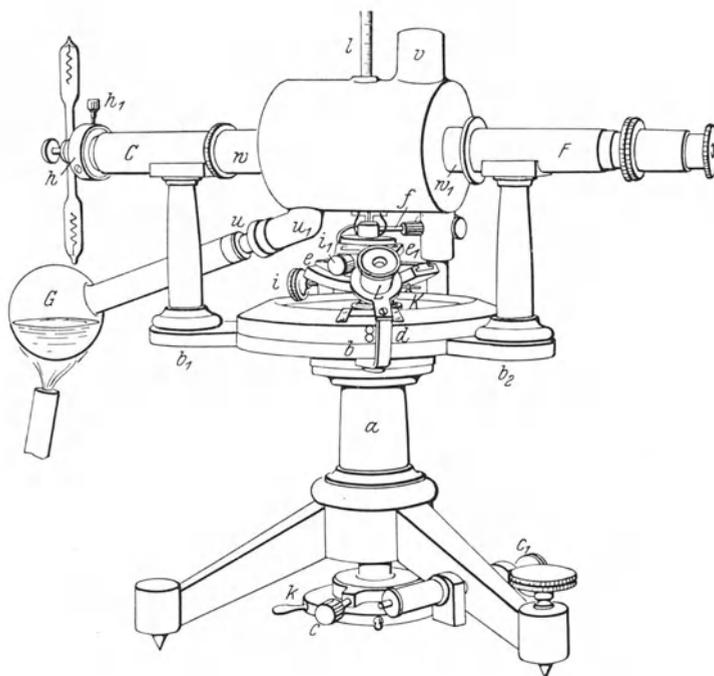


Abb. 3. Refraktometer nach J. ELJKMAN, kleines Modell, mit GEISSLERSCHER Röhre, Kollimator  $C$ , Erhitzungseinrichtung  $G$ , Fernrohr  $F$  und geschütztem Teilkreis mit zwei Nonien und Ableselupe; an deren Stelle treten bei dem großen Modell die Ablesemikroskope. Das Thermometer  $l$  ist abgebrochen gezeichnet; zur Feineinstellung des nicht sichtbaren Hohlprismas dient am unteren Ende der Säule  $a$  das Handrad  $K$  mit der Klemme  $c$ .

ist, steht auf dem Prismenträger eines drehbaren Teilkreises  $K$  und wird so lange gedreht, bis das gelbe Spaltbild auf der Einstellmarke im Okulare des Fernrohres  $F$  steht. Aus einer einzigen Winkelablesung, bei der man einen Nonius benutzt, kann man mit Hilfe einer Tabelle  $n_D$  berechnen. Das Hohlprisma kann auch für Durchfluß der Probe eingerichtet werden, dann ist das Instrument für Serienmessungen geeignet. Wegen der guten Temperierbarkeit durch Dämpfe ( $G$ ) kann die Messung zwischen  $-10^\circ$  und  $+180^\circ$  C ausgeführt werden, ein Vorzug, der dem PULFRICHSCHEN Refraktometer für Chemiker erst in letzter Zeit verliehen worden ist. Außerdem ist das ELJKMANSCHES Modell

<sup>1</sup> F. ELJKMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1894, 13, 13, 157, 268; 1896, 15, 52; sowie C. LEISS: Zeitschr. Instrumentenkunde 1899, 19, 65. — Verfertiger: Fa. A. R. Fueß in Berlin-Steglitz.

auch für die Messung leichtflüchtiger Substanzen und Lösungen bestens geeignet. Das Refraktometer wird in zwei Ausführungen hergestellt, dem kleinen Modell mit Nonienablesung auf 30'', und dem großen (Mikroskopablesung auf 6'' genau).

## B. Die auf der Beobachtung einer Grenzlinie beruhenden Refraktometer.

### 1. Die drei Arten der Entstehung einer Grenzlinie.

#### a) Der zu einer Grenzlinie führende Strahlengang im durchfallenden Lichte.

Der Übergang des Lichtes aus einem Medium durch eine ebene Trennungsfläche in ein anderes Medium vollzieht sich nach dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetze. Tritt das Licht z. B. aus dem niedriger brechenden Medium (1) mit dem Brechungsindex  $n_1$  in das höher brechende Medium (2) mit dem Brechungsindex  $n_2$ , ist also  $n_1 < n_2$ , so ist, da nach dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz:

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (A)$$

der Einfallswinkel  $i_1$  (vgl. Abb. 4) im Medium (1) immer größer als der Brechungswinkel  $i_2$  im Medium (2).

Nimmt  $i_1$  seinen größten Wert  $i_1 = 90^\circ$  an, so erhält auch  $i_2$  seinen größten Wert, der mit  $e$  bezeichnet sei; dann schreibt sich Gleichung (A):

$$n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin e, \text{ d. h. da } \sin 90^\circ = 1, \quad (A')$$

$n_1 = n_2 \sin e$ , oder mit einer Vereinfachung der Bezeichnungen

$$n = N \sin e. \quad (B)$$

Den soeben betrachteten Eintritt eines Strahles unter  $90^\circ$  gegen die Normale der brechenden Fläche nennt man „streifenden Eintritt“, und den durch Gleichung B bestimmten, in der höher

brechenden Substanz gelegenen Winkel  $e$  den Grenzwinkel. Wenden wir uns nun zu dem Falle, daß das Licht aus dem höher brechenden Körper in den niedriger brechenden übertritt, so bleiben nur noch diejenigen Strahlen zu betrachten, deren Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel  $e$  ist. In Gleichung (A') nimmt, wenn wir rechts statt  $e$  einen noch größeren Winkel einsetzen, auch die linke Seite an Wert zu; da  $n$  konstant ist, müßte also der Sinus des Winkels im Medium (1) größer als 1 sein; einen solchen Winkel gibt es aber gar nicht, d. h. es gibt auch keinen reellen gebrochenen Strahl im Medium (1), der einen im Medium (2) unter größerem Einfallswinkel als dessen Grenzwinkel  $e$  einfallenden Strahle entspräche; die gesamte, in einem solchen Strahle enthaltene Energiemenge wird daher an der Trennungsfläche in das Medium (2) zurückgeworfen oder total reflektiert. Wie die Beobachtung lehrt, wird im Medium (2) auch von den weniger schräg auffallenden Strahlen ein Teil nach (2) reflektiert (partielle Reflexion); der Strahl mit dem Einfallswinkel  $e$  bildet daher die Grenze zwischen der partiellen und der totalen Reflexion, und man nennt den Winkel  $e$  den Grenzwinkel der Totalreflexion. Gleichung (B) lehrt, daß die Messung des Grenzwinkels ein Mittel bietet, um das Verhältnis  $n : N$  zu bestimmen, oder falls  $N$  bekannt ist, um  $n$  zu messen.

Nun dienen ganz allgemein zur Winkelmessung nicht einzelne Strahlen, die sich ja gar nicht verwirklichen lassen, sondern Büschel von parallelen Strahlen;

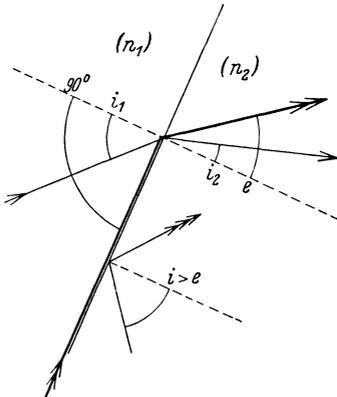


Abb. 4. Brechung des Lichtes an einer ebenen Trennungsfläche zweier Medien. Die starke, mit je zwei Haken versehene Linie stellt den „streifend einfallenden“ Strahl dar, diejenige mit drei Haken einen total reflektierten Strahl.

durchsetzt ein solches Strahlenbüschel eine Sammellinse, so werden bekanntlich die vor der Linse parallelen Strahlen in der Brennebene zu einem Bildpunkte vereinigt; ein zweites Büschel, dessen Strahlen ebenfalls unter sich parallel, gegen diejenigen des ersten Büschels aber ein wenig geneigt sind, wird in einem dem ersten Bildpunkte benachbarten Punkte vereinigt; setzt man dieses Verfahren fort, so kann man eine Bildlinie entstehen lassen, deren einzelne Elemente (Punkte) je einem parallelstrahligen Büschel vor der Linse entsprechen, es ist dann also die gerade oder krumme Bildlinie einer Schar von Strahlenbüscheln zugeordnet. Mit diesen Grundbegriffen ausgerüstet, können wir an die Ableitung der Entstehung der Grenzlinie<sup>1</sup> herantreten (vgl. Abb. 5).

Das vom Spiegel eines Refraktometers kommende Licht fällt auf die matte Prismenfläche  $A_1, A_2, A_3, \dots$ ; eben weil diese Fläche matt ist, wird das Licht an ihr diffus gemacht, d. h. jeder Punkt  $A$  der Fläche strahlt nach allen Richtungen in die dünne Flüssigkeitsschicht, die zwischen den beiden Prismen eingeschlossen ist; auf einen beliebigen Punkt  $B$  der Innenfläche des zweiten Prismas fallen in der Flüssigkeit Strahlen unter allen möglichen Einfallswinkeln. Dem größten Einfallswinkel ( $90^\circ$ ) in der Substanz entspricht im Prisma der größte Brechungswinkel  $e$ , der, wie oben abgeleitet, dem „Grenzwinkel der Totalreflexion“ gleich ist. Alle von einem Punkte  $B$  aus in das Prisma dringenden Strahlen liegen also zwischen der Normalen  $NN$  und dem „Grenzstrahl“, der den Winkel  $e$  mit  $NN$  einschließt.

So wie der Punkt  $B$  sendet jeder Punkt der Prismenfläche einen Grenzstrahl aus, der dem von  $B$  ausgehenden und daher der Zeichnungsebene selbst parallel ist. Das so gebildete Strahlenbüschel wird vom Objektiv im Punkt  $l$  der Brennebene vereinigt.

Dies sind aber noch nicht alle Grenzstrahlen. Die Ebene der Zeichnung ist, wie üblich, als auf der brechenden Kante des Prismas senkrecht stehend

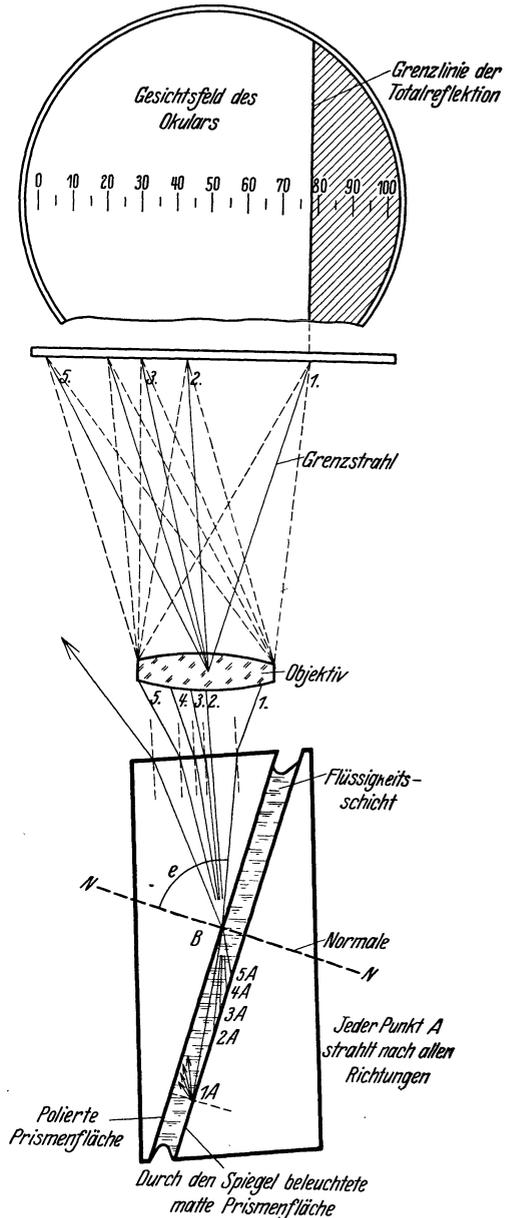


Abb. 5. Schematische Darstellung der Entstehung der Grenzlinie im durchfallenden Lichte.

<sup>1</sup> Die folgenden Ausführungen lehnen sich zum Teil an die „Optischen Erläuterungen“ des Verfassers zur Wandtafel für die Erklärung des Butterrefraktometers an. — Vgl. G. BAUMERT: Z. 1905, 9, 134.

angenommen. Denkt man sich nun die Ebene der Zeichnung um die Normale  $N$  als Achse ein wenig gedreht, so verlaufen auch in dieser neuen Einfallsebene Strahlen, und es gilt auch in dieser Ebene das Brechungsgesetz unverändert, d. h. es gibt wiederum einen von  $B$  ausgehenden Grenzstrahl, und es gibt im Raume ein diesem neuen Grenzstrahle paralleles Grenzstrahlenbüschel, das wiederum vom Objektiv in einem Punkte der Brennebene vereinigt wird. Dieser Punkt ist dem Punkte (1) benachbart, und zwar liegt er ein wenig über oder unter der Ebene der Zeichnung.

Erteilt man weiter der Einfallsebene beliebig viele andere Lagen, oder betrachtet man die in anderen Einfallsebenen erzeugten Grenzstrahlen, so erkennt man, daß die Gesamtheit aller, mit der zweiten Prismenfläche den Grenzwinkel  $e$  bildenden Strahlen, d. h. aller Grenzstrahlen, im Gesichtsfelde des Fernrohres eine Bildlinie liefert.

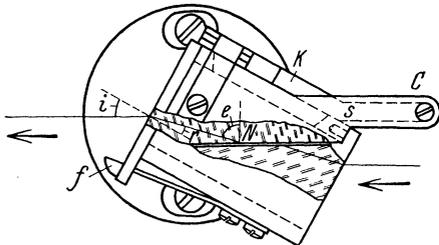


Abb. 6. Durchfallendes Licht im Doppelprisma des ABBESchen Refraktometers; der Heizmantel des Prismas ist weggelassen.

Geometrisch und durch den Versuch läßt sich nachweisen, daß die Bildlinie eine geschlossene, in sich zurückkehrende Kurve, und zwar in einem Sonderfalle ein Kreis ist.

Hier bei den im Folgenden beschriebenen Refraktometern gelangt nur ein Bruchteil aller Strahlen durch die Austrittsfläche des Prismas in das Objektiv;

man sieht infolgedessen und wegen des an sich kleinen Gesichtsfeldes des Fernrohres im Okular nur ein kleines, schwach gekrümmt erscheinendes Stück der Grenzlinie.

In genau derselben Weise, wie die Grenzlinie aus der Vereinigung aller Strahlen entsteht, die mit der Prismenfläche den Winkel  $e$  bilden, entsteht für jeden anderen Winkel, der kleiner als  $e$  ist, eine andere, der Grenzlinie ähnliche helle Bildlinie im Gesichtsfelde. Gehen wir, um uns die gesamte im Gesichtsfelde entstehende Erscheinung zu bilden, von dem mit der Normalen  $NN$  gebildeten Winkel  $e$  aus zu immer kleineren Winkeln über, so erhalten wir also im Gesichtsfelde von der Grenzlinie an eine Anzahl sich nach einer Seite stetig aneinander reihender heller Bildlinien bis zu dem einen Rande des Gesichtsfeldes. Jenseits der Grenzlinie muß das Gesichtsfeld dunkel bleiben, da es keine Winkel  $> e$  gibt, denen Bildlinien zugeordnet wären.

So besteht denn die im Fernrohre zu beobachtende Erscheinung, wie auch die Erfahrung lehrt, aus einem hellen Teile des Gesichtsfeldes, der von dem dunklen durch eine scharfe Grenze getrennt ist, die Lage dieser Grenze zum Fadenkreuze des Fernrohres oder zu dem mittelsten Teilstriche (50) der Okularskala hängt von dem Brechungsindex ( $n$ ) der zwischen das Doppelprisma gebrachten Flüssigkeit ab.

Der Einfachheit halber ist die Betrachtung bisher nur für einfarbiges Licht angestellt worden. Vermöge der verschiedenen Dispersionen der Flüssigkeit und des Glases, aus dem das Prisma besteht, fallen die den einzelnen Farben zukommenden einzelnen Grenzlinien im allgemeinen nicht auf die Grenzlinie für Natriumlicht, deren Lage für die Messung maßgebend ist, d. h. es entsteht im allgemeinen keine farblose und scharfe, sondern eine farbige verwaschene Grenze, die eine Ablesung unmöglich macht. Die Grenzlinie farblos und für eine genaue Messung geeignet zu machen, ist eine Aufgabe, die bei den einzelnen Refraktometern in verschiedener Weise gelöst wird. — Diesen Strahlengang finden wir im Butterrefraktometer, dem ABBESchen Refraktometer (Abb. 6), dem Milchfettrefraktometer und dem Eintauchrefraktometer, sobald dieses mit dem Hilfsprisma benutzt wird.

**b) Entstehung der Grenzlinie im reflektierten Lichte.**

Wie Abb. 7 zeigt, wird jetzt ein beliebiger Punkt *B* der polierten Prismenflächen durch das in die linke Prismenfläche einfallende Licht beleuchtet.

Alle Strahlen (2–5), deren Einfallswinkel in *B* kleiner als *e*, der Grenzwinkel, sind, spalten sich in je einen in das Prisma zurück gespiegelten und einen in die flüssige Probe hineingebrochenen Strahl gleicher Ordnungszahl; die Strahlen mit größerem Einfallswinkel als *e* dagegen werden nur gespiegelt und behalten ihre volle Helligkeit. Die Gesamtheit dieser hellen, der „total reflektierten“ Strahlen beleuchtet jetzt das rechte helle Feld, die weniger hellen „partiell reflektierten“ Strahlen dagegen das linke halbhelle Feld. Die in die flüssige Probe eingedrungenen Strahlen gehen verloren. Der Helligkeitsprung vom halbhellen zum hellen Feld, wie er sich bei der Bildung einer Grenzlinie aus reflektiertem Lichte ergibt, ist nicht so stark wie derjenige im ersten Falle bei durchfallendem Licht oder wie bei dem noch zu besprechenden streifenden Eintritte. Das reflektierte Licht ist für diejenigen Refraktometer unersetzlich, die zur Messung dunkler Proben, oder von strömenden oder wirbelnden Flüssigkeiten bestimmt sind, also z. B. bei der Messung von Teerölen oder Melassen im ABBESCHEN Refraktometer oder dem Zuckerrefraktometer sowie insbesondere bei dem in die Wand eines Vakuumkochapparates oder einer Rohrleitung einzubauenden Betriebsrefraktometer.

**c) Verwendung des streifend ein tretenden Lichtes zur Bildung einer Grenzlinie.**

Entfernen wir das ja bereits im Falle des reflektierten Lichtes nicht mehr zur Erklärung des Strahlenverlaufs benutzte rechte Prisma ganz, so bleibt, wie in Abb. 8, unter dem Fernrohre, abgesehen von dem zunächst

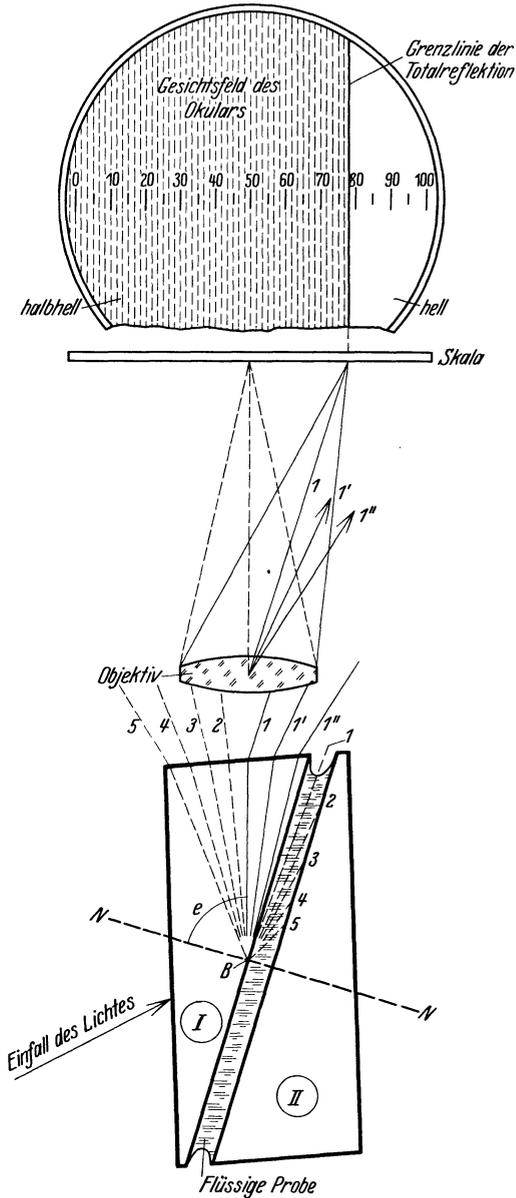


Abb. 7. Schematische Darstellung der Entstehung der Grenzlinie im reflektierten Lichte. Das von links in das linke Prisma z. B. auf den Punkt *B* fallende Licht spaltet sich zum großen Teile in reflektierte und gebrochene Strahlen gleicher Ordnungszahl (2 bis 5); nur die unter großem Einfallswinkel (*e*) auftreffenden Strahlen 1, 1', 1'', werden in unverminderter Helligkeit „total“ reflektiert und beleuchten im Okulare das rechte helle Feld, das heller ist als das halbhelle, von den gespaltenen Strahlen 2 bis 5 beleuchtete.

entbehrlichen dreifachen Prisma *A*, nur noch das massive Prisma *P* übrig, das hier in die zu messende Probe eintaucht, die das Becherglas *B* füllt.

Wiederum ist über dem Objektiv derjenige Strahlenkegel mit ausgezogenen Strichen gezeichnet, der von den Grenzstrahlen im Prisma herrührt, er zielt auf den Skalenteil 40 der 100teiligen Skala; alle anderen überhaupt in das Fernrohr eindringenden Strahlenbündel beleuchten die Skalenteile links von 40, so daß bei 40 die Grenzlinie zwischen dem hellen linken Felde und dem dunklen rechten Felde liegt, genau wie in Abb. 5, wo das helle Feld von der Grenzlinie bei 78 links bis an den Rand des Gesichtsfeldes reicht.

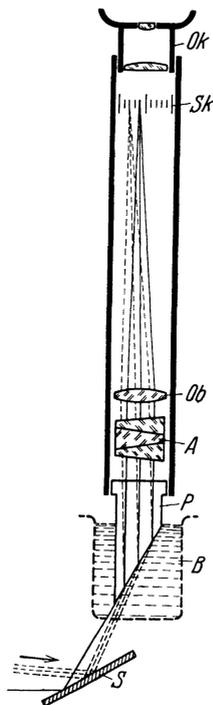


Abb. 8.  
Schematischer Schnitt durch das Eintauchrefraktometer, das mit seinem Prisma *P* in das Becherglas *B* taucht; das punktierte Strahlenbündel besteht nicht aus streifend eintretenden Strahlen, sondern aus benachbarten.

#### d) Aufgabe und Wirkungsweise des ABBESchen Kompensators.

Alle bisherigen Ableitungen über die Bildung der Grenzlinie der Totalreflexion oder des streifenden Eintritts sind unter der Voraussetzung gemacht worden, daß die Lichtstrahlung, die wir in das Refraktometer sandten, nur aus einer einzigen Farbe bestand, z. B. nur aus den gelben vom leuchtenden Natriumdampfe ausgesandten Strahlen, mit anderen Worten, unsere Ableitungen gelten bisher nur für streng einfarbiges Licht. Beschickt man bei dieser Beleuchtung ein Butterrefraktometer z. B. mit einigen Tropfen Terpentinöl, so zeigt das Gesichtsfeld uns eine Grenzlinie von einwandfreier Schärfe; vertauscht man jetzt den Natriumbrenner mit einer beliebigen weißen Lichtquelle, z. B. einer Glühlampe mit matter Birne, so ist das bisher gelbe helle Feld durch ein weißes ersetzt, das nun aber keineswegs mit dem für die Ablesung der Grenzlinie erwünschten scharfen Rande an das dunkle Feld grenzt, sondern von diesem durch eine bunte Zone von störender Breite geschieden wird, die für eine genaue Ablesung unbrauchbar ist. Schon dieser einfache Versuch läßt vermuten, daß jede Farbe einer in zusammengesetzten Lichte strahlenden Lichtquelle, getreu dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetze, an ihrer eigenen Stelle eine Grenzlinie erzeugt; die vielen einzelnen Grenzlinien setzen sich zu einem mehr oder weniger breiten farbigen Bande zusammen; so bleibt also eigentlich nur die tägliche Verwendung eines einfarbigen Brenners übrig, der andererseits eine störende

Wärmewirkung ausübt und, sofern er eine offene Bunsenflamme hat, eine dauernde Gefahrenquelle in Räumen darstellt, in denen beispielsweise mit Äther gearbeitet werden muß. Von diesen beiden Belästigungen befreite E. ABBE, ehe er sein Refraktometer aus dem physikalischen Laboratorium in den Betrieb seines Glasmagazins 1874 übergab, den refraktometrisch Arbeitenden durch die Einfügung des Kompensators in die technischen Refraktometer. Der Kompensator stellt ein zwischen Refraktometerprisma und Fernrohr eingeschlossenes, meist geradsichtiges und dann mehrteiliges Prisma dar, das von sich aus im Fernrohre ebenfalls einen Farbstreifen am Orte der Grenzlinie erzeugt, aber einen, bei dem die Reihenfolge der Farben gerade umgekehrt ist, wie bei dem ohnehin entstehenden. Der ABBESche Kompensator ist nun so berechnet, daß er imstande ist, die in einem bestimmten Refraktometertypus auftretende Farbenwirkung der Grenzlinie gerade zu nichte zu machen, außerdem aber, und dies ist besonders sinnreich, die dann übrigbleibende scharfe und farben-

freie Grenzlinie genau an die Stelle zu verlegen, an der sie vom Natriumbrenner entworfen wird. So gilt die mit weißem Lichte ausgeführte Messung für die vereinbarte Normalfarbe  $D$  ( $\lambda = 589,3 \text{ m}\mu$ ). Der Kompensator wird in verschiedenen Formen ausgeführt, als Paar von zwei dreiteiligen Prismen, als einzelnes dreiteiliges Prisma, als einfaches selbständiges Prisma, und schließlich als an das Refraktometerprisma angekittet zu denkendes, in der Tat aber mit diesem aus einem Stück bestehendes Prisma, das also als besonderer Bestandteil gar nicht zu erkennen ist (wie beim Butterrefraktometer).

## 2. Technische Refraktometer und deren Handhabung.

### a) Refraktometer zur Untersuchung von Lebensmitteln.

#### Butterrefraktometer.

Das Verdienst, den Nahrungsmittelchemiker mit dem Werte der refraktometrischen Untersuchung von flüssigen Lebensmitteln und von technisch wichtigen Flüssigkeiten vertraut gemacht zu haben, gebührt dem Butterrefraktometer, einer durch radikale Vereinfachung aus dem ABBESCHEN Refraktometer entstandenen Konstruktion, die auf Anregung von R. WOLLNY (1891) ausgeführt und zunächst nur für die Untersuchung von Butter, Margarine und Schweinefett bestimmt war. Sein Verwendungsbereich hat sich, zum Teil durch Hinzunahme des Natriumlichtes, auf Öle, Fette, Wachse, Terpentin und organische Lösungsmittel aller Art ausgedehnt. Zum Teil dieselben Zwecke erfüllt das Oleorefraktometer von JEAN und AMAGAT, das in erster Linie für Olivenöle eingerichtet war, doch erfordert es mehr Substanz als das Butterrefraktometer und sein Meßbereich ist ganz erheblich kleiner.

Einrichtung: Das Butterrefraktometer besteht aus einem heizbaren ABBESCHEN Doppelpisma und einem fest mit diesem verbundenen Fernrohre, dessen Objektiv man mit einer Mikrometerschraube  $G$  in einer Schlittenführung verschieben kann. In die Brennebene des Fernrohres ist eine von  $-5$  über  $0$  bis  $+105$  bezifferte Skala eingesetzt; die obere Linse des Okulars ist auf Deutlichkeit der Striche und Ziffern der Skale einzustellen.

Wirkungsweise: Das Licht des hellen Himmels wird durch den Spiegel ( $C$ ) in Abb. 9 in das Doppelpisma geworfen und durchsetzt die dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Glasprismen. Die bei diesem Strahlengange in der Brennebene des Fernrohres, also in der Ebene der Skala, entstehende, naturgemäß farbige Grenzlinie des streifenden Eintritts wird durch die besondere Konstruktion des dem Fernrohre zugewendeten Glasprismas für Naturbutter achromatisiert; man sieht also im Okulare zwischen einem hellen und einem dunklen

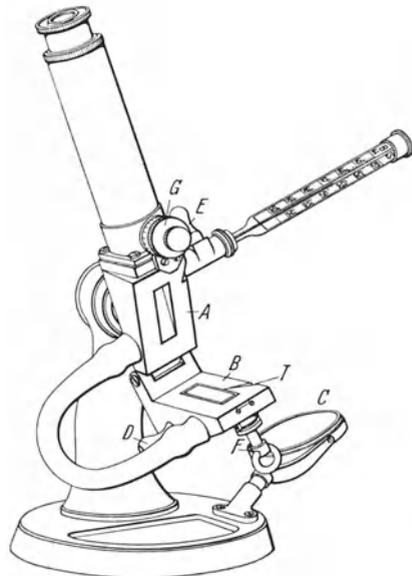


Abb. 9. Butterrefraktometer nach WOLLNY mit geöffnetem Doppelpisma ( $1/2$  natürlicher Größe). Zum Öffnen und Schließen des Doppelprismas  $AB$  dient der Bajonettverschluß  $F$ . Das um die Glasprismen fließende Heizwasser tritt bei  $D$  ein und bei  $E$  aus. Unter  $B$  ist der bis auf die obere Ecke der einen Prismenfläche führende trichterförmige Kanal sichtbar.

Teile des Gesichtsfeldes eine scharfe, farblose Trennungslinie, die die Skala senkrecht durchschneidet. Auf der genauen Ermittlung eben der Stelle der Skala, durch die die Trennungslinie geht, beruht die Messung, die man mit dem Refraktometer machen will. Die an der Okularskala abgelesenen Skalenteile stellen bei der überwiegenden Mehrzahl der Untersuchungen ohne weiteres das gesuchte Messungsergebnis dar; man kann sie aber auch in Brechungsindices ( $n_D$ ) mittels einer Tabelle umrechnen. Die in dieser Tabelle für jeden Teilstrich der Okularskala mitgeteilten Indices sind aus den gegebenen optischen Konstanten des Refraktometers durch Rechnung abgeleitet. Der Genauigkeit der Ablesung entsprechend (0,1 Skalenteil) beträgt der Fehler des Wertes  $n_D$  ungefähr  $\pm 1$  Einheit der vierten Dezimale von  $n_D$ . Die Umrechnungstabelle ist von Zehntel zu Zehntel Skalenteil ausgearbeitet und wird jedem Refraktometer beigegeben; sie wird vielfach auch im umgekehrten Sinne benutzt.

Aufstellung des Refraktometers und der Heizvorrichtung: Man stelle den Apparat, indem man ihn an der Fußplatte oder an dem das Fernrohr tragenden Bock — nicht an dem Fernrohr selbst — aus dem Kasten heraushebt, so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Das Refraktometer kann in Verbindung mit jeder Heizvorrichtung gebraucht werden, die einen konstant temperierten und gleichmäßig fließenden Warmwasserstrom liefert. Die Verbindung mit dem Refraktometer ist immer so zu bewirken, daß das Wasser bei  $D$  ein- und bei  $E$  austritt.

Eine Vorrichtung zum Erwärmen der Refraktometerprismen wird in Abschnitt III A beschrieben.

Beschicken der Prismen mit der Butterprobe: Um das Prismengehäuse zu öffnen, dreht man den Griff  $F$  (Abb. 9) im Sinne des Uhrzeigers etwa eine halbe Umdrehung um seine Achse bis zum Anschläge. Alsdann läßt sich die eine Hälfte ( $B$ ) des Prismengehäuses einfach zur Seite legen. Die Prismen- und Metallflächen müssen jetzt mit größter Sorgfalt gereinigt werden, wozu in erster Linie weiche und reine Leinwand mit etwas Alkohol oder Äther zu empfehlen ist.

Es wird dann die zu untersuchende Butterprobe in einem kleinen Löffel geschmolzen und hierauf auf ein mit der Hand zu haltendes kleines Filter aus Fließpapier gegossen. Die ersten 2—3 austretenden Tropfen klaren Butterfettes werden auf die Prismenfläche des aufklappbaren Prismas gebracht, wobei der Beobachter zweckmäßig den Apparat mit der linken Hand so weit aufrichtet, daß die genannte Fläche nahezu horizontal liegt. Das Filtrieren der Butterprobe ist nicht unbedingt erforderlich. Die Entnahme der zur Untersuchung notwendigen Portion kann auch mit Hilfe eines Glasstabes geschehen, nur hat man alsdann die Vorsicht zu gebrauchen, den Glasstab an seinen Enden sorgsam abzurunden und die Oberfläche der geschmolzenen Buttermenge von den anhaftenden Unreinlichkeiten zu säubern.

Der Beobachter drücke jetzt den Teil  $B$  an  $A$  an und drehe den Griff  $F$  im umgekehrten Sinne wie oben bis zum Anschläge zurück, wodurch  $B$  am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen herbeigeführt wird.

Beobachtung der Grenzlinie und für die Butterprüfung geltenden Regeln: Solange der Zwischenraum zwischen den Prismen mit Luft oder mit einer Flüssigkeit angefüllt ist, deren Lichtbrechung kleiner ist als 1,42, bleibt das Gesichtsfeld dunkel, und die Okularskala ist nicht zu sehen. Die Okularskala wird teilweise sichtbar, wenn man eine Flüssigkeit einfüllt, deren Lichtbrechung größer ist als 1,42, und in ihrer ganzen Ausdehnung sichtbar bei einer Flüssigkeit, deren Lichtbrechung größer ist als 1,49. Nimmt man eine

Flüssigkeit, deren Lichtbrechung zwischen 1,42 und 1,49 liegt, so erscheint das Gesichtsfeld durch eine je nach der Höhe des Brechungsindex verschieden gelegene und je nach der Dispersion der Flüssigkeit verschieden gefärbte (bei Butterfett farblose) Schattengrenze, die Grenzlinie, in einen links gelegenen hell erleuchteten und einen rechts gelegenen dunklen Teil getrennt.

Man gebe dem Spiegel *J* eine solche Stellung, daß die Grenzlinie deutlich zu sehen ist, wobei eventuell der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Man stelle ferner den vorderen ausziehbaren Teil des Okulares auf Deutlichkeit der Skala ein.

Zuerst überzeuge man sich davon, daß der Zwischenraum zwischen den Prismenflächen überall gleichmäßig mit Butterfett angefüllt ist. Man beobachtet zu dem Zwecke das etwa 1 cm vor dem Okular befindliche Bildchen der Prismenfläche mit einer Lupe oder mit bloßem, in gehörigem Abstände vom Okular gehaltenem Auge. Luftbläschen innerhalb der Fettschicht, welche die Schärfe der Grenzlinie beeinträchtigen, können auf diese Weise leicht erkannt werden.

War das Gehäuse schon eine Zeitlang vorher von dem konstant temperierten Wasserstrom durchflossen, so nähert sich die Grenzlinie in kurzer Zeit, meist schon nach einer Minute, einer festen Lage und dem Maximum ihrer Schärfe. Ist beides erreicht, so notiert man sich das Aussehen der Grenzlinie (ob farblos oder gefärbt und welcher Art die Färbung ist), ferner die Lage der Grenzlinie auf der Skala und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Ist, wie bei Terpentinöl, Leinöl u. a. der Farbensaum der Grenzlinie so breit, daß eine auf 0,1 Skalenteil genaue Ablesung nicht möglich ist, so ist die Benutzung einer Natriumflamme zu empfehlen, wie sie z. B. von dem in Abb. 10 abgebildeten Natriumbrenner geliefert wird.

Das Oberteil *A—J* paßt auf jeden Bunsenbrenner, dessen äußerer Rohrdurchmesser zwischen 10 und 13 mm liegt. Das mit Na-Salz getränkte Bimssteinstück *E* wird mittels der Schraube *J* der 5 cm breiten Flamme *D* so weit genähert, daß es diese eben berührt und färbt. Durch die rechteckige Blende *L* werden die flackernden Ränder der Flamme abgeschnitten. So liefert der Brenner dauernd eine rechteckige Leuchtfläche von überall fast gleicher Helligkeit, die den Beobachter bei längeren Messungsreihen bei weitem nicht so ermüdet wie eine mit der Perle gefärbte Natriumflamme von stets wechselnden Umrissen.

Die ganzen Skalenteile werden im Gesichtsfelde unmittelbar abgelesen. Zur Ermittlung der Zehntel dient die Mikrometerschraube (*G* in Abb. 11) in folgender Weise. Man bringt mit Hilfe der Schraube die Grenzlinie auf einen Teilstrich der Skala, dann gibt die Mikrometertrommel die Anzahl Zehntel an, die zu den von dem Teilstriche angezeigten ganzen Skalenteilen noch hinzuzufügen sind. Macht man eine größere Anzahl von Bestimmungen unmittelbar hintereinander, so lassen sich bei einiger Übung und unter Assistenz eines Gehilfen, der das Schmelzen und das Darreichen der kleinen Buttermengen übernimmt, in 1 Stunde leicht 25—30 Butterproben der refraktometrischen Prüfung unterwerfen.

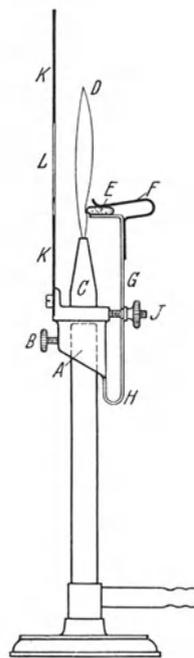


Abb. 10. Natriumbrenner mit breiter Flamme.

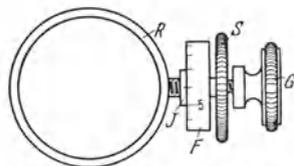


Abb. 11. Schematische Skizze der Mikrometerschraube (etwa  $\frac{1}{2}$  natürlicher Größe).

Die Prüfung der Justierung der Okularskala geschieht mit Hilfe einer Normalflüssigkeit, deren Grenzlinie annähernd farblos erscheint. Jedes Fläschchen ist mit einer Ordnungsnummer bezeichnet, und von einer Justiertabelle mit gleicher Nummer begleitet. Die Flüssigkeit, eine Paraffinölmischung, ist nach längstens einem Jahre durch neue zu ersetzen, da sie ihre Lichtbrechung langsam ändert.

#### Milchfettrefraktometer.

Dieses für die refraktometrische Bestimmung des Fettgehaltes der Milch und die Messung von Milchserum bestimmte Refraktometer unterscheidet sich vom Butterrefraktometer vor allem durch die Eigenschaften der Prismen des ABBESchen Doppelprismas und dementsprechend durch den Meßbereich. Die Okularskala des Milchfettrefraktometers umfaßt die Brechungsindizes  $n_D = 1,33$  bis  $n_D = 1,42$ , während diejenige des Butterrefraktometers von  $n_D = 1,42$  bis  $n_D = 1,49$  reicht; beide Refraktometer schließen sich also aneinander an. Da die Milch optisch inhomogen, also zu einer direkten refraktometrischen Untersuchung nicht geeignet ist, wird das Milchfett nach einem von WOLLNY<sup>1</sup> angegebenen, von NAUMANN<sup>2</sup> aufs Sorgfältigste ausgearbeiteten Verfahren in eine ätherische Lösung gebracht. Diese wird refraktometriert und die Ablesung der Okularskala ergibt die Fettprocente. Das Verfahren leistet gute Dienste; das Nähere siehe in der H. NAUMANNschen Abhandlung, die von der Firma Carl Zeiß-Jena bezogen werden kann.

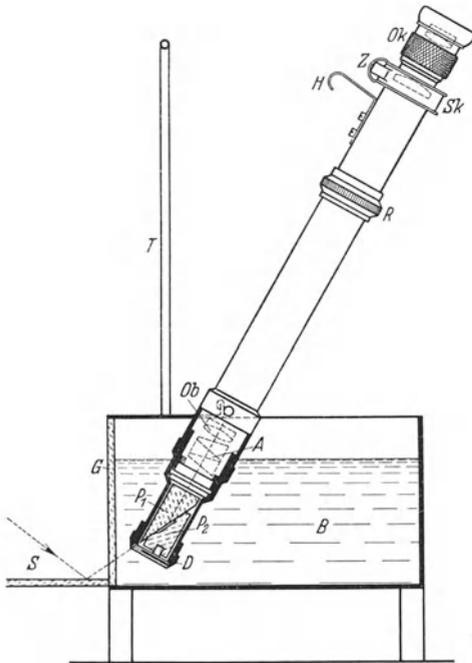


Abb. 12. Eintauchrefraktometer im Temperiertröge *B*, mit aufgestecktem Becherglas *D* und eingeschobenem Hilfsprisma *P*<sub>2</sub>. Die Probe ist als flacher Tropfen zwischen *P*<sub>2</sub> und *P*<sub>1</sub> enthalten. Der außerhalb des Wasserbades angebrachte Spiegel *S* wirft weißes Licht durch die Glaswand *G* und durch den runden Glasdeckel von *D* in die Prismen *P*<sub>2</sub> und *P*<sub>1</sub>; im Okulare erscheint eine scharfe Grenzlinie; durch Drehen an *R* wird das Kompensatorprisma *A* gedreht, und die Grenze farblos gemacht.

Das Eintauchrefraktometer.

Wie bei den zwei bisher besprochenen technischen Refraktometern finden wir auch beim Eintauchrefraktometer ein Fernrohr mit Okularskala in fester Verbindung

mit einem Glasprisma, das zur Erzeugung der Grenzstrahlen gebraucht wird. Die Probe ist aber beim Eintauchrefraktometer meist in so großer Menge vorhanden, daß das ganze, nackte Prisma des Refraktometers in die in einem kleinen Becherglase enthaltene Probe eingetaucht wird; das Prisma wird also sozusagen nur aus der einen, nicht aufklappbaren Hälfte des ABBESchen Doppelprismas gebildet. Die andere wird hier, unter dem Namen „Hilfsprisma“, nur benutzt, wenn man die Probe nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung hat,

<sup>1</sup> Erste Beschreibung des Verfahrens gegeben von H. TIEMANN: Leipziger Milch-Ztg. 1895, 24, 716f.

<sup>2</sup> H. NAUMANN: Leipziger Milch-Ztg. 1900, 29, 50—53, 66—68, 84—86.

wie z. B. bei der Messung von Blutserum; in Abb. 12 wird das Refraktometer mit dem Hilfsprisma  $P_2$  im Schnitt gezeigt.

Zwischen dem Prisma  $P_1$  und dem Fernrohrobjektiv  $Ob$  ist ein dreiteiliges Kompensationsprisma  $A$  drehbar angeordnet, das die Aufgabe hat, die Grenzlinie farblos zu machen. Die Mikrometerschraube zum Messen der Zehntel Skalenteile sitzt hier am Okulare (bei  $Z$ ). Da das Eintauchrefraktometer meist zu Reihenmessungen verwendet wird, benutzt man in der Regel einen „Temperiertrog  $A$ “, der 10 Bechergläser bestimmter Größe faßt; die Gläser hängen in einem schirmförmigen Blechkränze, den man an dem Griffe  $G$  drehen, aber auch als Ganzes samt den Gläsern herausheben kann. Das an dem Drahtbügel  $H$  aufgehängte Refraktometer taucht mit seinem Prisma in eines der 10 nummerierten Bechergläser ein (Abb. 13). Der Spiegel  $Sp$  wirft das Licht durch einen gläsernen Boden in das Temperierwasser und in das gerade betrachtete Becherglas.

#### Verlauf einer Messungsreihe.

Die ersten 10 Proben werden in 10 mit laufenden Nummern auf ihren mattierten Ringen bezeichnete Bechergläser gefüllt und zwar nur bis zum unteren Rande jedes Ringes, und dann der Reihe nach in die nummerierten Löcher des Drehgestells gesteckt, das schließlich mit einem Handgriffe in den runden Temperiertrog  $A$  eingehängt wird. In das erste der Bechergläser gebe man beim Beginne einer Versuchsreihe destilliertes Wasser. Hat man den Temperiertrog mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt, so vergleiche man zunächst die Anzeigen des Thermometers, das in das Temperierwasser taucht, und des Stifthermometers, das man in das erste Becherglas gestellt hat, wo es neben dem ebenfalls in das Becherglas eintauchenden Prisma des Refraktometers noch gut Platz hat. Beide Thermometer werden erst nach mehreren Minuten dieselbe Temperatur anzeigen; den anfänglichen Temperatúrausgleich verfolge man aber außerdem im Refraktometer. Die Grenzlinie zeigt die volle Schärfe erst an, nachdem das Prisma die Temperatur des Becherglasinhaltes angenommen hat. Stellt man die Grenze mit Hilfe der Meßschraube auf den einzigen erreichbaren ganzen Skalenteil ein, so zeigt sich in den ersten Minuten ein Wandern der Grenze, wenn der Temperatúrausgleich zwischen Becherglasinhalt und Temperierwasser noch andauert. Sicherer als das Ablesen der Thermometer beweist der Stillstand der Grenzlinie im Gesichtsfeld, daß das Temperierwasser, die Probe im Becherglase und das eingetauchte Prisma eine und dieselbe Temperatur angenommen haben. Dann werden die ersten 10 Proben mühelos durchgemessen. Um für eine zweite Reihe von 10 Proben das glücklich erreichte Temperaturgleichgewicht nicht zu gefährden, empfiehlt sich zweierlei: erstens möglichste Annäherung der Wassertemperatur an die Zimmertemperatur, und zweitens die Vortemprierung der für die Messung bestimmten Proben in flachen Blechwannen, z. B. Entwicklerschalen. Nur leicht verdunstende, z. B. alkoholische Lösungen, sind, in die Bechergläser gefüllt, vor

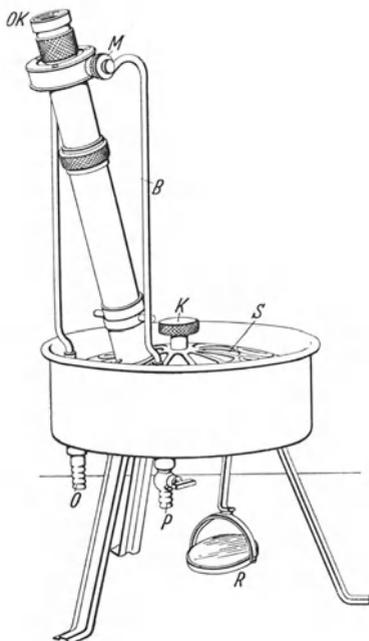


Abb. 13. Runder Temperiertrog  $A$  mit Bügel  $B$  und Spiegel  $R$ ;  $K$  ist der Griff des schirmförmigen Halters für die 10 im Wasser hängenden Bechergläser. Das Temperierwasser tritt bei  $P$  ein und bei  $O$  aus.

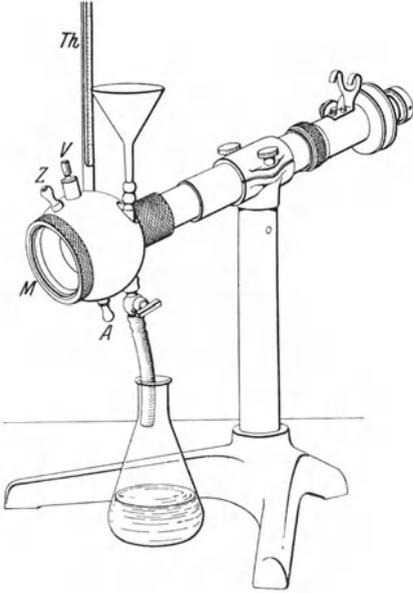


Abb. 14. Eintauchrefraktometer mit aufgesteckter Durchflußcuvette nach W. GOLDBACH. Die Probe wird, während der Abflußhahn geschlossen ist, in den Glastrichter eingefüllt und fließt nach der Messung durch Öffnen des Abflußhahnes ab.

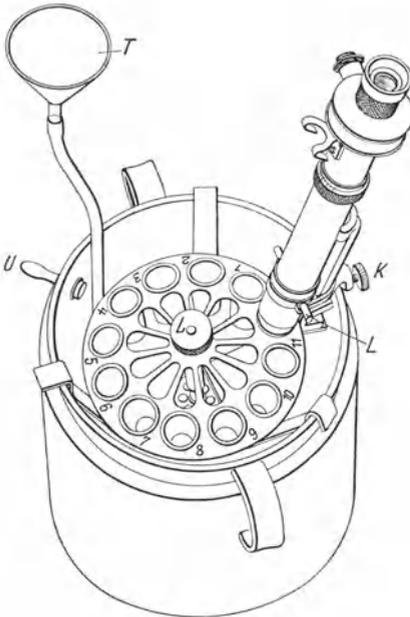


Abb. 15. Temperierbad mit Halter *KL* für das Refraktometer mit dem Schirmgestell für 10 Bechergläser. Der Einfülltrichter *T* mit seinem ringförmigen, mit vielen feinen Löchern versehenen Rohre sorgt für eine schnelle Durchmischung des etwa nachgefüllten Temperierwassers; der Spiegel unter dem Refraktometer ist nicht zu erkennen. Das Bad ist durch einen Filzmantel gegen Temperaturschwankungen geschützt.

Verdunstung zu schützen. Alle vorzutemperierenden Proben müssen vor unmittelbarem Sonnenschein bewahrt werden. Über den Nutzen bekannter Temperaturkoeffizienten und von Temperaturkorrektionsstafeln, wie sie z. B. in B. WAGNERS neuem Tabellenwerke aufgenommen sind, vgl. Abschnitt III A. Nur wo durch eine Arbeitsvorschrift eine bestimmte Temperatur vorgeschrieben ist, hat man diese einzuhalten; für alle wiederkehrenden Messungen betriebsmäßiger Art dagegen macht man sich von dem Zwange einer Normaltemperatur frei durch die selbständige Festlegung von Temperaturkorrektionsstafeln. Für das kontinentale Klima hat der Temperaturbereich von 15—25° C, für die Tropen der von 25—35° C sich als ausreichend erwiesen.

Handelt es sich öfter um die Messung großer Massen sehr ähnlicher Proben, so empfiehlt es sich, das Refraktometer in ein schweres Laboratoriumsstativ einzuklemmen und auf das Prismenende des Refraktometers die Durchflußcuvette nach W. GOLDBACH (Abb. 14) aufzustecken. Die gut vortemperierten Proben werden der Reihe nach eingefüllt, gemessen und abgelassen. Jede folgende Probe reinigt nach dem Durchspülprinzip das Innere der Cuvette; Vorversuche dienen zur Ermittlung der dafür erforderlichen Mindestmenge an Lösung. Falls nicht bei Zimmertemperatur gearbeitet werden kann, leitet man einen Heizwasserstrom bei *Z* ein, der bei *A* austritt. Für zähflüssige Proben ist das an sich recht leistungsfähige Meßverfahren nicht geeignet.

Zu gelegentlichen Messungen dient das insbesondere in den Kliniken vielfach benutzte Temperierbad (Abb. 15). Es wird mit etwa 10 l Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Sein Schirmgestell nimmt 10 Bechergläser auf. Als Lichtquelle dient eine genügend hoch aufgehängte und dadurch nicht wärmende matte Glühlampe, deren Licht durch einen Spiegel am unteren Ende des Halters von unten in das gerade unter dem Refraktometer befindliche Becherglas geworfen wird, von wo es in das Refraktometer dringt. Will man auch hier rasch arbeiten, so hüte man sich, bei dem jedesmaligen Trocknen des Refrakto-

meterprismas dieses durch die Hand ohne Not zu erwärmen; Unschärfe der Grenzlinie deutet wiederum auf nicht völlig beendeten Temperatenausgleich hin oder auf mangelnde Reinigung des Prismas.

Für ambulanten Gebrauch, z. B. bei Apothekenrevisionen ist das neue, auf Anregung B. WAGNERS ausgearbeitete einfache Temperiergestell (Abb. 16) bestimmt, das mit einem Handgriffe an dem durch einen Fuß *F* ergänzten Spiegelhalter zu befestigen ist.

Es besteht im wesentlichen aus einer kleinen, für die Aufnahme von zwei Bechergläsern bestimmten Temperierwanne *Tr* mit gläsernem Boden sowie einem neigbaren Spiegel *S* darunter. Die Bechergläser hängen in dem seitlich verschiebbarem Deckel *B*, aus dem das auf dem Boden der Wanne stehende, auch als Rührer ausgebildete Thermometer herausragt. Hat man die erste Probe gemessen, so schiebt man den Deckel so zur Seite, daß das zweite Becherglas an die Stelle des ersten rückt, also über den Spiegel zu hängen kommt. Das abgewischte, aber nicht erwärmte, Refraktometer wird dann in die zweite Probe eingetaucht. Während des Temperaturausgleichs (Vortemperierung!) wird eine dritte Probe an den Platz der ersten gebracht, so daß eine stetige Folge von Messungen gewährleistet wird. Auch hier sind kleine, wenn auch noch so begrenzte Temperaturkorrekturtafeln die Voraussetzung dafür, daß man von dem Zwange einer Normaltemperatur frei geworden ist. Um leichter verdunstende Lösungen, z. B. alkoholische Destillate, zu messen, macht man von dem aufsteckbaren Metallbecher Gebrauch, der als Ganzes in die gut gefüllte Temperierwanne eintauchen muß, wenn man sich vor rätselhaften Befunden bewahren will. Dabei wird der Deckel der Wanne nicht benutzt. Eine besondere kleine Lampe *L*, die keine störende Erwärmung des Temperierwassers hervorrufen kann, hat sich hierbei gut bewährt. Sie wird von der Batterie *TB* gespeist und hat, ebenso wie der Halter, die Wanne, der Fuß, das Thermometer, das Lämpchen und 4 Bechergläser in dem gegen früher nur wenig vergrößerten Holzetui des Eintauchrefraktometers Platz gefunden, das so zu einem Reiseinstrument, ähnlich wie das längst bekannte Reisemikroskop, ausgestaltet worden ist.

Zur Erweiterung des Meßbereiches, der von dem um die Anerkennung refraktometrischer Meßmethoden hochverdienten F. Utz angeregt wurde, ist das Prisma so abgeändert worden, daß es vom Fernrohre bequem abgeschraubt und gegen 5 andere ausgewechselt werden kann. Die Meßbereiche der 6 Prismen sind in folgender Tabelle (S. 278) angegeben; die 3 ersten Prismen bedecken

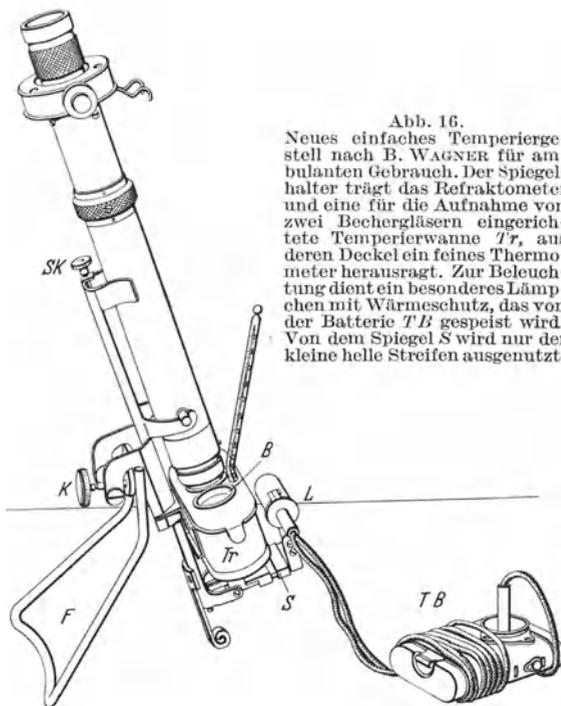


Abb. 16.  
Neues einfaches Temperiergestell nach B. WAGNER für ambulanten Gebrauch. Der Spiegelhalter trägt das Refraktometer und eine für die Aufnahme von zwei Bechergläsern eingerichtete Temperierwanne *Tr*, aus deren Deckel ein feines Thermometer herausragt. Zur Beleuchtung dient ein besonderes Lämpchen mit Wärmeschutz, das von der Batterie *TB* gespeist wird. Von dem Spiegel *S* wird nur der kleine helle Streifen ausgenutzt.

gerade den Meßbereich des Milchfettrefraktometers, die 3 letzten (Prismen IV bis VI) den des Butterrefraktometers. So können insbesondere Öle, falls sie genügend einheitlich und optisch homogen sind, mit einer dem Butterrefraktometer gegenüber etwa dreimal höheren Genauigkeit untersucht werden; allerdings muß dabei die Temperatur aufs sorgfältigste durchgeführt und bei manchen Ölen als Lichtquelle eine Natriumlampe, am besten sogar eine elektrische, herangezogen werden.

Tabelle  
der Meßbereiche der  
6 Prismen.

Prisma Nr.	$n_D$
I	1,325—1,367
II	1,366—1,396
III	1,395—1,421
IV	1,419—1,449
V	1,445—1,473
VI	1,468—1,492

untersucht werden; allerdings muß dabei die Temperatur aufs sorgfältigste durchgeführt und bei manchen Ölen als Lichtquelle eine Natriumlampe, am besten sogar eine elektrische, herangezogen werden. Bis jetzt scheint der Hauptnutzen des erhöhten Meßbereichs in der Verfolgung der zeitlichen Veränderung betriebsmäßig behandelter Ölproben zu liegen, neuerdings gibt es hierfür heizbare Prismen. Das jüngste Prisma („8“) ist für die Messung der Normalgewichtslösungen in der Zuckerindustrie bestimmt.

#### ABBESches Refraktometer.

Ein Refraktometer für feste Körper und Flüssigkeiten wurde von E. ABBE<sup>1</sup> bereits im Jahre 1874 beschrieben. Gegenüber dem bis dahin allein üblichen Verfahren, den Brechungsquotienten durch Messung eines Prismas mit einem Spektrometer zu bestimmen, d. h. aus gemessenen Winkelwerten zu berechnen, bedeutete die Einführung des ABBESchen Refraktometers, das die Brechungsindices selbst anzeigt und jede Rechnung überflüssig macht, einen großen Fortschritt. Die Aufmerksamkeit weiterer Kreise wurde jedoch auf das ABBESche Refraktometer erst auf dem Umwege über das viel jüngere Butterrefraktometer gelenkt. Nachdem der Wert einer bequemen Ermittlung des Brechungsindex an diesem Instrumente erkannt war, wurde eine große Reihe von Substanzen mit dem Butterrefraktometer durchgemustert. Dabei stellte es sich heraus, daß der Meßbereich des Butterrefraktometers für viele Zwecke zu klein war, und man besann sich sozusagen auf das praktisch alle Flüssigkeiten umfassende ABBESche Refraktometer.

**Bau und Wirkungsweise:** Das Refraktometer besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen:

1. dem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten ABBESchen Doppelprisma  $AB$ , das mittels einer Alhidade ( $J$  in Abb. 17) um eine horizontale Achse drehbar ist;
2. einem Fernrohre zur Beobachtung der Grenzlinie der Totalreflexion;
3. dem drehbaren Kompensator, der die Grenzlinie farblos zu machen hat, und
4. einem mit dem Fernrohre fest verbundene Sektor  $S$ , auf dem die Teilung nach Brechungsquotienten angebracht ist.

Das Doppelprisma ( $AB$ , Abb. 17<sup>2</sup>) wird gebildet von zwei gleichen, je in eine Metallfassung eingekitteten Flintprismen von hoher Lichtbrechung; die zu untersuchende Flüssigkeit (einige Tropfen) kommt als etwa 0,15 mm dicke Schicht zwischen die einander zugewendeten inneren Flächen der Prismen.

Zum Öffnen und Schließen des Doppelprismas dient eine nach Art eines Bajonettverschlusses eingerichtete Schraube. Will man die Prismen mit einer kleinen Flüssigkeitsmenge beschicken, ohne das Prismengehäuse zu öffnen, so läßt man wie im Butterrefraktometer nach dem Lösen der Schraube einige Tropfen in die trichterförmig erweiterte Mündung eines engen Kanals (in der

<sup>1</sup> E. ABBE: Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreungsvermögens fester und flüssiger Körper. Von A. ABBE. Jena 1874.

<sup>2</sup> Vgl. C. PULFRICH: Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898, 18, 107f.

Abbildung nicht zu sehen) eintreten. Zieht man die Schraube an, so erfüllt die Flüssigkeit durch capillare Wirkung den ganzen Zwischenraum zwischen beiden Prismen. Diese Einrichtung ist für die Untersuchung von schnell verdunstenden Flüssigkeiten, z. B. der Ätherfettlösung bei der refraktometrischen Milchfettbestimmung bestimmt. Von zähen Flüssigkeiten (Harzen usw.) bringt man einen nicht zu großen Tropfen mittels eines Glasstabes auf die matte Prismenfläche des geöffneten Doppelprismas, schließt es und läßt, um die während des Öffnens eingetretene Abkühlung oder Erwärmung der Prismen wieder auszugleichen, das Refraktometer einige Minuten stehen, bevor man die Messung macht.

Die Grenzlinie wird durch Drehen des Doppelprismas mittels der Alhidade in folgender Weise in das Gesichtsfeld des Fernrohres gebracht: Aus der tiefsten Lage, bei der der Index auf  $n = 1,3$  zeigt, wird die Alhidade bei festgehaltenem Sektor aufwärts gedreht, bis das anfangs helle Gesichtsfeld von seiner unteren Hälfte her dunkel wird; die Trennungslinie zwischen der hellen und der dunklen Hälfte des Gesichtsfeldes ist die Grenzlinie. Infolge der Brechung des Lichts durch das zweite Flintprisma erscheint die Grenzlinie bei der Benutzung von Tages- oder Lampenlicht zunächst als ein farbiger Saum, der zu einer genauen Einstellung nicht geeignet ist. Diesen Farbsaum zu einer farblosen Trennungslinie zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes zu machen, ist die Aufgabe des Kompensators.

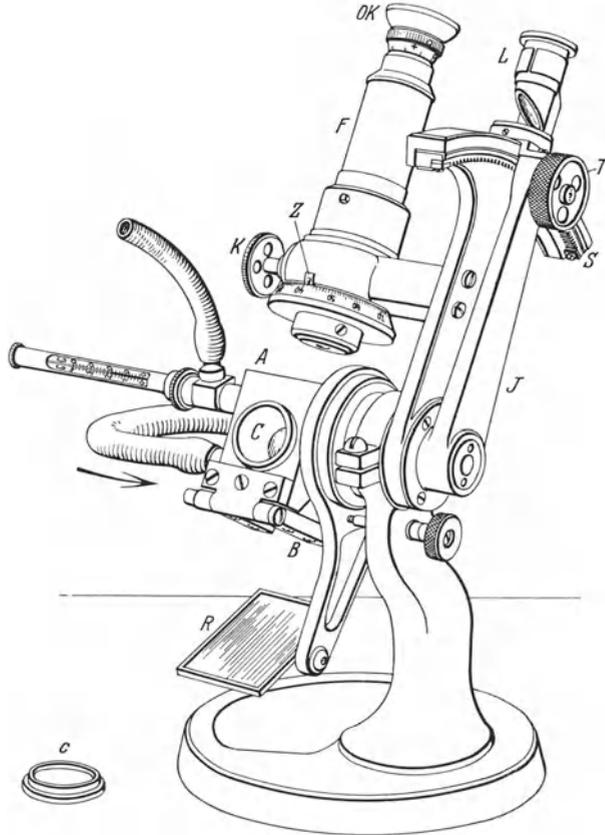


Abb. 17. Refraktometer nach ABBE mit heizbaren Prismen ( $\frac{1}{3}$  natürlicher Größe). Das auf den Spiegel *R* auffallende Tageslicht tritt durch das für die Messung geschlossene Doppelprisma *AB* hindurch und in das Fernrohr *F*; der Pfeil gibt die Richtung des um die Prismen fließenden Heizwassers an, das Thermometer ist der Rausersparnis wegen verkürzt gezeichnet. Die Teilung befindet sich auf dem Sektor *S*. Das Fenster *C* läßt das Licht für die Beobachtung „im reflektierten Lichte“ eintreten.

Der Kompensator, der in dem Tubus des Fernrohres zwischen dem Objektiv und dem Doppelprisma seinen Platz hat, besteht aus zwei gleichen, für die *D*-Linie geradsichtigen Amici-Prismen, die mittels der Schraube *M* gleichzeitig in entgegengesetztem Sinne um die Fernrohrachse gedreht werden. Durch diese Drehung nimmt die Dispersion des Kompensators alle Werte von Null bis zu dem doppelten Betrage der Dispersion eines einzelnen Amici-Prismas an. Man kann daher die obenerwähnte Dispersion der Grenzlinie, die sich als farbiger

Saum im Fernrohre zeigt, unwirksam machen, indem man dem Kompensator durch Drehen an  $M$  eine gleichgroße, aber entgegengesetzte Dispersion gibt. Die entgegengesetzt gleichen Dispersionen heben sich alsdann auf: die Grenzlinie erscheint farblos und scharf.

Die Grenze wird nunmehr auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes eingestellt, indem man das Doppelprisma noch ein wenig gegen das Fernrohr dreht. Mit der an der Alhidade befindlichen Lupe wird nun die Lage des Indexstriches in der Teilung des Sektors abgelesen. Die Ablesung liefert den Brechungsquotienten  $n_D$  der untersuchten Substanz selbst, ohne jede Rechnung, mit einer Genauigkeit von etwa zwei Einheiten der vierten Dezimale. Aus der gleichzeitigen Ablesung an der Trommelteilung des Kompensators ( $Z$  in Abb. 17) ist mit Hilfe einer besonderen Tabelle nach einer kurzen Rechnung die mittlere Dispersion  $n_F - n_C$  zu entnehmen. Die Genauigkeit der Dispersionsmessung wird erhöht, wenn man das Mittel aus zwei um  $180^\circ$  verschiedenen Ablesungen an der Trommel nimmt.

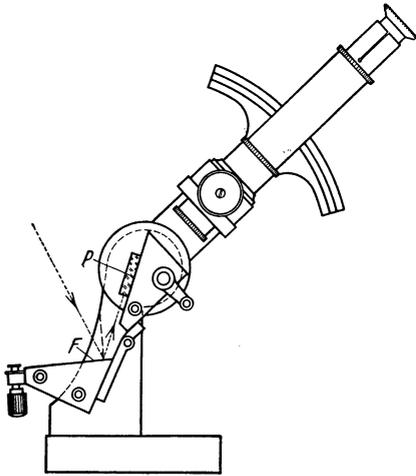


Abb. 18. Justierplättchen  $P$ , mit streifend einfallendem Lichte zu messen.

Da der Brechungsquotient von Flüssigkeiten sich mit der Temperatur verändert, ist es wichtig, zu wissen, welche Temperatur die im Doppelprisma eingeschlossene Flüssigkeitsschicht während der Messung hatte, und nötig, die Angabe des ermittelten  $n_D$ -Wertes durch diejenige der Temperatur zu ergänzen. Die Heizvorrichtungen sind in Abschnitt III A behandelt.

Die Justierung des Refraktometers ist ab und zu zu prüfen. Diesem Zwecke dient das jedem Apparate beigegebene Justierplättchen aus einem Glase von bekanntem Brechungsindex, der in die obere matte Fläche des Plättchens eingätzt ist.

Das Plättchen ist mit zwei planpolierten Flächen versehen, die eine scharfe Kante bilden. Zur Prüfung des Refraktometers mißt man den Brechungsindex des Plättchens  $P$  mit größter Sorgfalt, indem man das Plättchen mehrmals auflegt und nach jeder Messung die Prismenfläche wieder reinigt.

Wie Abb. 18 zeigt, wird das Doppelprisma geöffnet und das Plättchen  $P$  mit etwas Monobromnaphthalin an der polierten Fläche des festen Prisma befestigt. Das bewegliche Prisma wird so weit heruntergeklappt, daß das auf die blanke Metallfläche  $F$  fallende Licht des hellen Himmels in der skizzierten Weise in das Plättchen eintritt. Man hüte sich davor, das Bild des Randes eines Fensterbalkens oder des Firstes eines Daches als die Grenzlinie anzusehen. Im Zweifelsfalle lege man ein Stück weißes Papier auf die Fläche  $F$ , die Grenzlinie ist dann in dem etwas dunkleren Gesichtsfeld mit Sicherheit zu erkennen. Das Mittel aus allen Messungen wird mit dem auf dem Plättchen angegebenen Werte verglichen. Stimmen beide Zahlen bis auf etwa zwei Einheiten der vierten Dezimale überein, so ist das Refraktometer justiert. Größere Abweichungen deuten darauf hin, daß im Refraktometer Lagenveränderungen einzelner Teile stattgefunden haben, die die Neujustierung des Instrumentes wünschenswert erscheinen lassen, diese nimmt man nach der Anleitung in der Gebrauchsanweisung vor.

Da das ABBESCHE Refraktometer mit heizbaren Prismen vielfach auch für diejenigen Zwecke benutzt wird, für die in erster Linie das Butter-

refraktometer und das Milchfettrefraktometer bestimmt sind, werden zur Umrechnung der gefundenen Werte  $n_D$  in die Skalenteile des Butter- bzw. des Milchfettrefraktometers, und umgekehrt, Umrechnungstabellen jedem ABBESchen Refraktometer beigegeben.

Auf eine Anregung aus der holländisch-indischen Zuckerindustrie wird auf dem Sektor auf besonderen Wunsch neben der Teilung nach Brechungsindices eine zweite nach „Trockensubstanzprozenten“ von industriellen Zuckersäften aller Art angebracht, und zwar entweder eine Teilung von 0—95% für die kontinentale Zuckerindustrie, geltend für 20°, oder eine solche von 0—85% für die koloniale Zuckerindustrie, geltend für 28°. Versuchsweise wurde andererseits die Teilung des Butterrefraktometers neben derjenigen nach Brechungsindices angeordnet, für solche Beobachter, die sich mit einer Schätzung der Fünftel Skalenteile begnügen, gegenüber der mikrometrischen Messung der Zehntel Skalenteile im Butterrefraktometer; die Einrichtung hat sich als recht bequem erwiesen und wird beibehalten.

Für die Messung besonders dunkler Proben ist neuerdings das ABBESche Refraktometer dadurch eingerichtet, daß man durch Abnahme eines Deckels  $c$  in Abb. 17 dem Lichte Gelegenheit gibt, ohne durch die eingefüllte Probe gedrungen zu sein, an der von der Probe benetzten Prismenfläche gespiegelt und so in das Fernrohr geworfen zu werden. Die Bildung einer Grenzlinie aus reflektiertem Lichte ist oben in Abschnitt B 1 b beschrieben. Die Einrichtung hat sich zur Untersuchung von Melassen, dunklen Teerölen usw. bestens bewährt.

Das ABBESche Refraktometer der Firma Askaniawerke in Berlin-Friedenau führt den Namen Universal-Refraktometer. Es hat ebenfalls eine Doppelteilung nach Brechungsindices und nach Trockensubstanzprozenten, die Teilung befand sich bei der ersten Konstruktion<sup>1</sup> auf einer Glasplatte im Gehäuse des Refraktometers wie im Zuckerrefraktometer, wird aber bei der zur Zeit im Entstehen begriffenen Neukonstruktion auf einer Spiraltrommel angebracht, wie sie sich bei den festarmigen Spektralapparaten (HILGER, PELLIN, ZEISS) seit Jahren bestens bewährt hat.

### b) Refraktometer für agrikulturehemische und technische Untersuchungen.

Hand-Zuckerrefraktometer: Nachdem schon jahrelang eine besonders leichte Bauart des Zuckerrefraktometers (s. w. unten) in China von den Aufkäufern von Holzöl sozusagen auf Reisen benutzt worden war, fand in den Zuckerplantagen auf Formosa das leicht in einer Tasche zu tragende Hand-Zuckerrefraktometer rasch Eingang (Verfertiger Askaniawerke A. G. Berlin-Friedenau, C. P. Goerz-Berlin und Carl Zeiß-Jena). Es besteht nur aus einem kleinen Fernrohre  $F$  mit Okularskala und einem damit festverbundenen Prisma  $P$  mit Schutzdeckel  $D$  (Abb. 19).

Zur Probenahme dient bei der Messung des frischen Saftes von Zuckerrohr ein Messer, mit dem man an der Schnittstelle einige Tropfen des Saftes auffängt und sofort auf den Deckel  $D$  gibt. Etwas umständlicher verfährt man bei der Untersuchung einer noch in der Erde stehenden Zucker- oder Futterrübe. Hier wird mit Hilfe des Rübenstechers  $St$  (Abb. 20) ein Kern aus

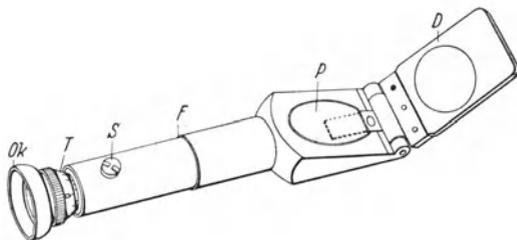


Abb. 19. Hand-Zuckerrefraktometer mit dem zur Füllung aufgeklappten Deckel  $D$ , dem Prisma  $P$ , dem Fernrohre  $F$  mit Okular  $Ok$  und der Justierschraube  $S$ , die zur Berichtigung der Lage der Okularskala dient.

<sup>1</sup> Vgl. die Schrift H. SCHULZ u. W. EWALD: Über die Verwendung der Refraktometer. Weimar: R. Borkmann 1927.

dem obersten Drittel der Rübe herausgebohrt, mit dem Stifte *O* aus dem Stecher herausgedrückt und in die Wanne *N* der Handpresse gelegt.

Durch einen starken Druck preßt man aus dem Bohrkern einige Tropfen Saft, die man im Refraktometer auffängt; die Messung schließt sich augenblicklich an, liefert aber nicht den Zuckergehalt, sondern den Trockensubstanzgehalt des Frischsaftes. Weiche Beeren, wie Himbeeren oder Weinbeeren, können mit der Hand so zerdrückt werden, daß man wenige saubere Tropfen Saft gewinnt. Die Angaben der Skala gelten streng für 20°; je 3° Temperaturzuwachs erfordern eine Korrektur von + 0,2%, 3° Temperaturabnahme einen Abzug von 0,2%. Für die nach jeder Messung nötige Reinigung muß man einen kleinen Vorrat an Trinkwasser bei sich führen. Die Messungen, die z. B. an jeder Parzelle eines großen Rübenplanes, oder in bestimmten Teilen eines Weinberges von Woche zu Woche wiederholt werden, geben Aufschluß über die Veränderung des Reifegrades der untersuchten Früchte; die ausgedehnte Anwendung dieser

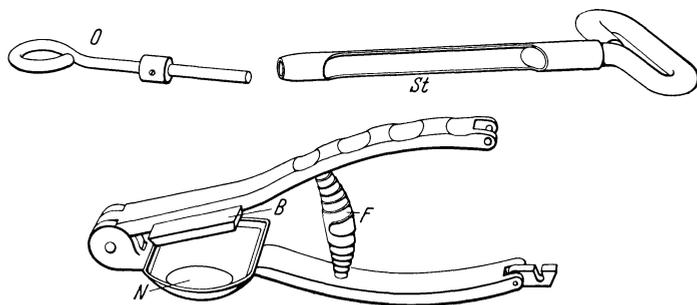


Abb. 20. Handpresse mit Wanne *N* und Preßbacken *B*; Rübenstecher *St* und Stift *O*.

Betriebskontrolle in Übersee hat schon erheblichen wirtschaftlichen Nutzen gestiftet durch Steigerung des Ernteertrags. Auf dem Kontinente sind mannigfache Versuchsreihen im Gange, auch zur Kontrolle der etwa in Fässern angelieferten frischen Beeren<sup>1</sup>. Ähnlich wirken die Tomaten-Refraktometer (C. Zeiß).

Refraktometer für die Zucker- und die Ölindustrie. Der große Meßbereich des ABBESCHEN Refraktometers wird von vielen Betriebslaboratorien nie ausgenutzt, da die dort auffallenden Proben selten einen höheren Brechungsindex als etwa 1,540 haben. Daher ging aus bestimmten Verbraucherkreisen die Anregung hervor, ein technisches Refraktometer mit verkürztem Meßbereich, aber etwas ausgedehnterer Teilung zu schaffen. So entstanden die auf Massenuntersuchungen zugeschnittenen Zuckerrefraktometer der Firmen Carl Zeiß (1913), C. P. Goerz (1913) und der Askaniawerke (1916), die untereinander in der Form verschieden, in der Meßgenauigkeit aber eng verwandt sind; von dieser sei wenigstens die Konstruktion des Zeiß-Werkes kurz beschrieben, die sich an eine nach den Bedürfnissen der bedeutendsten deutschen Rübensamenzuchtanstalten gebaute und dort bewährte Form eng anschließt. Das in Abb. 21 dargestellte Refraktometer für die Zucker- und Ölindustrie ist so durchkonstruiert, daß seinen beweglichen Teilen auch bei raschem Arbeiten nicht besonders geschulter Kräfte durch überschüssige Saftmengen kein Schaden zugefügt werden kann.

Das Doppelprisma *EH*, das in Abb. 21 zugeklappt ist, sitzt fest an der großen Dose. In deren Innerem dagegen ist der mittels *K* drehbare Kompensator, das

<sup>1</sup> H. ECKART: Refraktometrische Studien an Fruchtsäften. *Konserven-Ind.* 1930, 17, Nr. 48 u. 49; ferner A. MEHLITZ: Über Traubenpektin. *Allg. deutsche Konserven-Zeitung* „Die Konserven-Industrie“ 1933, Nr 8, 9, 10 u. 12.

Fernrohrobjektiv und die von außen erkennbare Skala *Sk* untergebracht, nur das an einem Hebel um die Achse *Z* schwingbare Okulare *O* ist außerhalb der Dose. Das Doppelprisma wird mit dem Griffe *G* geöffnet und schnappt beim Schließen federnd zu; der Beobachter stellt durch Drehen am Okulararme die Grenzlinie, die er mit dem Kompensatorknopfe *K* farblos gemacht hat, auf eine Strichmarke ein. Die Enden der Marke, oder die Grenze selbst, zeigen im Gesichtsfelde rechts den gesuchten Prozentwert — wiederum nicht Zuckergehalt, sondern Trockensubstanzprozente —, oder links den Brechungsindex an; das Auge des Beobachters blickt also ohne nach der Einstellung der Grenzlinie seinen Platz oder seine Akkommodation zu verändern, nur zur Seite und ist sofort imstande, die Ablesung vorzunehmen. Bei Serienuntersuchungen ist an der Einstellung des Kompensators stundenlang nichts zu ändern; so können, wenn drei Personen an einem Refraktometer-tische arbeiten, in der Stunde bis zu 200 Saftproben gemessen und protokolliert werden.

Bei der Messung von Ölen, Lacken, organischen Betriebsstoffen oder Lösungsmitteln muß der Kompensator mit aller Sorgfalt betätigt werden, liefert aber dann auch eine wirklich haarscharfe Grenzlinie, vorausgesetzt, daß die Temperierung ohne Sprünge arbeitet. Dunkle Proben aller Art werden, wie im *Abbeschen* Refraktometer, nach einiger Übung im reflektierten Lichte gemessen, wenn auch nicht so rasch wie im durchfallenden. Um das reflektierte Licht einzuschalten, schließt man mittels *H* die Öffnung *F* und entfernt den Stopfen *E*; der Spiegel wird dann so gesenkt, daß er das Licht in das runde nun freie Fenster eintreten läßt.

Betriebsrefraktometer: Während alle anderen technischen Refraktometer, darunter auch das sog. Betriebsrefraktometer der Askaniawerke, ihren Platz in der Regel im Laboratorium haben, wo aus verschiedenen Teilen eines Betriebes die Proben zur Untersuchung zusammenströmen, kann das Betriebsrefraktometer (Abb. 22) in einem Laboratorium überhaupt nicht benutzt werden, sondern nur im Betriebe selbst<sup>1</sup>. Es unterscheidet sich von allen sonstigen optischen Meßinstrumenten dadurch, daß die Proben nicht zu ihm gebracht werden, sondern in dauernder Berührung mit ihm sind. Man baut das Betriebsrefraktometer in die Wand eines Kochapparates oder einer starken Rohrleitung ein, die von der zu prüfenden Flüssigkeit durchströmt wird. Seine optische Einrichtung ist demgemäß so gestaltet, daß die einzige von außen zugängliche

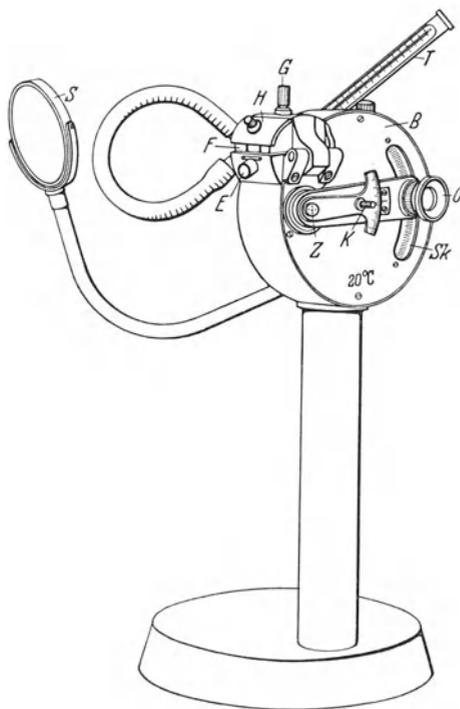


Abb. 21. Refraktometer für die Zucker- und Ölindustrie, mit Doppelprisma *EH*, Thermometer *T*, Fernrohr *O*, Skala *Sk* und Kompensatorgriff *K*. Vom Fernrohre ist nur das Okular *O* zu sehen; das Objektiv sowie der Kompensator selbst und die Skala sind in dem dosenförmigen Gehäuse geschützt gelagert. Zur Beleuchtung des Doppelprismas dient der Spiegel *S*.

<sup>1</sup> F. Löwe: Das Betriebsrefraktometer. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1925, 75, T. T. 360.

Prismenfläche von der in wallender oder strömender Bewegung befindlichen Betriebslösung bespült wird. Daher muß man sich auch hier mit der Beobachtung der Grenzlinie im reflektierten Lichte begnügen, ja sogar befreunden. Wie die schematische Abb. 22 lehrt, sitzt das Refraktometer fast ganz in der (schraffierten) Wand, seine linke senkrechte Begrenzungsfläche tritt sogar ein wenig in den mit Vakuum bezeichneten Innenraum des großen Kochgefäßes ein und wird, sobald das mit *W* bezeichnete Schutzstück mit Hilfe des kräftigen Hebels *H* zur Seite gedreht ist, von der Füllmasse bespült, die dann insbesondere auch die wichtigste Fläche *B* des großen Prismas *P* benetzt.

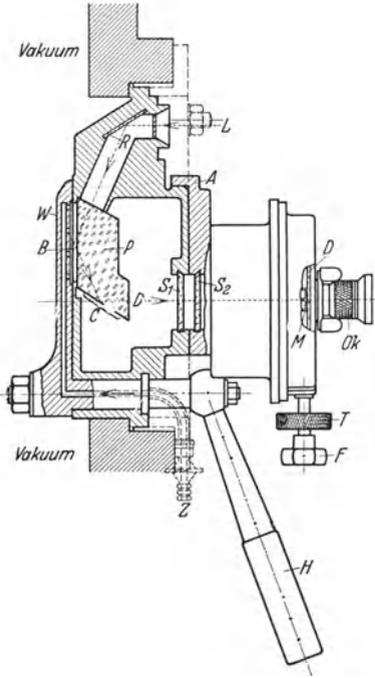


Abb. 22. Schematischer Schnitt durch das Betriebsrefraktometer. Während der Messung ist das Teil *W* zur Seite geschlagen, so daß der kochende Saft die Prismenfläche *B* bespült. Das von *L* kommende, an dieser gespiegelte Licht bildet im Fernrohr eine Grenzlinie, die man mit Hilfe des Okulares *Ok* beobachtet. *T* und *F* sind die Einstellschrauben für die Temperaturskala und das schwenkbare Fernrohr.

An dieser von einer auch in Abb. 23 zu sehenden Lichtquelle *L* her beleuchteten Fläche tritt die Scheidung der Strahlen in das helle Bündel der totalreflektierten und das geschwächte der partiellreflektierten ein, die im Fernrohr okulare sich in der wiederholt besprochenen Grenzlinie zu erkennen gibt. Das Gesichtsfeld ist von ganz besonderer Eigenart, es enthält nicht nur eine Prozentkala, sondern sozusagen eine stetige Folge solcher Skalen, die zu einer mit Prozentzahlen bezifferten Kurvenschar, also einem Diagramm, zusammengefaßt sind. Wegen der Abhängigkeit jeder Prozenttabelle von der Temperatur müßte man eigentlich, wenn man dem beobachtenden Kocher die Korrekturen ersparen will, mindestens für jeden einzelnen Celsiusgrad eine besondere Okularskala haben. In der Tat ist auch das Diagramm aus den 31 Skalen von 65—95°C entstanden.

Da man nun vor jeder Ablesung im Refraktometer die augenblicklich im Innern des Gefäßes herrschende Temperatur ablesen muß, ist der zweite Vorgang bei der Messung der, daß man die soeben abgelesene Temperatur an der Temperaturskala des Refraktometers mit Hilfe der Schraube *T* (Abb. 22 u. 23) einstellt; dabei verschiebt man das Okulardiagramm seitlich so, daß die der eingestellten Temperatur entsprechende Prozentteilung, ein schmaler senkrechter Ausschnitt aus der Kurvenschar, gerade durch die Fernrohrachse geht, die durch eine Ringmarke im Gesichtsfelde eindeutig bezeichnet ist. Jetzt kommt der dritte Teil der Messung, man schwenkt das Fernrohr mit dem Griffe *F* langsam soweit, bis die Ringmarke, genauer gesagt, deren kräftiger Mittelpunkt, in der Grenzlinie steht. Nunmehr ist man fertig zur Ablesung. Der Punkt erscheint zwischen zwei etwas schräg verlaufenden Linien des Diagramms. Man notiert die Linie, die die kleinere Prozentzahl trägt, schätzt den Abstand des Punktes von dieser Linie nach Fünfteln oder Zehnteln des Intervalls und fügt den Bruchteil den ganzen Prozenten hinzu. Schließlich wird noch die Thermometeranzeige notiert, da der Gang der Temperatur für den Verlauf des langen, vielleicht 24stündigen Kochprozesses ebenfalls ein wichtiges Kennzeichen ist. Auf Grund der in Raffinerien, Marmeladefabriken und Stärke-

fabriken gewonnenen Erfahrungen ist eine Betriebsvorschrift ausgearbeitet worden, die auch genaue Anweisungen für eine pflegliche Behandlung des Refraktometers während der etwas gefährlichen Periode des Ausdampfens und des Ausspritzens des Vakuums enthält.

Die Eigenart des Instrumentes ermöglicht in gleich bequemer Weise Studien über den Kochprozeß wie eine auf anderem Wege bisher nicht erreichbare stetige Kontrolle der Betriebsführung, mit der die verantwortlichen Kocher sich rasch und gern vertraut gemacht haben.

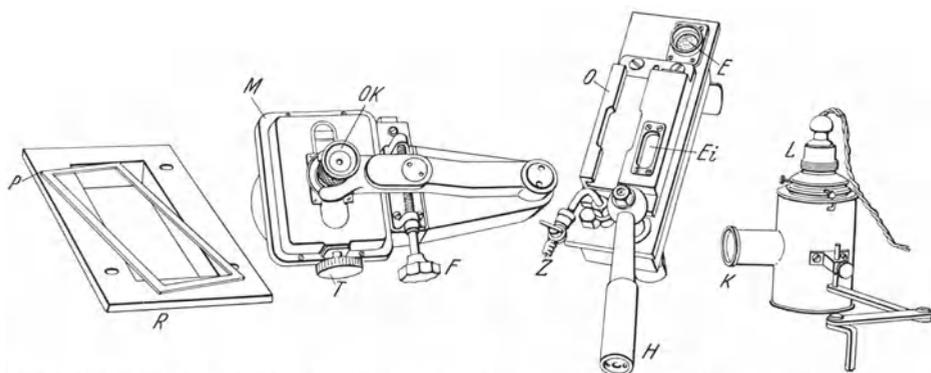


Abb. 23. Die Hauptteile eines Betriebsrefraktometers, von links nach rechts der Halterahmen *R*, das abnehmbare Fernrohrteil *M* mit Okular *OK* und den Einstellschrauben *T* und *F*, das ortsfeste Teil *O* mit dem Handgriffe *H* zum Abwischen der inneren Prismenfläche und die Lampe *LK*.

### e) Einfluß der Temperatur auf den Brechungsindex von Flüssigkeiten.

#### a) Temperiereinrichtungen.

Sobald die Refraktometer ihren Einzug in die chemischen Laboratorien hielten, trat das Bedürfnis auf, mit ihnen eine jederzeit betriebsbereite Einrichtung zu verbinden, die das Refraktometer auf eine gleichmäßige einstellbare bekannte Temperatur zu bringen hatte. Von dem in der Physik üblichen, sehr genauen Verfahren der Heizung mit dem Dampfe reiner siedender Flüssigkeiten wie Äther (Siedep. 35°), Schwefelkohlenstoff (Siedep. 46—47°), Benzol (Siedep. 80—81°), Wasser (100°), Toluol (109—112°) und Xylol (137—141°) wird nur in dem EIJKMANSchen Refraktometer Gebrauch gemacht; dies liegt wohl nur daran, daß man an wenige feste Temperaturen gebunden ist und daß keine von diesen genügend nahe an der Zimmertemperatur liegt. Ebenso hat noch keine elektrische, wie bei den Brutschränken, automatisch einstellbare Heizvorrichtung allgemeine Verbreitung gefunden. Wegen seines großen Wärmeinhaltes ist ein fließender Heizwasserstrom wie in den Zentralheizungen unserer Häuser für die Temperierung der Refraktometer zwischen 10° und 99° am besten geeignet. Wie bei der Beschreibung der Refraktometer mehrfach erwähnt, genügt es, bei gelegentlichen Messungen aus einem großen 20 l oder mehr fassenden eisernen Vorratsgefäße, das mit Wasser von etwas höherer als der gewünschten Temperatur gefüllt ist, einen durch einen Quetschhahn mit Schraube leicht drosselbaren Strom durch das heizbare Refraktometer oder durch die Temperiergefäße des Eintauchrefraktometers zu schicken; so lassen sich außer der Zimmertemperatur auch die Normaltemperaturen für Fette (40°) und Öle (25°) leicht herstellen, insbesondere, wenn die Temperatur des Vorratsgefäßes durch einen Wärmeschutz hoch gehalten, oder durch ein Flämmchen geregelt wird. Mannigfaltiger ist die Wirkungsweise der PULFRICHSchen Einrichtung, einer Heizspirale für einen fließenden Wasserstrom, der auf konstantem Druck

gehalten wird. Ihre große Verbreitung verdankt diese Einrichtung dem Umstande, daß man kleine Temperaturunterschiede zwischen der gerade vorhandenen Temperatur und der gewünschten Normaltemperatur durch Heben oder Senken des hoch aufgehängten Vorratsgefäßes leicht einstellen kann. Wegen der Einzelheiten muß auf die Gebrauchsanweisungen der Firmen Bausch & Lomb-Rochester, C. P. Goerz-Berlin und Carl Zeiß-Jena verwiesen werden. Eine große Erleichterung, namentlich bei jedem Wechsel der Temperatur bringt hier der neue Mischer nach A. BECKEL<sup>1</sup> (Verfertiger Firma E. Greiner, Glas-Instrumente, Düsseldorf), dessen Drosselhähne für den Warm- und den Kaltwasserstrom mit Finderteilungen versehen sind. Schließlich sei, insbesondere für Beobachtungen bei höheren Temperaturen (50° und mehr) auf den sehr bequemen Heißluftmotor mit Pumpe (Verfertiger Firma L. Heinrici-Zwickau i. Sa.) hingewiesen, der stundenlang einen Kreislauf des Wassers aus einem gut isolierten oder dauernd schwach geheizten Vorratskessel durch das Refraktometer und zum Kessel zurück unterhält. Die Messung der Temperatur erfolgt in allen Fällen im Refraktometerprisma, in dem Becherglase des Eintauchrefraktometers oder wenigstens unmittelbar neben diesem in der Temperierwanne.

β) Nutzen eines bekannten Temperaturkoeffizienten.

So wenig man jemals von der Notwendigkeit frei werden wird, die Messung der Lichtbrechung bei konstanter und bekannter Temperatur auszuführen, so sicher ist andererseits, daß man sich mehr und mehr von dem Zwange befreien wird, bei einer bestimmten Normaltemperatur zu arbeiten. Auch hier ist B. WAGNER mit beispiellosem Fleiße bahnbrechend vorgegangen; er hat

Tabelle 1.

$t^{\circ}$	$n_D$	$dn$
13	1,4834	11
16	1,4823	12
19	1,4811	11
22	1,4800	10
25	1,4790	$2 \times 11$
31	1,4768	

jahrelange Arbeit darauf verwandt, sein klassisches Tabellenwerk, das auf der 1908 noch üblichen Normaltemperatur von 17,5° (der alten Normaltemperatur des Brauereiwesens) aufgebaut war, für die Temperaturspanne von 10—30° umzuarbeiten. So entstanden die zahlreichen Temperaturkorrektions tafeln seines neuen Tabellenwerkes, durch die eine bei beliebiger Temperatur innerhalb von 10—30°, angestellte Messung auf die alte Normaltemperatur von 17,5° umgewertet, d. h. für die Konzentrationstabellen brauchbar gemacht wird.

Jeder Beobachter, der wiederholt bestimmte Gruppen von Flüssigkeiten refraktometrisch zu messen hat, tut gut daran, seine Proben der Reihe nach bei mehreren beliebigen aber konstanten Temperaturen innerhalb solcher Grenzen, wie sie in seinem Laboratorium immer wiederkehren, zu messen und daraus durch

Regel de tri den Wert  $\frac{dn}{dt}$  in Einheiten der vierten Dezimale auszurechnen, um den für 1° der Brechungsindex jeder Probe abnimmt. Es empfiehlt sich, diesen Wert mit einer Ziffer hinter dem Komma anzugeben, da er dann auch, ohne zu einem Fehler zu führen, bei einer Abweichung der Beobachtungstemperatur um  $\pm 10^{\circ}$  von der Normaltemperatur benutzt werden kann. Hat man z. B. bei der Messung von Leinöl aus den Wertepaaren der Tabelle 1 das Verhältnis  $\frac{dn}{dt}$  zu 0,00037 errechnet, so führt eine spätere, bei 15° C gemachte Beobachtung  $n_D = 1,4827$  durch die Korrektion  $-10 \times \frac{dn}{dt}$  zu dem Werte  $n_{25} = 1,4790$ , wie er dem unmittelbar beobachteten in der Tabelle genau entspricht, während

<sup>1</sup> A. BECKEL: Verfahren zur Erzielung eines bestimmten Wärmegrades von Wasserbädern. Chem.-Ztg. 1932, 56, 331.

der bisher in der Fachliteratur vielfach abgekürzte Wert  $\frac{dn}{dt} = -0,0004$  oder, in der physikalischen Schreibweise  $\frac{dn}{dt} = 4 \times 10^{-4}$ , zur Korrektur  $10 \times 4 = 40$  Einheiten der vierten Dezimale und zu  $n_D = 1,4787$  statt  $1,4790$  geführt haben würde. Für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten ist die einfache Mischvorrichtung von A. BECKEL<sup>1</sup> wie geschaffen. Es ist also erwünscht, daß man in Veröffentlichungen nicht die bei den zufälligen Beobachtungstemperaturen erhaltenen Werte des Brechungsindex angibt, sondern nur solche, die auf die Normaltemperaturen umgerechnet sind, und diese durch Hinzufügung des zweistelligen Temperaturkoeffizienten ergänzt.

#### d) Prüfung der Justierung der technischen Refraktometer.

Wie jedes Winkelmeßinstrument, etwa ein Nivellierinstrument, Goniometer oder Theodolit, muß auch das Refraktometer auf die richtige Lage seiner Teile, gleichviel ob sie miteinander fest verbunden, oder gegeneinander drehbar sind, laufend geprüft werden. Diese Prüfung erstreckt sich bei den technischen Refraktometern, deren Konstruktion nach der Richtung größter Stabilität im Laufe von 50 Jahren wiederholt verbessert worden ist, nur auf die Anzeige der Instrumente; deswegen werden übereinstimmend von den Verfertigern der Refraktometer (Askania-Werke-Berlin, Bausch & Lomb-Rochester, Bellingham & Stanley-London, C. P. Goerz-Berlin, Ad. Hilger-London, Carl Zeiß-Jena) für die Prüfung der Justierung bestimmte flüssige oder feste Körper namhaft gemacht, deren Brechungsindex genau genug angegeben wird. Die Prüfung eines Refraktometers besteht dann darin, daß es zur Messung des Prüfkörpers benutzt wird, und daß die Anzeigen des Refraktometers nach Skalenteilen oder Brechungsindices mit den Sollwerten verglichen werden, die vom Verfertiger des Instrumentes mitgeteilt, z. B. auf einem zur Justierung dienenden Glasplättchen eingätzt sind. Die Vorschriften für die Verstellung einzelner Teile, eines Index, eines Objektivs, einer Skala usw. sind für jedes Instrument verschieden. Sie finden sich in den von den Verfertigern laufend herausgegebenen Gebrauchsanweisungen, von denen die jüngste immer im Besitze des Inhabers eines Refraktometers sein sollte, schon weil sie die modernsten Hinweise auf die Fachliteratur enthält.

### III. Grundlinien refraktometrischer Meßmethoden.

#### Qualitative Prüfung einheitlicher fester und flüssiger Proben.

Die im Laufe mehrerer Jahrzehnte vollzogene refraktometrische Durchmusterung aller Arten von eßbaren und nichteßbaren Naturprodukten, z. B. der Fette, Wachse, mineralischen, vegetabilischen und tierischen Öle lieferte die Grundlagen für Tabellen der Brechungsindices, die bei der Prüfung einer Probe auf Reinheit oder auf Identität zu Rate gezogen werden. Die umfangreichsten Tabellen dieser Art finden sich in den zwei großen Werken: LANDOLT-BÖRNSTEIN-SCHEEL-ROTH<sup>2</sup>, CH. MARIE<sup>3</sup>. Ein handlicheres Tabellenwerk ist das englische von R. KANTHACK<sup>4</sup>, von dem Band I die Brechungsindices der

<sup>1</sup> A. BECKEL: Chem.-Ztg. 1932, 56, 331.

<sup>2</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-SCHEEL-ROTH: Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 2 und Erg.-Bd. Berlin: Julius Springer.

<sup>3</sup> CH. MARIE: Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques, Bd. 7. Paris: Gauthiers Villars; sowie die amerikanischen International Critical Tables des National Research Council. New York: McGraw Hill Book Co. (7 Bände).

<sup>4</sup> R. KANTHACK: Tabellenwerke. London: Ad. Hilger.

ätherischen Öle und Band 2 die der Öle, Fette und Wachsarten mit Hunderten von Zitaten enthält; auch in dem amerikanischen Werke<sup>1</sup>, das die für die amtlichen Laboratorien Nordamerikas vorgeschriebenen oder zugelassenen analytischen Methoden enthält, finden sich viele refraktometrische Werte. Tabellen der Brechungsindices von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten sowie von organischen Lösungsmitteln mit Angabe der Grenzwerte für reine Produkte sind schließlich in der Monographie von F. LÖWE<sup>2</sup> enthalten. Die Brechungsindices von 14 verschiedenen frischen Fruchtsäften gab H. ECKART<sup>3</sup> an.

## B. Ermittlung der Konzentration von Lösungen und von Gemischen.

### 1. Einfache Lösungen.

Ist in einem Lösungsmittel nur ein einziger Stoff, z. B. ein Salz, gelöst, so führt die Nebeneinanderstellung der Prozentzahlen und der Ergebnisse der refraktometrischen Messung (Skalenteile oder Brechungsindices) einer Reihe von Lösungen bekannter Konzentration mühelos zur Aufstellung einer Tabelle mit gesetzmäßig abgestuften Konzentrationen, die z. B. von 5 zu 5%, oder von Prozent zu Prozent, zunehmen. Als Beispiel sei die für 20° aufgestellte, nach Zehntelprozenten abgestufte Tabelle der Brechungsindices von Zuckerlösungen genannt, die, von dem Chefchemiker H. MAIN der Tate-Raffinerie in London aufgestellt, die Grundlage für die refraktometrische Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes der Zuckersäfte wurde. Andererseits liefert eine nach ganzen oder zehntel Skalenteilen abgestufte Tabelle die Konzentrationen bestimmter Salzlösungen mit höherer Genauigkeit als 0,1%, wenn es sich um die Skalenteile des Eintauchrefraktometers handelt. Natürlich gilt eine jede solche Tabelle, wie im Abschnitt II c ausgeführt wurde, nur für eine bestimmte Temperatur. Die umfangreichste und wegen der Beifügung von Temperaturkorrektions-tafeln wertvollste Sammlung derartiger Konzentrationstabellen ist das Tabellenwerk von B. WAGNER<sup>4</sup>. Methodisch gleichwertig ist die refraktometrische Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach H. NAUMANN<sup>5</sup>, bei der man das in der Milch enthaltene Butterfett nach einer bestimmten Vorschrift in eine klare ätherische Lösung einführt. Verwandt ist die von H. ZANDER<sup>6</sup> bekannt gemachte, in Nordamerika entwickelte Methode, durch ein hochbrechendes Lösungsmittel (z. B. Halowax) aus den Preßkuchen in Ölfabriken den Ölgehalt in Lösung zu bringen, und die dadurch bedingte Erniedrigung des Brechungsvermögens als Maß für den Ölgehalt auszuwerten.

Die sehr weitverbreitete ACKERMANNsche Methode der Erkennung eines Wasserzusatzes zur Milch stellt sich physikalisch betrachtet, folgendermaßen dar: Es wird nur der Einfluß studiert, den ein Wasserzusatz auf das Serum ausübt. Deswegen wird zunächst nach einem von vielen Verfahren alles Koagulierbare zum Gerinnen gebracht und von dem klaren Serum getrennt. Man nimmt an, daß durch das Koagulierte eine im Mittel immer gleiche Wassermenge gebunden wird. Ein wechselnder Wassergehalt der Milch macht daher seinen Einfluß nur im Serum geltend; so darf man den Brechungsindex des Serums mit gewissen Vorbehalten, die sich insbesondere auf die Vorbehandlung

<sup>1</sup> Official and Tentative Methods of Analysis, 2. Aufl. Washington: J. C. Assoc. of Offic. Agricult. Chemists 1925.

<sup>2</sup> F. LÖWE: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 2. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1933.

<sup>3</sup> H. ECKART: Konserven-Ind. 1930, 17, Nr. 48 u. 49.

<sup>4</sup> B. WAGNER: Tabellenwerk, 2. Aufl. Jena: Carl Zeiß 1928.

<sup>5</sup> H. NAUMANN: Milch-Ztg. 1900, Nr. 4—6.

<sup>6</sup> H. ZANDER: Z. 1926, 51, 324.

der Milch, auch auf deren Konservierung für den Versand zur Untersuchungsstelle beziehen, als ein Maß für den Wassergehalt der Milch betrachten. Die Frage, welcher Brechungsindex oder Skalenteil für eine reine unverdünnte Milch gilt, ist wohl am ausführlichsten durch S. ROTHENFUSSER studiert worden, dessen umfangreiches Material einen Anhang von 36 Druckseiten zu WAGNERS Tabellenwerk bildet. — Wie das Milchserum wird auch das menschliche Blutserum nach dem Vorgange von E. REISS<sup>1</sup> klinisch mit bestem Erfolg refraktometrisch untersucht, da pathologische zeitliche Schwankungen des Eiweißgehaltes einen sehr starken Einfluß auf die Lichtbrechung des Blutserums<sup>2</sup> ausüben.

## 2. Dreistoffsysteme.

Während bei einfachen Lösungen die gesuchte Konzentration mit der zu messenden Refraktion durch eine Gleichung mit einer Unbekannten verbunden war, brauchen wir, wenn es sich um die Bestimmung der Konzentrationen zweier Bestandteile in einem Lösungsmittel handelt, zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Es müssen also, da man zwei chemische Werte gewinnen will, auch zwei physikalische Eigenschaften der Lösung gemessen werden. Da für den Analytiker ein Nutzen nur mit solchen physikalisch-chemischen Meßmethoden verbunden ist, die einfach und zeitsparend sind, hat sich bisher die Verknüpfung der Refraktometrie nur mit folgenden vier Meßmethoden eingebürgert: mit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes zur Untersuchung alkoholischer Lösungen auf Alkohol- und Extraktgehalt, mit der Ermittlung des Schmelzpunktes zur Analyse von Dreistoffgemischen in der Fettindustrie, mit der Messung der Viscosität zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Globulin und Albumin, sowie mit der Polarimetrie zur Untersuchung technischer Zuckersäfte auf ihren Gehalt an Zucker- und an Nichtzuckerstoffen.

## 3. Graphische Darstellungen als Hilfsmittel zur Ableitung der gesuchten Konzentrationswerte ohne Rechnung.

Die Eintragung der Einzelbeobachtungen in ein Koordinatennetz ist jedem geläufig, der einmal eine Konzentrationstabelle irgend welcher Art aufgestellt hat; ist doch eine solche graphische Darstellung das sicherste Mittel, um Unebenheiten oder Lücken einer Zahlenreihe rasch aufzufinden, oder eine Reihe von Differenzen auszugleichen.

Eine solche Kurve ist der geometrische Ausdruck einer Gleichung mit einer Unbekannten, die eine Funktion einer einzigen oder mehrerer Veränderlichen ist. Sind nun, wie bei der refraktometrisch-aräometrischen Bieranalyse nach E. ACKERMANN<sup>3</sup>, zwei Unbekannte, der Alkohol- und der Extraktgehalt mit zwei physikalischen Variablen, der Lichtbrechung und dem spezifischen Gewichte, durch zwei lineare Gleichungen verbunden, so gelingt es, in zwei voneinander unabhängigen Kurven das Gesetz darzustellen, durch das die chemischen Werte, die Konzentrationen, mit den physikalischen Größen verbunden sind.

Das Diagramm nach P. LEHMANN und F. GERUM<sup>4</sup>, das zur bequemen Ermittlung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Biere ausgearbeitet wurde, benutzt

<sup>1</sup> E. REISS: Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Teil 8, S. 84—119.

<sup>2</sup> Vgl. die neue Tabelle zur Umrechnung der im Eintauch-Refraktometer abgelesenen Skalenteile in Eiweißprozent, die nach den experimentellen Grundlagen A. ALDERS vom Verfasser aufgestellt wurde (Druckschrift Meß 165 von Carl Zeiß-Jena).

<sup>3</sup> E. ACKERMANN: Zeitschr. ges. Brauwesen 1905, 27, 33.

<sup>4</sup> P. LEHMANN u. F. GERUM: Z. 1914, 28, 392; 1916, 31, 184.

allerdings nicht die für Berechnungen unbequemen Zahlenwerte der Lichtbrechung oder des spezifischen Gewichtes, sondern abgeleitete Größen, zwei-stellige Zahlen ohne Komma, so daß man in der Tat im Kopfe die physikalischen Beobachtungswerte an Hand der zwei Kurven in die gewünschten Prozentzahlen ohne jede Rechnung umwerten kann. (Vgl. den Abschnitt über Bieruntersuchungen in Bd. VII).

Eine allgemeine Methode, die Zusammenhänge zwischen zwei Funktionen zweier Variablen, z. B. zwischen Alkohol- und Extraktgehalt der officinellen Tinkturen und deren Refraktion und spezifischem Gewicht darzustellen, ist

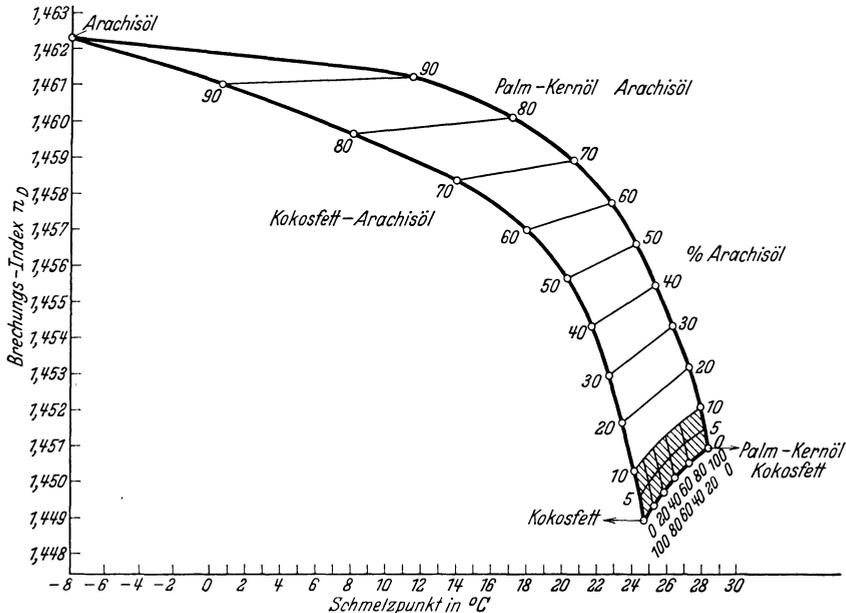


Abb. 24. TRIMS Diagramm; die Abszisse enthält die Schmelzpunkte, die Ordinate die Brechungsindices. Die Ecken des Dreiecks stellen die Punkte für reines Kokosfett, Palmkernöl und Arachisöl dar, die Seiten sind die Kurven für die drei binären Gemische, das Innere enthält die Punkte für die ternären Gemische.

die Berechnung von zwei sich kreuzenden Kurvenscharen in einem von den physikalischen Konstanten gebildeten Koordinatensystem, wie sie zuerst von F. WRATSCHKO<sup>1</sup> und dann von G. WETSELAAR<sup>2</sup> auf sehr verschiedene pharmazeutische Präparate ausgedehnt worden ist. In dem WRATSCHKOSCHEN Diagramm für Campherspiritus stellt z. B. die unterste der liegenden Kurven alle Lösungen dar, die 1% Campher enthalten und deren Alkoholgehalt von 70 über 69, 68, 67 usw. bis 50% fällt, die nächsthöhere, nahezu kongruente Kurve gilt für die 2% Campher enthaltenden Lösungen usw.; die stehenden Kurven sind diejenigen mit konstantem Alkohol- und wachsendem Camphergehalt (von 1—15%). Als Ordinate ist der Brechungsindex eingetragen, als Abszisse das spezifische Gewicht.

Denkt man sich die WRATSCHKOSCHEN Kurvenscharen, wenn man einmal von den praktisch wichtigen oder möglichen Grenzen der Konzentrationen absieht, bis zu den Grenzwerten 0% Droge, 100% Alkohol, 0% Wasser usw.

<sup>1</sup> F. WRATSCHKO: Zeitschr. Allg. österr. Apothekervereins 1914, **36**, 1; Zeitschr. angew. Chem. 1923, **41**, 1122.

<sup>2</sup> G. WETSELAAR: Diss. Amsterdam 1927.

durchgeführt, so erkennt man, daß sie in drei Ecken auslaufen, eine, die den reinen Alkohol darstellt, eine zweite für Wasser und die dritte für die Droge.

Ein solches Dreieck entwarf F. H. TRIM<sup>1</sup> für das Dreistoffsystem Palmkernöl, Arachisöl und Cocosfett. Als physikalische Konstanten benutzt er die Refraktion und den Schmelzpunkt, die das Koordinatensystem liefern. Zuerst untersuchte er die drei binären Gemische, jedes liefert ein Kurvenstück, das von den Punkten für zwei reine Substanzen begrenzt ist; der Endpunkt

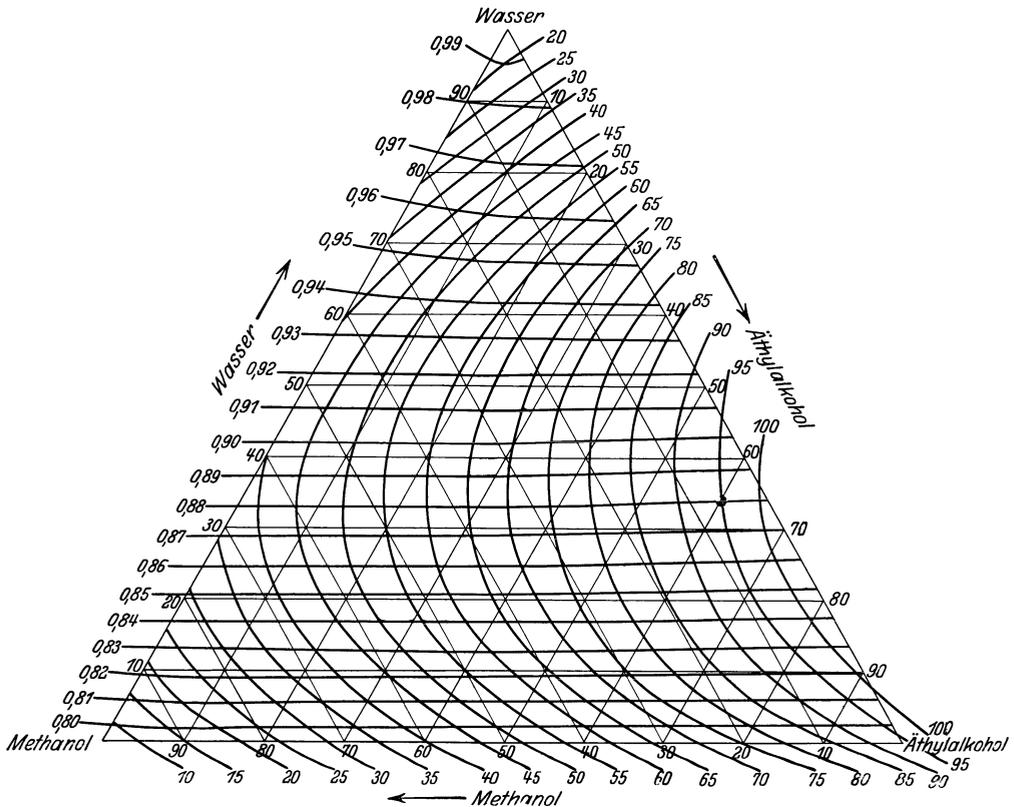


Abb. 25. GIBBS'SCHES Dreieck nach E. BERL und L. RANIS zur refraktometrisch-pyknometrischen Analyse von Methanol-Äthylalkohol-Wassergemischen, vereinfacht und verkleinert. (Aus BERL-LUNGE, 8. Aufl. Bd. I.) .

der Kurve Palmkernöl-Arachisöl ist der Anfang der Kurve Arachisöl-Erdnußöl, und die Kurve Erdnußöl-Palmkernöl führt an den Anfangspunkt der ersten Kurve zurück, womit das Dreieck geschlossen ist. Zu jeder Dreiecksseite wird eine Schar von kürzeren, im Dreieck liegenden ähnlichen Kurven entworfen, die den dritten Bestandteil, der in den Mischungen der Dreiecksseite gerade nicht enthalten ist, in abgestuften Konzentrationen darstellen. So ist jeder Punkt im Innern des Dreiecks der Repräsentant für drei sich zu 100 ergänzende und leicht abzählbare Prozentwerte.

Die graphische Darstellung der Zusammenhänge zwischen zwei physikalischen Konstanten und den drei Konzentrationen eines Dreistoffsystems ist nicht

<sup>1</sup> F. H. TRIM: Journ. Soc. chem. Ind. 1920, **32**, 307. — Ausführlich ref. in F. LÖWE: Optische Messungen usw., S. 147f.

an ein rechtwinkeliges Koordinatensystem gebunden. Wie an dem in Abb. 25 wiedergegebenen GIBBSSchen Koordinatendreieck<sup>1</sup> gezeigt sei, kann man die Konzentration der drei binären Gemische als gleichabständige Teilungen auf den drei Seiten eines Dreiecks auftragen, das nicht notwendigerweise ein gleichseitiges zu sein braucht.

In Abb. 25 stellt z. B. die Grundlinie des Dreiecks die Mischungen von Äthylalkohol, der die rechte Ecke einnimmt, mit Methanol dar, dem die linke Ecke angewiesen ist; unmittelbar an dieser Grundlinie sind mit 10, 20, 30 usw. bis 90 die Prozentgehalte an Methanol im Äthylalkohol aufgetragen. In gleicher Weise führt der linke Schenkel von reinem Methanol aufwärts zur Spitze, die dem Wasser zugewiesen ist, und der rechte Schenkel von der Spitze (Wasser) abwärts über alle Mischungsverhältnisse zu reinem Äthylalkohol. In der Abbildung ist immer nur jedes zehnte Prozent angegeben; durch jeden Zehnerpunkt jeder Dreiecksseite sind Parallelen zu den beiden anderen Seiten gezogen. Jeder Punkt im Innern des Dreiecks stellt eine Mischung aus den drei Bestandteilen dar. Zu dem Punkte  $P_1$  gehört z. B. ein Wassergehalt, den man durch Abzählen der Parallelen erhält, die zu der dem Dreieckspunkt für Wasser, der Spitze, gegenüberliegenden Seite gezogen wird, d. h. der Basis.  $P$  liegt über der dritten Parallelen, die auf dem linken Schenkel mit 30% bezeichnet ist, seine Lage entspricht 34% Wasser; um den Methanolgehalt zu finden, geht man von den der Methanolecke gegenüberliegenden rechten Schenkel aus,  $P$  liegt noch vor der ersten, zu 10% Methanol gehörigen Linie, etwa bei 6%; für den Gehalt an Äthylalkohol sind die Parallelen zum linken Schenkel maßgebend, von denen zufällig eine durch  $P$  geht; sie ist mit 60% bezeichnet. Das Dreieck ist von zwei Kurvenscharen durchzogen; die krummen Kurven stellen die Gemische gleicher Refraktion dar, deren Werte nach Skalenteilen von 20—100 außen neben dem rechten Schenkel eingetragen sind; die andere Kurvenschar besteht aus nahezu waagerechten und fast geraden Linien, sie stellen die Gemische gleichen spezifischen Gewichtes dar, und sind außen neben dem linken Schenkel mit den Werten 0,80—0,99 beziffert. Ein Gemisch habe nun bei der Messung ergeben: die Refraktion  $R = 95$  und das spezifische Gewicht  $s = 0,88$ ; der Schnittpunkt der Refraktionskurve 95 mit der Kurve des spezifischen Gewichtes 0,88 gibt dann die Lage im Dreieck an, die dem untersuchten Gemische zukommt. Es ist gerade der oben betrachtete Punkt  $P_1$  der Abb. 25, dessen drei Prozentwerte nun nach der oben angegebenen Regel aus dem Dreieck entnommen werden. — So zeitraubend die Ausarbeitung eines solchen Diagramms erscheint, so lohnend ist sie doch für jeden Beobachter, der laufend mit der Analyse eines bestimmten Dreistoffgemisches zu tun hat.

Die besprochenen Arten der graphischen Darstellung, das Diagramm nach LEHMANN und GERUM, die sich kreuzenden Kurvenscharen von WRATSCHKO (und WETSELAAR), das Kurvendreieck von TRIM, sowie das GIBBSSche Koordinatendreieck kann man im weitesten Sinne mit unter die Nomogramme rechnen, d. h. unter graphische Darstellungen, die dazu bestimmt sind, unter jeglicher Vermeidung von Rechnungen Zahlenwerte abzulesen oder abzugreifen. So verbreitet die Nomogramme in der Technik bereits sind, so selten trifft man sie im analytischen Laboratorium an; es sei deshalb hier auf die Monographie von P. LUCKEY<sup>2</sup> hingewiesen, in der die Aufstellung von Nomogrammen und deren Nutzen an vielen Beispielen aus der Praxis erläutert wird. Schließlich verdient noch der für die Ermittlung des Alkohol- und Extraktgehaltes in Kartoffelmaischen von J. A. FRANCK-KAMENETZKY ausgearbeitete Rechen-

<sup>1</sup> Ausgearbeitet von E. BERL u. L. RANIS: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, 60, 225.

<sup>2</sup> P. LUCKEY: Nomographie, 2. Aufl. Leipzig: B. G. Teubner 1927.

schieber<sup>1</sup> und die in Brauereien viel verbreitete ACKERMANNsche Rechenscheibe zur aräometrisch-refraktometrischen Bieruntersuchung<sup>2</sup> hier Erwähnung. Einen neuen Rechenschieber für Branntweine kündigt A. BECKEL<sup>3</sup> an.

## IV. Interferometrie.

### 1. Genauigkeit refraktometrischer und interferometrischer Messungen.

Da in das Flüssigkeitsinterferometer Kammern von 1—80 mm Länge eingesetzt werden können, läßt die Meßgenauigkeit dieses Instrumentes, die der Kammerlänge proportional ist, in weiten Grenzen sich der Besonderheit der analytischen Aufgabe leicht anpassen; man wählt diejenige Kammerlänge, deren Genauigkeit für die vorliegende Aufgabe eben noch ausreicht und keine größere, genau so wie bei

Tafel der Meßgenauigkeit mit weißem Lichte.

Refraktometer oder Interferometer-Kammer	Meßfehler	Ange-näherter Meßbereich
Butterrefraktometer . . .	rund $10 \times 10^{-5}$	0,0700
Eintauchrefraktometer . .	„ $4 \times 10^{-5}$	0,0400
1 mm Kammer . . . . .	„ $2 \times 10^{-5}$	0,0500
5 „ „ . . . . .	„ $4 \times 10^{-6}$	0,0100
10 „ „ . . . . .	„ $2 \times 10^{-6}$	0,0050
20 „ „ . . . . .	„ $1 \times 10^{-6}$	0,0025
40 „ „ . . . . .	„ $5 \times 10^{-7}$	0,0013
80 „ „ . . . . .	„ $2,5 \times 10^{-7}$	0,0006
100 „ „ für Gase	„ $2 \times 10^{-7}$	0,0005

etwa bei interferometrischen Titrationen nach E. BERL und L. RANIS, oder bei P. HIRSCHS Methode der Beobachtung von Serumreaktionen. Die interferometrische Gasanalyse, bei der man zur Erzielung recht hoher Genauigkeit bis zu Kammerlängen von einem Meter geht, kann hier nur gestreift werden<sup>4</sup>, da für den beamteten Chemiker aus diesem physikalisch sehr anziehenden Gebiete nur die interferometrische Erkennung der Überschreitung der Explosibilitätsgrenze der Luft in Betriebsräumen, Tankschiffen usw. von Wert ist, der zu Liebe der Grubengas-messer kurz beschrieben werden wird.

### 2. Konstruktive Grundlagen der tragbaren Interferometer für Flüssigkeiten und Gase.

Das Hauptstück jedes technischen Interferometers ist der Behälter, der zur Aufnahme der Flüssigkeits- (oder Gas-) Probe dient, die sog. Kammer *W* (in Abb. 26); sie ist zweiteilig, da sie für die gleichzeitige Füllung mit der Probe und einer Vergleichssubstanz (bei Flüssigkeiten meist destilliertes Wasser, bei Gasen vielfach Luft) bestimmt ist.

Gemessen wird im Interferometer nicht der Brechungsindex selbst, wie in einem Refraktometer, sondern ein Brechungsunterschied, derjenige zwischen der Probe und der Vergleichssubstanz. Auch dieser, also das Messungsergebnis, wird im allgemeinen nicht in absolutem physikalischen Maße abgelesen, sondern,

<sup>1</sup> A. FRANCK-KAMENETZKY: Österr. Brauerei-Ztg. 1907, 5, 293, 305.

<sup>2</sup> E. ACKERMANN: Z. 1904, 8, 2.

<sup>3</sup> A. BECKEL: Z. 1930, 58, 77.

<sup>4</sup> Vgl. die ausführliche Darstellung der Meßmethoden in F. LÖWE: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 2. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1933.

den durchaus praktischen Zielen der Messung entsprechend, in den anschaulichen Trommelteilen der Meßvorrichtung  $K$ , einer hundertteiligen Trommel protokolliert. Der Unterschied der Lichtbrechung in den beiden Kammerhälften, der rechten und der linken, vom beobachtenden Auge  $A$  aus gerechnet, gibt sich wie in einem Prismenrefraktometer, durch eine Ablenkung eines Bildes im Gesichtsfelde des Okulares  $Ok$  zu erkennen, nämlich durch eine seitliche Bewegung eines Spektrums, das bei größeren Brechungsunterschieden sogar ganz aus dem Gesichtsfelde verschwindet. Die Meßvorrichtung besteht aus einer drehbaren Planparallelplatte  $P_1$ . Durch die Drehung mittels der an einem langen Hebel  $K$  angreifenden Meßschraube  $M$  wird diese schräg gegen die Längsachse des Instrumentes gelagerte Platte  $P_1$  allmählich so aufgerichtet, daß sie dem sie durchsetzenden Strahlenbüschel einen immer geringeren Glasweg

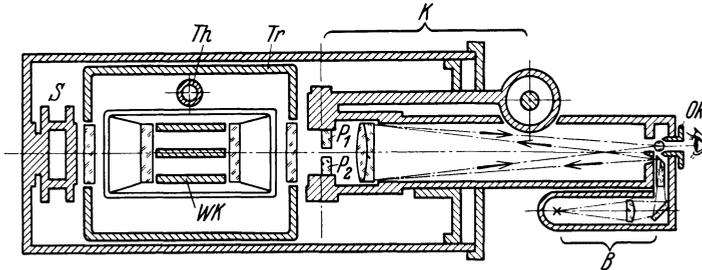


Abb. 26. Flüssigkeitsinterferometer im Horizontalschnitt. Mit dem  $\times$  ist die Stelle des Lämpchens bezeichnet, das sein Licht zunächst nach rechts, dann durch den Spalt den Pfeilen folgend nach links durch das zweiteilige Objektiv und durch den Temperiertrog  $Tr$  sowie die Kammer  $WK$  auf den Spiegel  $S$  sendet, von wo es umgekehrt verläuft, um schließlich unter dem Spalte hinweg in das Okular  $Ok$  und in das Auge  $A$  des Beobachters zu dringen. Mit  $Th$  ist das Thermometer, mit  $K$  die Kompensatoreinrichtung und mit  $P_1, P_2$  das Plattenpaar des Kompensators bezeichnet; die Platte  $P_2$  ist nicht drehbar.

in ihrem Innern darbietet. Um einen Anfangspunkt für diese einfache Meßvorrichtung zu gewinnen, füllt man vor Beginn der Messungsreihe beide Kammerhälften mit der gleichen Substanz und ermittelt diejenige Stellung der Meßschraube, bei der das bewegliche Bild, ein aus weißen, schwarzen und bunten Streifen bestehendes Beugungsspektrum, genau in der Verlängerung eines ebenso aussehenden feststehenden Vergleichsspektrums liegt, wobei die weißen Streifen des einen sich mit den weißen des anderen Spektrums und die schwarzen sich mit den schwarzen verlängern, oder ihrer Seitenrichtung nach, decken. Diese Nullage auch nach dem Einfüllen einer Probe wieder herzustellen, ist die Aufgabe der oben beschriebenen Meßvorrichtung. Die dazu erforderlichen ganzen Umdrehungen der Meßschraube des sog. Kompensators werden in eindeutiger Weise an einem Rechen abgezählt, die Bruchteile einer Umdrehung dagegen als ganze zweistellige Zahl an der hundertteiligen Trommel abgelesen und ohne Komma neben die erste Zahl gesetzt; die so erhaltene zwei-, drei- oder vierstellige Zahl, die Anzahl der Trommelteile, stellt das Messungsergebnis dar; dieses wird entweder unmittelbar verwertet, wie bei den serologischen Messungen oder am Grubengasmesser (Methanprozente), oder durch einen Divisor auf Grund einer vorausgegangenen Eichung in die gesuchte Prozentzahl umgerechnet, oder schließlich mit Hilfe einer, meist sehr schwach gekrümmten Eichkurve, umgewertet.

Das zur Erzeugung des Spektrums nötige weiße Licht spendet das in Abb. 26 mit einem Kreuz angedeutete Lämpchen  $L$  in dem kleinen seitlichen Rohre  $B$ . Es dringt durch einen sehr feinen Spalt  $S$  in das Fernrohr, dessen zwischen den Buchstaben  $P_1$  und  $P_2$  erkennbares Objektiv das Strahlenbüschel parallel nach links austreten läßt. Dieses nicht gezeichnete Büschel tritt durch beide

Kammerhälften, deren Fenster  $FF$ , wie alle Glasteile schraffiert gezeichnet sind, trifft senkrecht auf den Spiegel  $S$  und kehrt hier um. Auf dem Rückwege dringt es unter dem Spalte  $S$  vorbei in das Okular und durch dieses in das Auge  $A$  des Beobachters. Die zweiteilige Flüssigkeitskammer  $W$  taucht von oben in einen Trog  $Tr$ , der als Temperiertrog dient. Bei Daueruntersuchungen wird, wie beim Eintauchrefraktometer, das Temperierwasser schwach desinfiziert und mindestens jede Woche erneuert. Bei  $Th$  kann ein Thermometer eingeschraubt werden; eine regelmäßige Messung der Temperatur ist hier nicht üblich, da das Messungsergebnis ein Differenzwert ist, der von der Beobachtungstemperatur selbst in weiten Grenzen unabhängig ist. So wenig also hier eine bestimmte Temperatur für eine Messungsreihe erforderlich ist, so nötig ist doch andererseits eine gleichbleibende Temperatur. Jeder Temperaturunterschied, etwa zwischen einer frisch eingefüllten Probe und dem Wasser im Temperiertrog, macht sich durch eine Unruhe in der Lage der Streifen im Spektrum bemerkbar, die geradezu als Mahnung zur Geduld aufzufassen ist. Stellt das Streifensystem sich immer wieder schräg ein, auch nach wiederholtem Umrühren, so ist in einer Kammerhälfte eine Aufeinanderfolge von waagerechten Schichten, was entweder auf starke Abkühlung durch Verdunstung, oder auf eine Undichtigkeit hindeutet; beides verhindert zuverlässige Ergebnisse.

Für die Messung von Lösungen, die die Vergoldung der Kammern angreifen würden, gibt es sog. säurefest verschmolzene Kammern, die ganz aus Glas bestehen; zur laufenden Untersuchung sehr vieler Proben ist eine Kammer mit Durchfluß bestimmt, die z. B. auch zur täglichen Prüfung von Thermalwässern bei der Quelltemperatur dient; hierbei wird das Quellwasser als Heizwasser benutzt. Schließlich sei noch die „Mikrokammer“ erwähnt<sup>1</sup>, die aus einer größeren Kammer durch Einschieben einer fast den ganzen Kammerraum ausfüllenden Planparallelplatte eine Kammer mit nur 1 mm Schichtdicke und mit reichlich 0,1 ccm Inhalt entstehen läßt. Diese außerordentlich geringe Menge der Probe, die für eine Messung erforderlich ist, macht die Einrichtung für die Untersuchung von Kinderblutserum besonders wertvoll.

#### Grubengasmesser.

Um die optische Gasanalyse in den Fällen, wo ihre besonderen Vorzüge, zumal der geringe Zeitbedarf zur Geltung kommen, auf die dafür geeigneten wenig verwickelten analytischen Aufgaben am Orte, wo die Gasproben sind, also unabhängig von einem Laboratorium, anwenden zu können, wurde auf eine besondere Anregung von F. HABER der Grubengasmesser aus dem tragbaren Gasinterferometer des Verfassers entwickelt, der seine endgültige Form den mannigfaltigen, bei der Untersuchung der Grubenluft in westfälischen Steinkohlengruben gewonnenen Erfahrungen von C. BEYLING, F. HABER und F. Löwe<sup>2</sup> verdankt, Wie Abb. 27 zeigt, nimmt das eigentliche Interferometer, das durch seine starke Umrandung gekennzeichnet ist, die Mitte des Ganzen ein; beiderseits sind, von links angefangen, je ein Taschenakkumulator und ein Absorptionsrohr gelagert. Der links neben dem Apparat dargestellte Querschnitt läßt die Schildform erkennen, durch die der um den Hals gehängte Apparat sich dem Brustkorbe des Beobachters anpaßt.

Da das untere Ende des Grubengasmessers mit einem Leibriemen fest angeschnallt wird, hat man beide Hände frei, die ja unter Tage für die Sicherheitslampe und den Meterstock, insbesondere aber beim Klettern an den

<sup>1</sup> P. HIRSCH u. F. LöWE: Ferment-Forsch. 1920, 3, 31.

<sup>2</sup> Vgl. F. LöWE: Interferometrie von Gasgemischen und Lösungen. Chem.-Ztg. 1921, 45, 405.

Leitern und beim Kriechen vor Ort gebraucht werden. Ebenso willkommen ist diese Tragart des Apparates auf Tankschiffen mit ihren steilen Treppen und Leitern.

Die Gasprobe wird durch die mit einem Pfeile oben rechts bezeichnete Eintrittsöffnung mit Hilfe einer Gummihandpumpe gedrückt, gibt in der ersten Hälfte des Absorptionsrohres ihre Kohlensäure, in der zweiten ihren Wasserdampf ab und gelangt in die Gaskammer; die benachbarte Luftkammer wird vor der Einfahrt in gleicher Weise mit Luft gefüllt. Vor der ersten Messung wird durch Öffnen eines in der Abbildung nicht dargestellten Hahnes der Ausgleich des Luftdruckes zwischen beiden Kammern ermöglicht. Das vielleicht zu befürchtende Eindringen meßbarer Mengen von Grubenluft in die Luftkammer während des Druckausgleiches konnte selbst bei einer 11stündigen

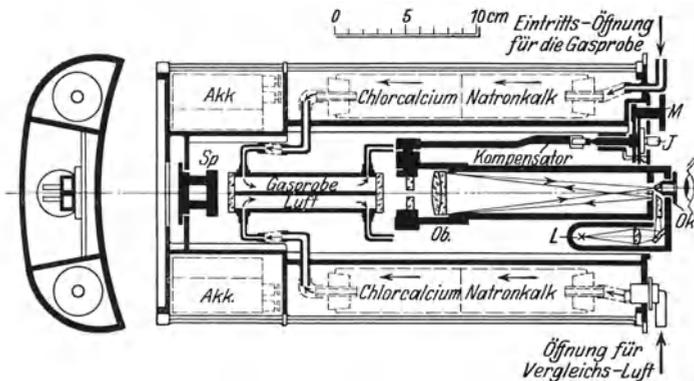


Abb. 27. Optischer Grubengasmesser, schematisch im Querschnitt (links) und Längsschnitt dargestellt, mit Lämpchen *L* am Okular *Ok*, Fernrohr *Ob* und Spiegel *Sp*, an dem das Licht umkehrt; neben diesem optischen Mittelteil sind die Akkumulatoren und die Absorptionsrohre für  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf beiderseits angeordnet. Man mißt durch Drehen an der Schraube *M*. Der Querschnitt ist der Körperform des Beobachters angepaßt.

Grubenfahrt nicht nachgewiesen werden. So bedarf der Grubengasmesser, im Gegensatz zu anderen Methananzeigern, nicht der Mitnahme eines Vorrats von Frischluft. Da jedes Absorptionsrohr aus einer glatten Röhre gebildet wird, das durch starke konische Gummistopfen verschlossen ist, kann man es ebenso rasch prüfen wie entleeren und neu beschicken. Von den zwei Trockenbatterien wird immer nur eine benutzt, die andere dient als Ersatz. Den Nullpunkt stellt man über Tage ein und prüft ihn nach dem Druckausgleich vor der ersten Messung; Nullpunktänderungen sind grundsätzlich möglich, erfahrungsgemäß aber sehr gering. Nach Einfüllen der ersten Gasprobe stellt man wie sonst mit der Meßschraube die verschobenen Streifen auf die des Vergleichsspektrums ein; die Ablesung liefert unmittelbar den Methangehalt. Bei größeren Gehalten empfiehlt sich noch eine Umrechnung mit Rücksicht auf die Tiefe des Beobachtungsortes und den Barometerstand des Tages. Wenn, wie es z. B. im niederschlesischen Steinkohlengebiet nötig ist, Kohlensäuregehalte gemessen werden sollen, so wird in dem einen Absorptionsrohre der Natronkalk noch durch Chlorcalcium ersetzt. Die Ablesungen werden hier mit einem kleinen Korrektionsfaktor (im Kopfe) versehen und bedeuten dann Kohlensäureprozent. — Sollte in besonders warmen Räumen Wasserdampf sich auf der Innenseite der Kammerfenster niedergeschlagen haben, der diese undurchsichtig macht, so muß man dem Apparat Zeit geben, sich zu erwärmen, und dann durch reichliches Durchpumpen von Luft den Beschlag entfernen. Für die Messung anderer binärer Gasgemische kann der Grubengasmesser, wie jedes andere Modell des

Gasinterferometers, nach Wunsch geeicht werden; die Eichung wird in Form einer Eichkurve auf Koordinatenpapier dargestellt.

Neuerdings ist die Gaskammer bequem herausnehmbar und kann — für Wasseruntersuchungen im Laboratorium — durch einen Temperiertrog mit Wasserkammern ersetzt werden.

### 3. Interferometrische Meßmethoden.

Von der Darstellung der interferometrischen Meßmethoden muß im Rahmen dieses Werkes wegen deren Mannigfaltigkeit abgesehen werden; dies kann um so eher geschehen, als sie bereits an drei Stellen ausführlich beschrieben sind und zwar in der Monographie von E. BERL und L. RANIS<sup>1</sup> in den „Optischen Messungen“ des Verfassers und in BERL-LUNGES Chemisch-Technische Untersuchungsmethode Bd. 1, 1931.

---

<sup>1</sup> E. BERL u. L. RANIS: Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik. Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 1928, **19**, H. 7. Berlin: Gebr. Bornträger.

# Spektroskopie und Spektrophotometrie.

Von

Professor **DR. H. LEY**-Münster i. W.

Mit 47 Abbildungen.

Die anderen Abhandlungen und Katalogen entnommenen Abbildungen sind mit \* bezeichnet.

Die Spektroskopie beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung von Spektren (Emissions-, Absorptions-, Lumineszenzspektren u. a.) in den verschiedenen Gebieten elektromagnetischer Strahlung. Die vielseitige Anwendung der Spektroskopie in der Chemie beruht auf der Tatsache, daß die Spektren, vor allem die Emissions- und Absorptionsspektren, charakteristisch für den emittierenden oder absorbierenden Stoff sind, so daß man mit Hilfe der Spektren die chemische Natur der Stoffe eindeutig feststellen und bisweilen auch quantitativ bestimmen kann. Hierauf gründet sich die Methode der Spektralanalyse, mit der sich dieser Abschnitt hauptsächlich beschäftigt, und deren Bedeutung für bestimmte Zweige der angewandten Chemie immer deutlicher zutage tritt. Eine weitere wichtige Anwendung der Spektroskopie, aus den Spektren Schlüsse auf den Bau der emittierenden und absorbierenden Atome und Moleküle zu ziehen, wird hier nicht erörtert.

## Die verschiedenen Spektren.

**1. Emissionsspektren:** Leuchtende etwa auf hohe Temperatur erhitzte Körper erzeugen ein sog. Emissionsspektrum, das dadurch erhalten wird, daß das von den Körpern ausgehende Licht mit Hilfe einer geeigneten dispergierenden Vorrichtung spektral zerlegt wird.

Feste glühende Körper ergeben so ein kontinuierliches Spektrum, in dem sämtliche Wellenlängen ohne Unterbrechung vertreten sind (Spektrum des Kraters einer Bogenlampe, des Auerlichtes u. a.).

Bei den Spektren der leuchtenden Gase, die z. B. in einem geeigneten Entladungsrohr (z. B. in einem GEISSLERSchen Rohre) durch elektrische Erregung erzeugt werden, hat man vor allem zwischen Linien- und Bandenspektren zu unterscheiden. Die Linienspektren bestehen aus einer mehr oder weniger großen Zahl einzelner scharfer Linien von endlicher Breite, die deutlich voneinander getrennt sind, die aber in gewissen Partien Häufungsstellen aufweisen. Die Zahl der Linien ist bisweilen sehr groß und zählt nach Tausenden, wie z. B. bei dem Spektrum des Eisens; Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Bogenspektrum des Eisens im Gebiet  $0,35-0,54 \mu$ . Am einfachsten ist das Linienspektrum des Wasserstoffs.

Werden die Linien mit stark dispergierenden Spektralapparaten untersucht, so findet man bisweilen, daß zunächst einfach erscheinende Linien aus mehreren zusammengesetzt sind (Linien des Wasserstoffs). Man spricht in diesem Falle von Feinstrukturen der Linien, im Gegensatz zu einfachen Linien, bei denen eine solche Auflösung nicht möglich ist. Einfache Linien können entweder scharf oder diffus und verbreitert sein, je nach dem Abfall der Intensität innerhalb, der durch eine bestimmte Breite ausgezeichneten Linie. Auf eine exakte

Definition dieser Begriffe kann hier nicht eingegangen werden. Die Linien eines solchen Spektrums sind gesetzmäßig angeordnet; häufig läßt sich diese Gesetzmäßigkeit im Sinne der Theorie von BOHR erfassen, wobei die Grundannahme gemacht wird, daß das Linienspektrum auf Elektronenvorgänge im chemischen Atom zurückzuführen ist.

Die Bandenspektren bestehen, bei hinreichend großer Dispersion betrachtet, häufig ebenfalls aus einer meist sehr großen Zahl einzelner Linien, die aber bestimmte Gruppen (Banden) bilden. Durch die Ausbildung von Häufungsstellen an den sog. Bandkanten ist schon äußerlich in der Regel der gesetzmäßige Aufbau eines derartigen Spektrums erkennbar. Diese Häufungsstellen sind bei den Bandenspektren im Gegensatz zu den Linienspektren zugleich Maxima der Intensität. Bei schwacher Dispersion zeigen die Bandenspektren breitere, helle Stellen, die meist nach der einen Seite scharf, nach der anderen verwaschen sind (nach Ultrarot oder Ultraviolett abgeschattierte Banden). Die Bandenspektren entstehen durch Elektronenvorgänge im chemischen Molekül. Abb. 2 zeigt ein Stück aus dem Bandenspektrum des Stickstoffs.

**2. Absorptionsspektren.** Läßt man Strahlung einer Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum liefert (NERNST-Brenner u. a.) durch die Schicht eines Stoffes fallen, z. B. weißes Licht durch ein farbiges Glas, und zerlegt das durch den Stoff hindurchgehende Licht spektral, so zeigt dieses eine andere Zusammensetzung als das in die Schicht eintretende Licht. Das so erhaltene Spektrum ist das Absorptionsspektrum des Stoffes unter den Versuchsbedingungen. Findet die Absorption

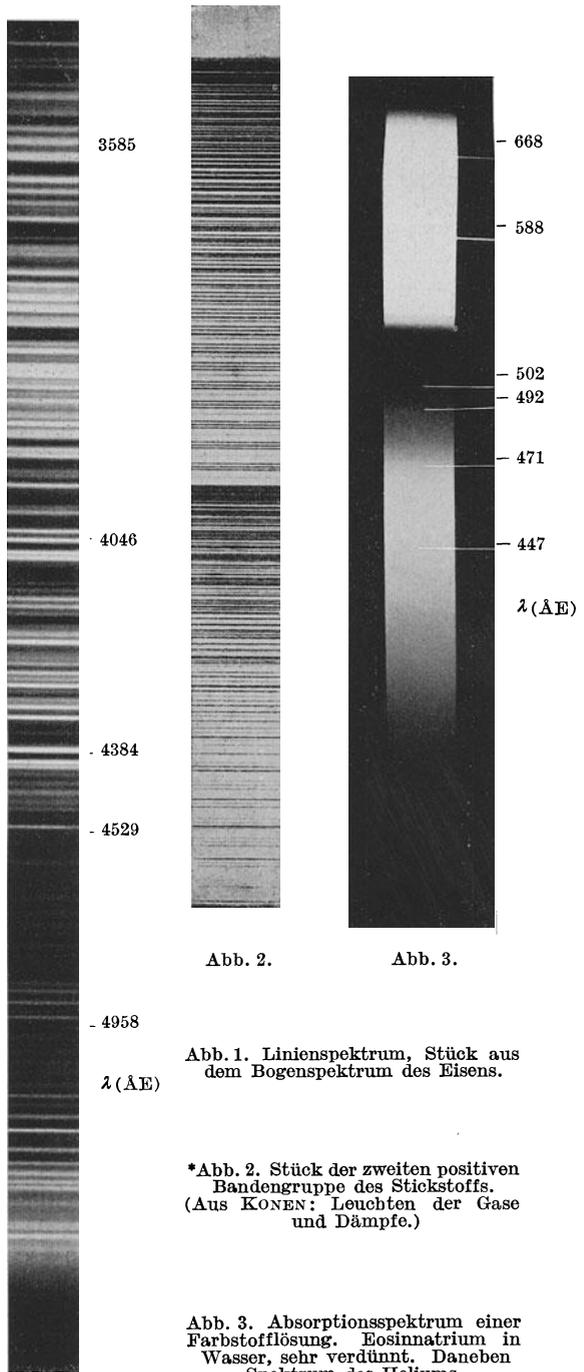


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

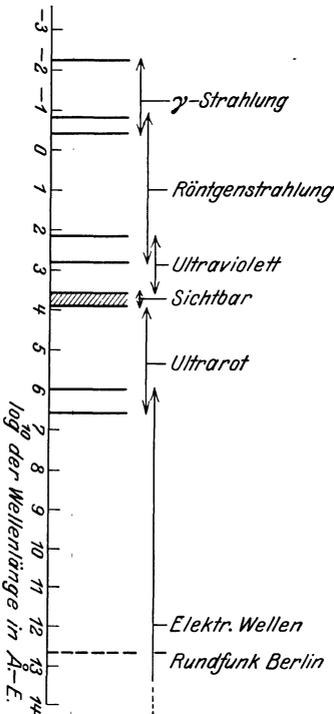
Abb. 1. Linienspektrum, Stück aus dem Bogenspektrum des Eisens.

\*Abb. 2. Stück der zweiten positiven Bandengruppe des Stickstoffs. (Aus KONEN: Leuchten der Gase und Dämpfe.)

Abb. 3. Absorptionsspektrum einer Farbstofflösung. Eosinnatrium in Wasser, sehr verdünnt. Daneben Spektrum des Heliums.

im Gebiete zwischen 400 und 800  $m\mu$  (s. u.) statt, so nennt man den Körper im engeren Sinne farbig.

Man unterscheidet bei den Absorptionsspektren häufig zwischen selektiver und Endabsorption (allgemeine Absorption). Bei selektiver Absorption setzt sich das Spektrum aus ein oder mehreren dunklen Streifen zusammen, die schmal oder breit, scharf oder verwaschen sein können. Als Beispiel sei auf Abb. 3 hingewiesen, die das Absorptionsspektrum einer Farbstofflösung enthält. Bei der Endabsorption findet entweder an einem oder an beiden Enden (rot oder violett) Auslöschung statt. Man kann — nicht frei von Willkür — die Absorptionsspektren in folgender Weise einteilen: a) Linien und eigentliche Bandenspektren, deren Bänder bei genügend großer Dispersion zu Linien aufgelöst werden. Diese Spektren treten ausschließlich bei Gasen und Dämpfen auf (Quecksilber, Jod). b) Streifenspektren (die unrichtig häufig Bandenspektren genannt werden). Das Spektrum ist von mehr oder weniger breiten, meist verwaschenen Streifen durchzogen, die bisweilen linienartig schmal erscheinen (Lösung von Salzen bunter, seltener Erden, vieler Farbstoffe). c) Einseitige Absorptionsspektren, eine Hälfte, meist die blaue, erscheint ausgelöscht (Lösung von Kaliumbichromat, Eisenchlorid).



\*Abb. 4.  
Gesamte elektromagnetische  
Strahlung.  
(Aus W. WESTPHAL, Physik.)

Ein Absorptions- (Linien-) Spektrum ist das Sonnenspektrum mit den FRAUNHOFERSCHEN Linien. Das Licht, das der glühende Sonnenkern (Photosphäre) aussendet, liefert an sich ein kontinuierliches Spektrum; durch Absorption dieses Lichtes in der Chromosphäre entstehen die FRAUNHOFERSCHEN Linien, die den Emissionslinien, der in der Chromosphäre enthaltenen Stoffe entsprechen; die FRAUNHOFERSCHEN Linien werden mit den lateinischen Buchstaben A, B, ... bezeichnet und dienen bisweilen für Orientierungszwecke im Spektrum (S. 311).

### Verschiedene Spektralbereiche; Einheiten.

Die Emission und Absorption erstreckt sich über einen sehr großen Bereich elektromagnetischer Wellen, die durch ihre verschiedenen Schwingungszahlen  $\nu$  unterschieden sind. Mit der Wellenlänge  $\lambda$  steht die Schwingungszahl in folgender Beziehung:  $\nu = c/\lambda$ , wo  $c$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes bedeutet. Über die verschiedenen Gebiete elektromagnetischer Strahlung gibt die Abb. 4 eine Anschauung.

Die Angabe emittierter oder absorbiertes Strahlung kann in verschiedener Weise erfolgen:

1. in Wellenlängen ( $\lambda$ ) ausgedrückt in Å-E. (eine Å-E. gleich  $10^{-8}$  cm) oder in  $m\mu$  ( $m\mu = 10^{-6}$  mm =  $0,001 \mu$ );

2. in Wellenzahlen ( $\nu' = 1/\lambda \cdot 10^8$ ), d. h. die Zahl der Wellen je Zentimeter,  $\lambda$  in Å-E.;

3. in Schwingungszahlen  $\nu = c/\lambda$ , wo  $c$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes =  $3 \cdot 10^{10}$  Å-E. ist.

Den vorliegenden Zwecken entsprechend werden wir uns ausschließlich mit dem sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet zu beschäftigen haben.

# I. Emissionsspektroskopie.

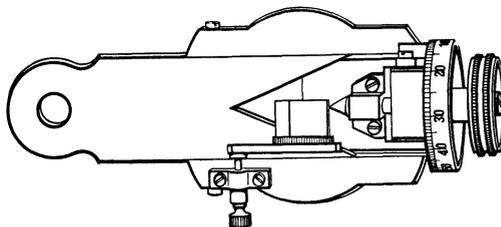
## A. Spektralapparate.

In diesem Abschnitt sollen die in Betracht kommenden wichtigeren Beobachtungsmethoden und notwendigen Apparate, nämlich Spektroskope und Spektrographen kurz erörtert werden, wobei weniger auf die Theorie der Apparaturen, als auf die Beschreibung der wichtigeren Typen und ihre praktische Handhabung Wert gelegt wird.

### 1. Hauptbestandteile der Spektralapparate.

Die den hier zu behandelnden Spektroskopen gemeinsamen Bestandteile sind: a) Spalt, b) Dispergierende Vorrichtungen (Prismen oder Beugungsgitter), c) Linsen.

a) **Spalt:** Die Aufgabe des Spaltes ist es, die Überdeckung der einzelnen von der Lichtquelle entworfenen monochromatischen Bilder möglichst zu verhindern (s. Strahlengang im Spektroskop S. 304). Der Spalt besteht aus zwei Backen von möglichst widerstandsfähigem Material, die nach innen abgeschrägte, scharfe Kanten besitzen. Die Öffnung der Spaltbacken (Schneiden) geschieht mit einer Mikrometerschraube, die an den besseren Apparaten mit einer Teilung versehen ist, um die Spaltweite genau feststellen zu können. Die Konstruktion ist so getroffen, daß entweder nur eine oder beide Spaltbacken durch die Schraube beweglich sind. In letzterem Falle (Bilateral-spalt) bewegen sich die beiden Backen in entgegengesetzter Richtung, derart, daß die Spaltmitte an der gleichen Stelle bleibt, was für viele Zwecke besonders wichtig ist. Die Schneiden des Spaltes müssen streng parallel sein, worauf zu prüfen ist. Erscheint das Spektrum von Querlinien durchgezogen, so liegt das meist daran, daß sich im Spalt Staubteilchen festgesetzt haben; um sie zu entfernen, benutzt man zweckmäßig ein kleines, keilförmig zugespitztes Stück von weichem Holz, das man mehrere Male zwischen den Backen auf und ab bewegt.



\*Abb. 5. Spalt mit Blende und Vergleichsprisma.

Von Nebenapparaten für den Spalt seien das Vergleichsprisma (S. 305) und die Spaltblenden erwähnt. Letztere bestehen in ihrer einfachsten Form aus [-förmigen, mit verschiedenen großen Öffnungen versehenen Blechen, die über den Spalt gesteckt werden, und dienen dazu, die Höhe des Spaltes zu verändern, was für die Photographie der Spektren häufig von Bedeutung ist (vgl. S. 314). An den modernen Apparaten sind für diesen Zweck keilförmige Blenden angebracht, die seitlich vor dem Spalt verschoben werden können. Abb. 5 zeigt einen Spalt von HILGER-London, an dem diese Blende und das später zu erwähnende Vergleichsprisma sichtbar sind.

b) **Prismen:** Als Prismenmaterial für das hier zu behandelnde sichtbare und ultraviolette Gebiet kommen Glas und Quarz bzw. Flußspat in Frage. Die meisten Glassorten sind für Strahlen mit kleinerer Wellenlänge als  $0,31\mu$  nicht mehr durchlässig, Prismen aus Quarz lassen ultraviolette Strahlung bis etwa  $0,18\mu$  hindurch. Die meist verwendete Form des Prismas ist das gleichseitige  $60^\circ$  Prisma. Im Spektroskop wird das Prisma von in sich parallelen Lichtbündeln durchsetzt und es läßt sich zeigen, daß die günstigste Bedingung

für die Abbildung dadurch gegeben ist, daß der Strahl bzw. das Bündel das Prisma symmetrisch durchläuft (Abb. 6).  $ABC$  stelle eine zur brechenden Kante  $C$  senkrechte Ebene des Prismas (Hauptschnitt) dar. Der eintretende monochromatische Strahl  $A'D$  nimmt den Weg  $DEF$ . Verlängert man  $A'D$  und  $EF$  rückwärts, so stellt  $\sphericalangle HGF = \delta$  den Ablenkungswinkel des Strahles dar und die Rechnung ergibt, daß dieser im Falle des symmetrischen Durchgangs ( $\sphericalangle CDE = \sphericalangle CED$ ) ein Minimum wird. Mit dem Brechungsindex des Prismas  $n$  hängen  $\delta$  und  $\gamma$  in folgender Weise zusammen (FRAUNHOFER):

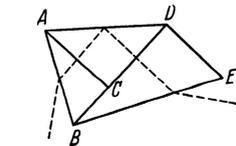
$$n \sin \gamma/2 = \sin \frac{\gamma + \delta}{2},$$

woraus folgt, daß die Ablenkung  $\delta$  um so größer ist, je größer  $n$  ist. Da  $n$  bei farblosen Stoffen mit abnehmender Wellenlänge, d. h. von Rot nach Violett wächst, müssen die Strahlen kürzester Wellenlänge am meisten abgelenkt werden.

Besteht der eintretende Strahl aus weißem Licht, das wir als eine Mischung verschiedener Farben ansehen können, so führt die Zerlegung desselben zu einem Spektrum; man nennt diesen Vorgang Dispersion des Lichtes.

Durch Verbindung mehrerer Prismen aus verschiedenen brechenden Material (z. B. aus 1 Flint- und 2 Crownglasprismen oder 2 Flint- und 3 Crownglasprismen) lassen sich Kombinationen herstellen, die zwar eine Dispersion geben, bei denen aber der mittlere Teil des Spektrums nicht abgelenkt ist (AMICI-Prismen); sie finden in den sog. Geradsichtspektroskopen (S. 306) Verwendung.

Von großer Bedeutung für die modernen Spektroskope sind Kombinationen von mehreren Prismen aus gleichem Material, aber verschiedenem brechenden



\*Abb. 7. Prisma nach ABBE.

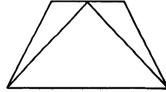


Abb. 8. Prisma nach RUTHERFURD.

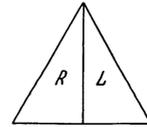


Abb. 9. CORNU-Prisma.

Winkeln, durch die erreicht wird, daß im Minimum der Ablenkung der ein- und austretende Strahl stets den gleichen Winkel miteinander einschließen. Von den zahlreichen Kombinationen sei die zuerst von ABBE angegebene (Abb. 7) erwähnt, die man sich aus zwei  $30^\circ$  Prismen ( $ABC$  und  $BDE$ ) und einem total reflektierenden  $90^\circ$  Prisma ( $ACD$ ) zusammengesetzt denken kann. Geht ein Lichtstrahl unter dem Minimum der Ablenkung parallel  $BC$  hindurch, so erkennt man, daß der ein- und austretende Strahl einen Winkel von  $90^\circ$  miteinander bilden. Das Prisma wird praktisch aus einem Glasstück mit den Winkeln  $90, 75, 135$  und  $60^\circ$  hergestellt.

Benötigt man größere Dispersionen, so läßt sich das häufig durch ein RUTHERFURD-Prisma erreichen, d. h. ein Prisma von hohem Zerstreungsvermögen und großem brechenden Winkel, an dem beiderseits Prismen von geringem Dispersionsvermögen angesetzt sind, wodurch Einfallswinkel und Reflexionsverlust verringert werden (Abb. 8). Verwendet man für die Ultraviolett-Spektroskopie Prismen aus Quarz, so muß dessen Doppelbrechung eliminiert werden; die Entstehung von Doppelbildern kann man durch die Prismenkonstruktion nach CORNU vermeiden, der ein  $60^\circ$ -Prisma aus zwei  $30^\circ$ -Prismen aus links- und rechtsdrehendem Quarz derartig kombiniert, daß die optischen

Axen auf der Winkelhalbierenden senkrecht stehen (Abb. 9). Von der Beschreibung komplizierterer Prismen sowie von Flüssigkeitsprismen, die mehr zur Demonstration von Spektralerscheinungen dienen, kann hier abgesehen werden.

c) **Beugungsgitter:** Als dispergierende Vorrichtungen werden außer Prismen noch Beugungsgitter verwendet. Man unterscheidet Durchlaß- und Reflexionsgitter, ferner Plan- und Konkavgitter. Die für den vorliegenden Zweck meist benutzten Durchlaßgitter bestehen aus einer planparallelen Platte, auf der einseitig eine große Zahl paralleler Striche eingeritzt ist; die zwischen den Strichen stehen gebliebenen Glasteile wirken als Spalte, durch die das Licht hindurchtritt. Bei den Konkavgittern sind die Striche auf eine sphärische Fläche von Spiegelmetall geritzt, sie werden als Reflexionsgitter verwendet. Die Wirkung des Gitters kann als eine Summation der Beugungseffekte an den einzelnen Spalten aufgefaßt werden. In der Abb. 10 bedeutet  $GG_1$ , das aus einer großen Zahl äquidistanter Spalte im Abstande  $l$ , der Gitterkonstanten, bestehende Gitter. Fällt monochromatisches Licht auf das Gitter, so geht ein Teil geradlinig hindurch, ein anderer Teil wird abgebeugt und es findet Verstärkung der abgebeugten Strahlen statt, wenn:

$$\sin \delta_1 = \frac{\lambda}{l}, \quad \sin \delta_2 = \frac{2\lambda}{l}, \quad \sin \delta_3 = \frac{3\lambda}{l},$$

$$\text{allgemein: } \sin \delta_n = \frac{n \cdot \lambda}{l} \text{ ist,}$$

hier bedeuten  $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \dots$  die Winkel, die die Strahlen der Spektren 1., 2., 3. ... Ordnung bestimmter Wellenlänge mit dem nicht abgebeugten Strahl bilden. Die Ablenkung ist somit um so größer, je kleiner die Gitterkonstante  $l$  und je größer die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes ist. Läßt man mit Hilfe eines Spaltes ein Bündel weißen Lichtes auf das Gitter fallen, so erhält man auf einem in den Weg des Strahls gestellten Schirm links und rechts von dem nicht abgebeugten Primärstrahl Spektren 1., 2., 3. ... Ordnung, von denen sich schon die sichtbaren Spektren 1. und 2. Ordnung teilweise überdecken; je höher die Ordnung ist, desto lichtschwächer sind die Spektren.

Von den Prismenspektren unterscheiden sich die Gitterspektren somit dadurch, daß bei letzteren die Ablenkung proportional der Wellenlänge erfolgt. Im Spektrum 1. Ordnung unterscheidet sich bei kleinen Ablenkungen  $\sin \alpha$  nur wenig von  $\alpha$ ; das bedingt eine verschiedene Anordnung der Linien in einem Prismen- und Gitterspektrum (S. 307). Praktisch werden in den Laboratoriumsspektroskopen und Spektrographen häufig Gitterkopien verwendet, d. h. Celluloidabgüsse von Plangittern, die auf einer Glasplatte aufgeklebt sind; wegen der Absorption des Celluloids und des Glases sind diese Gitter allerdings nur im Sichtbaren zu gebrauchen.

d) **Linien:** Die im Prisma ein- und austretenden Strahlenbündel müssen möglichst parallel sein; das ist eine der Bedingungen, die zur Erzielung einer exakten Abbildung erfüllt sein müssen. Dazu sind mindestens zwei Linsen notwendig, eine für den Kollimator, eine andere für das Fernrohr bzw. die Kamera. Beide müssen verschiedenen Anforderungen genügen; die Kollimatorlinse muß für Achsenpunkte möglichst sphärisch und chromatisch korrigiert sein. Die

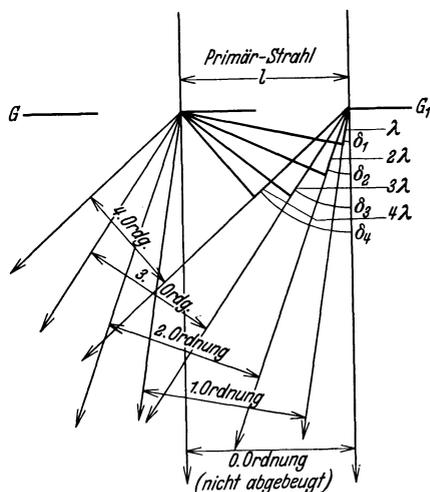


Abb. 10. Zur Theorie des Beugungsgitters (nach WEIGERT).

Fernrohr- bzw. Kameralinse muß verschiedenen Bedingungen genügen, je nachdem man ein kurzes Stück des Spektrum okular betrachten oder das ganze Spektrum photographisch fixieren will. Für die Wahl der Fernrohrlinse kommt — worauf hier im einzelnen nicht einzugehen ist — unter anderen die Natur des verwendeten Prismas in Frage. Für beide Linsen können plankonvexe benutzt werden, derart, daß die konvexen Seiten dem Prisma zugekehrt sind. Sollen bei den Spektrographen die Spektren nicht schräg zur Achse stehen, so werden in der Regel für beide Linsen Achromate (Quarzflußspat) verwendet (vgl. S. 309). Zur subjektiven Betrachtung dient das Okular (etwa ein solches von RAMSDEN) mit Fadenkreuz, das unter Umständen noch beleuchtet wird.

## 2. Verschiedene Arten von Spektralapparaten.

Je nach der dispergierenden Einrichtung unterscheidet man zwei Arten von Spektralapparaten: Prismen- und Gitterspektroskope. Die eigentlichen Interferenzvorrichtungen, wie Stufengitter, Interferometer u. a. können hier übergangen werden.

### a) Einfacher Spektralapparat nach KIRCHHOFF-BUNSEN.

Dieser für manche praktische Zwecke häufig völlig ausreichende Apparat besteht im wesentlichen aus vier Teilen: Prisma, Spaltrohr (Kollimator), Beobachtungsfernrohr und Skalenrohr. Abb. 11 erläutert den Strahlengang im Apparat. Das Licht einer zunächst monochromatischen etwa roten Lichtquelle fällt auf den Spalt  $s$ , der im Brennpunkt einer Linse  $l$  steht, so daß ein paralleles Strahlenbündel auf das Prisma  $P$  fällt; in diesem erfolgt eine Ablenkung des Bündels. Die Linse  $l_1$  vereinigt das das Prisma verlassende parallele Bündel zu einem roten, reellen Bilde des Spaltes, das durch eine Lupe<sup>1</sup> betrachtet wird; letztere und die Linse  $l_1$  bilden das Beobachtungsfernrohr. Wird der Spalt mit violetterm Licht beleuchtet, so ist die Ablenkung im Prisma

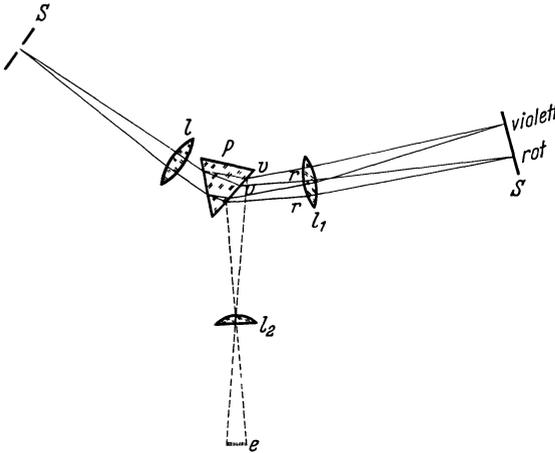


Abb. 11.  
Strahlengang im Spektroskop nach KIRCHHOFF-BUNSEN.

größer (Abb. 11). Bei Beleuchtung mit weißem Licht entsteht bei  $S$  eine Vielheit farbigter Spaltbilder, die das kontinuierliche für die weiße Lichtquelle charakteristische Spektrum bildet. Um sich über die Lage der einzelnen Spektralerscheinungen zu informieren, dient das Skalenrohr;  $e$  ist eine kleine auf Glas photographierte Strichskala, die durch eine Lampe beleuchtet wird. Die von den Teilstrichen der Skala ausgehenden Strahlen werden durch die Linse  $l_2$  parallel gemacht, von der Prismenfläche nach dem Beobachtungsfernrohr reflektiert, zu einem scharfen Bild der Skala in der Brennebene vereinigt und im Fernrohr zugleich mit dem Spektrum gesehen. Bei den meist benutzten Apparaten sind Prisma, Spaltrohr und Fernrohr fest montiert und unter diesen

<sup>1</sup> In der Abbildung nicht gezeichnet.

Umständen geht nur eine mittlere Strahlenart unter dem Minimum der Ablenkung durch das Prisma und liefert scharfe Spaltbilder. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Spaltbilder nicht in einer Geraden liegen, wie das in der Abb. 11 gezeichnet ist, sondern in einer gekrümmten Linie (Diakaustik); die Brennweiten nehmen mit abnehmender Wellenlänge also von Rot nach Violett ab.

Hat man den Apparat zu justieren — meist ist das vom Hersteller schon in genügender Weise besorgt —, so wird zunächst das Fernrohr abmontiert und auf unendlich eingestellt, indem man ein möglichst entferntes Objekt anvisiert. Nachdem das Fernrohr wieder anmontiert ist, wird der Spalt mit einer geeigneten Lichtquelle (etwa Heliumlicht) beleuchtet und das Spaltrohr solange geändert, bis die Linien scharf erscheinen. Schließlich wird das Skalenrohr auf möglichste Schärfe der Teilstriche eingestellt; es darf kein größerer parallaktischer Fehler vorhanden sein, d. h. die Striche der Skala dürfen sich nicht gegen die Spektrallinien verschieben, falls das durch das Fernrohr blickende Auge sich etwas nach rechts und links bewegt.

Wenn es sich um einen Vergleich zweier Spektren handelt, etwa das kontinuierliche Spektrum einer Lichtquelle und ein Absorptionsspektrum, oder um den Vergleich zweier Absorptionsspektren miteinander, so ist es wichtig, diese Spektren direkt nebeneinander beobachten zu können; man erreicht das am einfachsten — allerdings nicht sehr exakt — durch kleine, vor dem Spalt angebrachte Prismen, die die eine Hälfte des Spaltes verdecken. Man kann entweder ein totalreflektierendes  $90^\circ$ -Prisma oder ein  $60^\circ$ -Prisma verwenden. Die eine Hälfte des Spaltes erhält dann Licht von der Lichtquelle  $L$  in Richtung der optischen Achse, die andere Hälfte von der seitlich aufgestellten Lichtquelle  $L'$  (Abb. 12a und b).

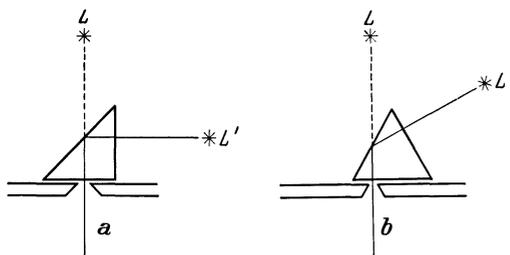


Abb. 12. Vergleichsprismen vor dem Spalt.

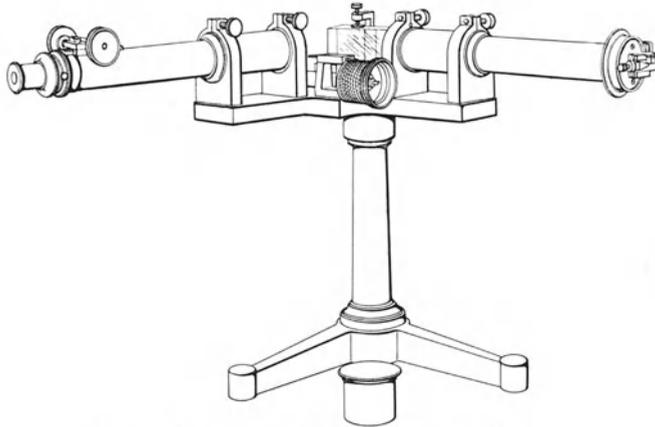
Da bei diesen Apparaten die optische Abbildung für die extremen Wellenlängen nicht unter dem Minimum der Ablenkung erfolgt, sind sie für feinere Messungen nicht zu verwenden. In diesem Falle sind die

### b) Spektroskope mit Prismen konstanter Ablenkung

zu empfehlen. Bei dem sog. Wellenlängenspektrometer von HILGER (Abb. 13) ist die dispergierende Vorrichtung das S. 302 erwähnte Prisma nach ABBE, das auf einem drehbaren Tischchen montiert ist; Kollimator und Fernrohr mit Fadenzug (in der Abb. 13 rechts und links) sind unter einem Winkel von  $90^\circ$  fest aufgestellt. Der Prismenstisch wird durch eine exakte Mikrometerschraube gedreht; die Schraube besitzt eine große in Abb. 13a besonders abgebildete Trommel, die mit einer Spiralnute versehen ist, in der sich der Index bewegt. Die Spirale ist in Wellenlängen geteilt, der Apparat gestattet, direkt die Wellenlänge einer im Fadenzug befindlichen Linie auf etwa  $1\text{--}2 \text{ \AA}$ -E. (im kurzwelligen Gebiet) abzulesen, durch Drehen der Trommel bewegt sich das gesamte Spektrum durch das Gesichtsfeld. Zur Einstellung des Instrumentes läßt man homogenes z. B. Natrium- oder Heliumlicht auf den Spalt fallen, stellt die Trommel auf die betreffende Wellenlänge ein und verrückt das Prisma so lange auf dem Tischchen, bis die betreffende Linie genau im Fadenzug steht.

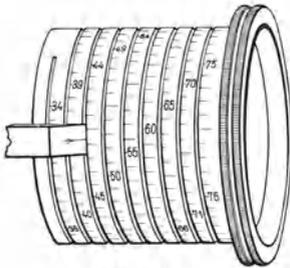
Um das im Fernrohr okular befindliche Fadenzug besser erkennen zu können, wird es bei einigen Apparaten beleuchtet, wozu auf dem mit einem Loch versehenen Okulartubus ein kleines, total reflektierendes Prisma aufgesetzt wird. Zur besseren Sichtbarmachung des Fadenzuges kann man auch die dem Fernrohr zugewandte Prismenfläche bei der definitiven Ablesung schwach beleuchten.

Bei anderen Typen von Spektroskopen mit konstanter Ablenkung werden unter anderen RUTHERFORD-Prismen in Verbindung mit total reflektierenden Prismen verwendet; man sehe hierüber z. B. die Kataloge von Schmidt & Haensch-Berlin.



\*Abb. 13. Wellenlängenspektrometer nach HILGER.

Um größere Dispersionen zu erreichen, wendet man zwei oder mehrere Prismen an. Bei diesen für okulare Beobachtung früher häufig benutzten Apparaten steht das Kollimatorrohr fest, während Prismensatz und Fernrohr beweglich sind, derart, daß durch die Bewegung der mittlere durch das Fadenkreuz tretende Strahl annähernd im Minimum der Ablenkung ist. Wegen der konstruktiven Schwierigkeiten des Bewegungsmechanismus hat man diese Apparate neuerdings zugunsten der ebenerwähnten Spektrometer mit festem Arm verlassen.



\*Abb. 13a.  
Wellenlängentreimmel.

### c) Sonstige Spektroskope.

Für viele Laboratoriumszwecke genügen auch die sog. Taschenspektroskope mit AMICI-Prismen als dispergierende Vorrichtungen. In Verbindung mit einem Spalt  $s$  und einer Linse  $o$  wird das Spektrum erzeugt (Abb. 14). Die Scharfeinstellung geschieht durch Verschieben eines Auszuges, wodurch die Entfernung des Spaltes von der Linse geändert wird.

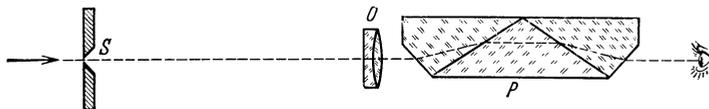
Diese Spektroskope werden auch mit Vergleichsprismen und Wellenlängenskala versehen, so daß sie für annähernde Messungen brauchbar sind. Näheres findet man in den Druckschriften der optischen Werkstätten wie Schmidt & Haensch, Zeiß u. a.

Gitterspektroskope. Die gebräuchlichsten Laboratoriumsapparate enthalten wie die Prismenspektroskope Spalt, Kollimatorlinse, sowie Fernrohr und an Stelle des Prisma ein Gitter oder eine durchsichtige Gitterkopie auf Glas. Wegen der verschiedenen Ablenkung in Prisma und Gitter unterscheiden sich die Gitterspektren in charakteristischer Weise von den Prismenspektren, in welchen letzteren die kurzwelligen Strahlen auseinander gezogen, die langwelligen hingegen zusammengedrängt erscheinen (vgl. S. 303). Es ist das aus Abb. 15 zu erkennen, die eine Aufnahme des Spektrums der Quecksilberbogenlampe mit Prismen- und Gitterapparat wiedergibt.

Ein Gitterspektroskop, das sich besonders zur Ausmessung von Absorptionsspektren eignet, ist von LÖWE<sup>1</sup> beschrieben. Das Gitter ist, auf das Kollimator-

<sup>1</sup> F. LÖWE: Chem.-Ztg. 1922, 46, 465. — Hersteller: C. Zeiß-Jena.

objektiv geschoben, so angeordnet, daß die Verlängerung der Drehungsachse des Fernrohrs in seiner Ebene liegt und die optische Achse des Fernrohrs in allen Lagen auf die Mitte des Gitters zeigt. Der Apparat enthält eine nach Wellenlängen geteilte Mikrometerschraube (Sinusschraube) mit einer Einstellungs-genauigkeit von 1—2 Å-E. Um die im violetten Teile auftretende Parallaxe



\*Abb. 14. Geradsichtspektroskop.

zu beseitigen, ist eine Feinverstellung des Kollimatorobjektivs vorhanden. LÖWE beschreibt ferner ein Handgitterspektroskop, bei dem Kollimator und Fernrohr starr miteinander verbunden sind, während das zwischen beiden befindliche Gitter mittels Meßschraube bewegt wird; die Ablesungsgenauigkeit ist etwas geringer, als bei dem vorigen Apparat.

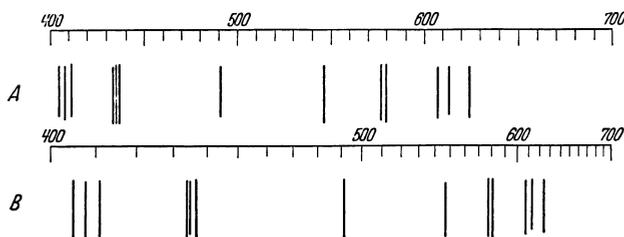


Abb. 15. Linienspektrum des Quecksilbers A mit Gitter B mit Prismenapparat beobachtet.

Für klinische Zwecke hat SCHUMM<sup>1</sup> ein verhältnismäßig einfaches Gitterspektroskop angegeben, das sich auch für manche chemische Arbeiten eignen dürfte.

### 3. Spektrographen.

Viel wichtiger als die okulare Beobachtung des Spektrums ist dessen Fixierung auf photographischem Wege mit Hilfe der Spektrographen; für die Durchmusterung des ultravioletten Gebietes ist man lediglich auf die photographische Methode angewiesen. Der große Vorzug der Spektrumphotographie besteht darin, daß man damit von mancherlei Fehlern des Auges frei ist (Unsicherheiten in den physiologisch dunklen Teilen des Spektrums) und daß man im photographischen Negativ das Resultat in dokumentarischer Form erhält.

Ein Spektroskop läßt sich in einen Spektrographen umwandeln, indem man an die Stelle, wo die reellen Spaltbilder entstehen, die photographische Platte bringt. Da die Brennweite der kurzwelligen Strahlen kürzer ist als die der langwelligen, muß die Platte gegen die optische Achse geneigt sein.

#### a) Spektrographen für das sichtbare Spektrum.

Eine für viele orientierende Zwecke brauchbare spektrographische Anordnung erhält man, indem man ein auf  $\infty$  eingestelltes Geradsichtspektroskop mit einer ebenfalls auf  $\infty$  eingestellten photographischen Kamera verbindet. In der Bildebene der Kamera erscheint dann das Spektrum der von dem Spalt befindlichen Lichtquelle; ebenso kann auch die Wellenlängenteilung des Spektroskops (S. 306) mit auf die Platte gebracht werden. Wichtig ist, daß die Kamera in der Richtung

<sup>1</sup> O. SCHUMM: Zeitschr. physiol. Chem. 1910, 66, 287; 67, 304.

der Spektrallinien verschoben werden kann, so daß es möglich ist, eine Serie von Aufnahmen auf der gleichen Platte zu machen. Vor der Platte befindet sich ein schmaler rechteckiger Ausschnitt, der unter anderen die Platte vor diffusem Licht schützt.

Derartige einfache Apparaturen werden von den Firmen Fuess, Krüß, Leiß, Schmidt & Haensch, Zeiß u. a. in den Handel gebracht. Letzte Firma hat diesen kleinen Spektrographen mit einem Reagensglaskondenser in Verbindung gebracht (vgl. S. 335).

Fast alle größeren modernen Prismen- und Gitterspektroskope lassen sich durch Auswechslung des Fernrohrs und Verbindung mit einer Kamera leicht zu Spektrographen umstellen<sup>1</sup>. Ferner sind Gitterkopien mit Vorteil zur Konstruktion einfacher Spektrographen verwendbar, die man schon mit geringen Mitteln, einem Spalt, zwei Linsen, sowie Gitterkopie und einer Kamera improvisieren kann; die Konstruktion wird besonders einfach, wenn man eine Gitterkopie benutzt, die auf einem Prisma mit kleinem brechenden Winkel aufgeklebt ist<sup>2</sup>. Zweckmäßig werden die optischen Teile in einem lichtdichten geschwärzten Kasten untergebracht, an dessen Stirnseite sich der Spalt befindet. Letzterer steht im Brennpunkt einer Linse, hinter dieser ist die Gitterkopie angebracht, dann folgt eine einfache Kameralinse mit der schräg zu stellenden Kamera.

#### b) Spektrographen für das Ultraviolett.

Sie unterscheiden sich von den eben beschriebenen dadurch, daß die notwendige Optik, Prismen und Linsen aus Quarz bzw. Quarzflußspat besteht. Die Platte soll sich möglichst genau der Diakaustik (S. 305) anpassen; aus diesem Grunde wurden bei früheren Konstruktionen die Platten durch entsprechend geformte Einlagen in der Kassette schwach gebogen. Neuerdings sucht man der damit verbundenen Schwierigkeit durch geeignete Korrektur der Quarzlinse abzuweichen, derart, daß bei entsprechender Neigung der Platte ein möglichst großes Stück des Spektrums auf der ebenen Platte scharf abgebildet wird. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Quarzflußspatachromaten, bei der die starke Neigung der Platte fortfällt.

Es sei hier ein von STEINHEIL konstruierter Quarzspektrograph beschrieben (Abb. 16), mit dem das Spektrum (Abb. 1) aufgenommen ist. Das Prisma ist ein solches von CORNU (40 mm hoch). Die Linsen sind korrigierte Quarzlinse von 40 mm Öffnung und 40 cm Brennweite; die photographische Platte steht zur optischen Achse geneigt. Sämtliche drehbaren Teile des Apparates sind mit Teilungen versehen, wodurch die Reproduktion der Einstellung des Spektrographen wesentlich erleichtert wird: der Spaltschlitten  $S$ , die Triebvorrichtung  $T$  am Kollimatorrohr  $B$ , das Kameraobjektiv  $T_1$ , der Prismentisch  $P$ , der Ablesekreis  $K$  der Kamera, ferner die Vorrichtung zum Schrägstellen der Kamera bei  $D$ , sowie die Längsverschiebung derselben bei  $S_1$ . Die Kassette ist meßbar verschiebbar, so daß etwa 22 Spektren von etwa 2 mm Höhe auf die Platte gebracht werden können. Außerdem enthält der Apparat noch ein Skalenrohr, das aber entbehrlich ist.

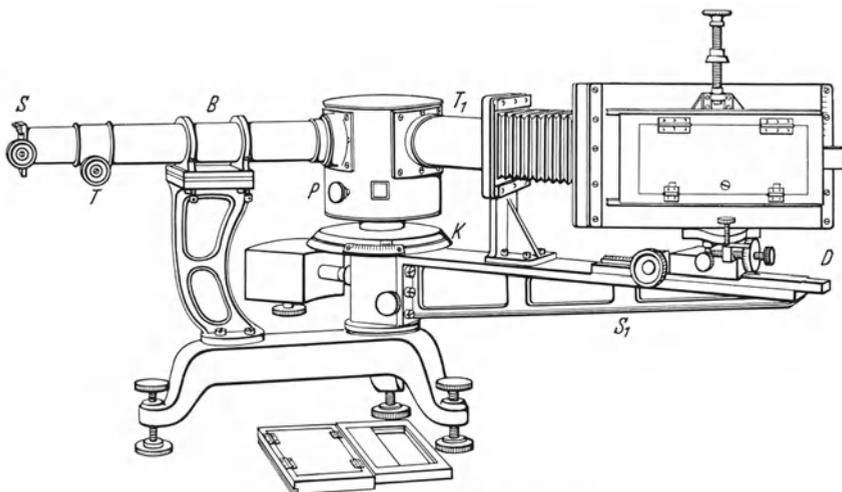
Die Einstellung und Justierung des Spektrographen ist eine ziemlich mühsame Arbeit. Zunächst werden, wie bei jedem anderen Spektroskop bzw. Spektrographen die optischen Achsen des Kollimators und der Kamera mit dem durch das Prisma gelegten Hauptschnitt in eine Ebene gebracht, dann wird das Kollimatorrohr auf Unendlich und das Prisma auf das Minimum der Ablenkung für mittlere Strahlen im Ultraviolett eingestellt. Diese Einstellungen werden zunächst approximativ gemacht, sodann hat die Scharfeinstellung auf photographischem Wege zu erfolgen, indem bei verschiedenen Stellungen des Prismas, des Kameraobjektivs sowie der Kamera (Armstellung, Längs-

<sup>1</sup> Man vergleiche hierzu die Druckschriften der optischen Firmen.

<sup>2</sup> Zu beziehen unter anderen von Steeg und Reuter in Homburg v. d. H.

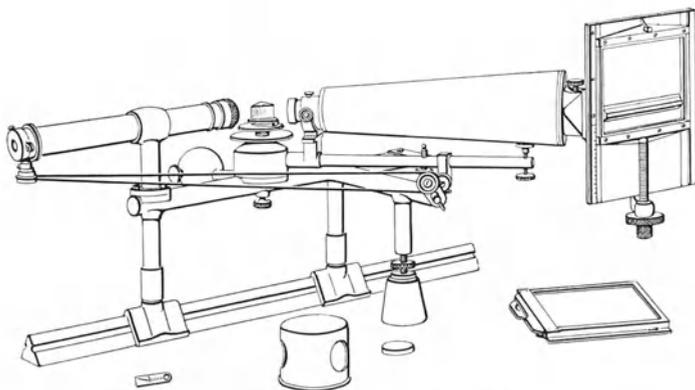
und Schrägstellung) Aufnahmen eines Linienspektrums (Eisenbogen) gemacht werden. Man variiert systematisch solange, bis die größte Schärfe erreicht ist<sup>1</sup>.

Neuerdings werden von verschiedenen Firmen (Schmidt & Haensch, Zeiß u. a.) Universalapparate konstruiert, die sowohl für die Untersuchung



\*Abb. 16. Quarzspektrograph.

des sichtbaren, als auch ultravioletten Spektrums verwendbar sind und die Spektren verschiedener Dispersion herzustellen gestatten. Abb. 17 gibt eine Ansicht des Zeißschen Spektrographen für Chemiker. Für das sichtbare Gebiet wird als dispergierende Vorrichtung ein durchsichtiges Glasgitter, für das ultraviolette ein CORNU-Prisma benutzt, die leicht gegeneinander ausgetauscht werden können. Bei der Benutzung des CORNU-Prismas werden die



\*Abb. 17. Spektrograph für Chemiker.

Objektive durch Quarzflußspatachromate (Brennweite 40 cm) ersetzt, die Spektren werden auf  $9 \times 12$ -Platten photographiert. Für bestimmte Zwecke der Emissionsspektroskopie ist die Herstellung längerer Spektren auf  $13 \times 18$ -Platten wünschenswert. Zu diesem Zweck wird der Kameraachromat gegen einen Quarzchromaten von längerer Brennweite (60 cm) ausgewechselt. In diesem

<sup>1</sup> Genaueres siehe bei LEHMANN: Zeitschr. Instrumentenkunde 1904, 24, 230.

Falle muß — im Gegensatz zum Quarzflußspatachromaten — die Platte stark gegen die Achse geneigt werden. In allen Fällen geschieht die Abbildung der Spektren in einer Ebene. Der symmetrische Spalt, dessen Breite auf 0,01 mm von der Trommel angezeigt wird, kann, wie in der Abbildung zu sehen ist, mit Schnurlauf verstellt werden, während man das Spektrum mit der Lupe betrachtet. Die Kassette ist wieder in Richtung der Linien verschiebbar, so daß eine große Zahl von Spektren übereinander aufgenommen werden können. Sehr bequem ist die Möglichkeit, daß man auf die Platte zur ersten Orientierung Wellenlängenteilungen kopieren kann, die aus geeignet gefaßten und kurz zu belichtenden Glasdiapositiven für das Gitter- und die Prismenspektren bestehen.

#### 4. Allgemeines.

An dieser Stelle sind noch einige allgemeine Bemerkungen über Prismenapparate einzuschalten, die unter anderem auch für die Wahl des Spektralapparats von Bedeutung sind.

Die Länge des Spektrums senkrecht und parallel zu den Linien ist lediglich abhängig von der Brennweite des abbildenden optischen Systems und dieser proportional, wobei paralleler Strahlengang vorausgesetzt ist. Es ist zu beachten, daß für die Photographie des Spektrums seine Länge wegen der Korngröße der Platte einen gewissen Betrag nicht unterschreiten soll. Mit der Vergrößerung des Spektrums nimmt auch seine Helligkeit ab und zwar umgekehrt proportional dem Quadrat der linearen Vergrößerung. Mit der Länge des Spektrums ist nicht zu verwechseln dessen Dispersion. Man unterscheidet unter anderem:

a) Totaldispersion, d. h. den Winkel zwischen den äußersten Randstrahlen des Spektrums, eine Größe, die von der benutzten Vergrößerung des Apparates unabhängig ist. Die Totaldispersion wächst mit der Größe des brechenden Winkels des Prismas und ist um so größer, je größer die Zunahme des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge ist. Die Dispersion des Prismensystems konstanter Ablenkung in dem Spektrographen, der zur Wellenlängenmessung gedient hat (s. S. 315), beträgt für die Strahlen der FRAUNHOFERSCHEN Linien *C* und *F* etwa 3'26'.

b) Winkeldispersion. Sie bezieht sich auf eine bestimmte Stelle innerhalb des Spektrums z. B. auf die *D*-Linien; sie ist gegeben durch den Ablenkungswinkel zwischen zwei Strahlen der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$ . Ist  $w$  der Ablenkungswinkel, so ist die Winkeldispersion

$$D_w = \frac{dw}{d\lambda}.$$

Für ein Prisma ist:

$$D_w = \frac{dw}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

wo  $n$  der Brechungskoeffizient für die Wellenlänge  $\lambda$  ist. Der erste Faktor  $\frac{dw}{dn}$  hängt nur von der Gestalt des Prismas ab, der zweite  $\frac{dn}{d\lambda}$ , die Materialdispersion, nur von der Prismensubstanz.

Reinheit des Spektrums, Auflösungsvermögen: Es ist erwünscht, im Spektrum möglichst viele Einzelheiten beobachten zu können. Wegen der stets endlichen Breite des Spaltes und aus Gründen der Abbildung, findet an einer bestimmten Stelle des Spektrums stets eine Überdeckung von Spaltbildern statt. Mögen bei  $\lambda$  im kontinuierlichen Spektrum die Wellenlängen im Bereiche  $d\lambda$  oder in Bruchteilen der Wellenlänge gemessen:  $d\lambda/\lambda$  zusammenfallen, so wird das Spektrum um so reiner sein, je kleiner dieser Bereich  $d\lambda$  ist. Ein Maßstab für die Reinheit eines Spektrums, die aber unabhängig von seiner Länge ist, wird offenbar der reziproke Wert:  $\lambda/d\lambda$  sein;  $\lim. \lambda/d\lambda$  ist das sog. Auflösungsvermögen  $A$ , wenn  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  die Wellenlängen zweier Strahlen sind, die im Apparat noch getrennt wahrgenommen werden können.

Ist das Objektiv voll beleuchtet, so ist das Auflösungsvermögen proportional dem Linsendurchmesser und der Winkeldispersion. Ist der Linsendurchmesser größer als die Prismenfläche, so ist das Auflösungsvermögen bei symmetrischem Durchgang des Strahls und voller Beleuchtung proportional der Substanzdispersion und der Basisbreite des Prismas  $b$

$$A = \frac{dn}{d\lambda} \cdot b.$$

Das Auflösungsvermögen schwankt bei den verschiedenen Apparaten innerhalb weiter Grenzen etwa zwischen 500 und 50000 und höheren Werten (bei Apparaten mit mehreren Prismen). Zur Trennung der beiden *D*-Linien muß das Auflösungsvermögen über 1000 sein.

Eine wichtige Größe zur Beurteilung eines Spektrums ist seine Helligkeit, die unter im übrigen gleichen Verhältnissen der Helligkeit der verwendeten Lichtquelle direkt proportional, ferner umgekehrt proportional ist dem Quadrat der linearen Vergrößerung. Die Helligkeit ist ferner noch von verschiedenen Faktoren abhängig, von denen die Spaltbreite, die Brennweite und Öffnung der abbildenden Linsen sowie der Verlust durch Reflexion und Brechung genannt werden mögen. Der für die Helligkeit unter anderem maßgebende Wert der relativen Öffnung (Verhältnis des Linsendurchmessers zur Brennweite der Linse) beträgt für Spektrographen meist 1 : 12 bis 1 : 10; bei großen Anforderungen an die Helligkeit ist es konstruktiv möglich, bis zu Werten 1 : 3 und 1 : 2 heraufzuziehen.

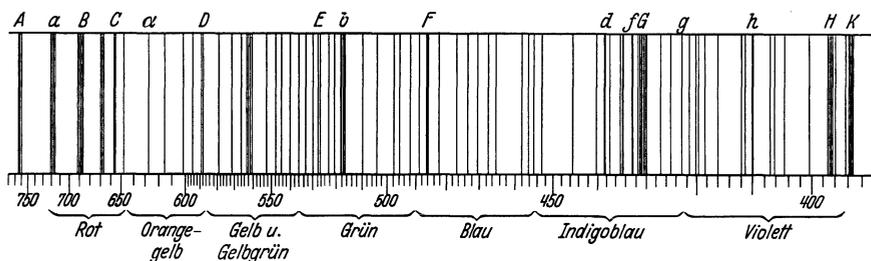
Die durch Verbreiterung des Spaltes erzielte Helligkeitsvermehrung wird durch eine Vermehrung der Unschärfe im Spektrum erkauft; es ist deshalb im allgemeinen ratsam, mit intensiver Lichtquelle bei engem Spalt zu beobachten.

Von Fehlern der Abbildung sei besonders auf die Krümmung der Bildfebene und die der Spektrallinien hingewiesen. Die Spaltbilder der Strahlen verschiedener Wellenlänge liegen hinter dem Objektiv auf einer Kurve (Diakaustik), derart, daß die Brennweiten der kurzwelligen Strahlen kürzer sind als die der langwelligen. Bei Spektrographen muß man die photographische Schicht möglichst dieser Kurve anzupassen versuchen; annähernd kann das dadurch geschehen, daß man die Kamera gegen die Achse entsprechend geneigt aufstellt. Es ist durch die Gesetze der Abbildung bedingt, daß die Spektrallinien nicht als Gerade erscheinen, sondern mehr oder weniger gekrümmt und zwar wenden sie bei Prismenapparaten im Falle reeller Abbildung ihre konkave Seite nach dem violetten Ende hin.

Auf die durch den sog. Astigmatismus der Abbildung entstehenden Fehler kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei engem Spalt das Spektrum bisweilen von horizontalen Linien durchsetzt erscheint, die durch Verunreinigungen der Spaltschneiden entstehen (Staublinien).

## 5. Eichung der Spektralapparate.

Bei Apparaten mit willkürlicher Skala geschieht die Eichung auf Wellenlängen so, daß man die Konzidenz von scharf ausgebildeten Spektrallinien bekannter Wellenlänge mit entsprechenden Teilstrichen der Meßvorrichtung



\*Abb. 18. FRAUNHOFERSCHE LINIEN.

ermittelt und die Abhängigkeit in einem rechtwinkligen Koordinatensystem darstellt.

Als Eichungslinien zunächst für das Sichtbare sind sehr gut die des Heliums und auch die des Wasserstoffs (GEISSLER-Rohr) geeignet. Die wichtigsten Linien dieser Elemente sind folgende (Å.-E.):

Helium:	Wasserstoff:
Rot . . . . . 7065,2, 6678,1	Rot . . . . . 6562,8 ( $H_{\alpha}$ , C)
Gelb . . . . . 5875,6 ( $D_3$ -Linie)	Blaugrün . . . . 4861,3 ( $H_{\beta}$ , F)
Blaugrün . . . . 5015,7, 4921,9	Blau . . . . . 4340,5 ( $H_{\gamma}$ , G')
Blau . . . . . 4713,1, 4471,5	Violett . . . . . 4101,7 ( $H_{\delta}$ , h)

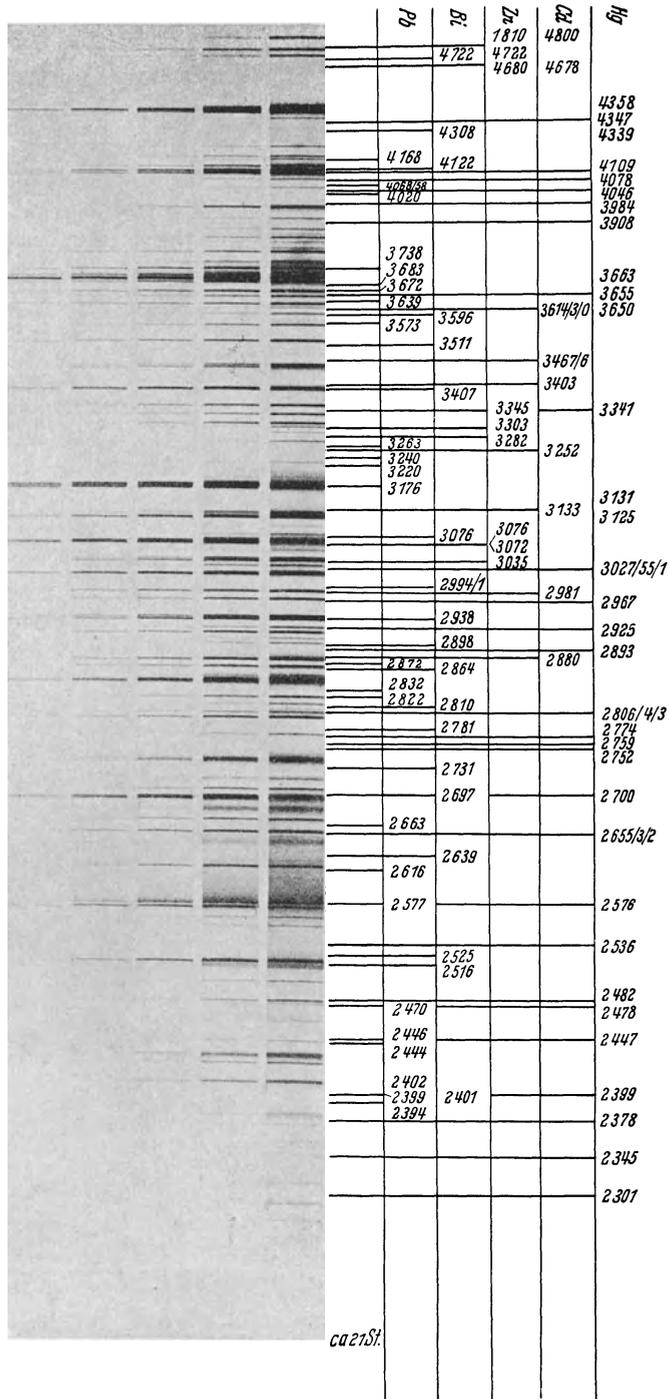


Abb. 19. Spektrum der Amalgamlampe.  
(Nach L. ARONS: Ann. Physik 1907, 23, 176.)

Im Spektrum des erregten Quecksilberdampfes treten besonders folgende Linien hervor.

## Spektrum der Quecksilberdampfampe im Sichtbaren:

Gelb . . . . .	5791, 5770, 5679	Blau . . . . .	4359, 4339
Grün . . . . .	5461	Violett . . . . .	4078, 4047

außerdem sind noch schwächere Linien vorhanden (im Rot: 6907, 6234, 6123, 6073).

Zur Eichung lassen sich ferner die FRAUNHOFERSchen Linien des Sonnenspektrums verwenden; zur Beobachtung läßt man das Licht der Sonne oder des hellen Himmels auf den eng eingestellten Spalt fallen. Abb. 18 orientiert über die Lage, die folgende Tabelle bringt die Wellenlängen der wichtigsten Linien in Å-E. zugleich mit dem Element, dem die Linie zugehört:

Linie	Wellenlänge	Element	Linie	Wellenlänge	Element
A	7664	O	b	5184, 5168	Fe, Mg
B	6867	O	F	4862	H
C	6563	H	G	4308	Fe
D	D <sub>1</sub> 5896, D <sub>2</sub> 5890	Na	h	4102	H
E	5270	Fe	H	3970	H

Von Salzen, die in der entleuchteten Bunsenflamme verdampft, scharfe Linien geben, kommen für den vorliegenden Zweck folgende in Betracht:

NaCl . . . . .	Gelb: 5896, 5890.
KCl . . . . .	Rot: 7699, 7665. Blau: 4046.
LiCl . . . . .	Rot: 6708, 6104 (schwach).
RbCl . . . . .	Rot: 6299. Violett: 4202, 4216.
CsCl . . . . .	Blau: 4593, 4555. Orange: 6213.
SrCl <sub>2</sub> . . . . .	Blau: 4607.
TlCl . . . . .	Grün: 5351.

Zur ersten Orientierung im ultravioletten Gebiete kann das verhältnismäßig linienarme Spektrum der Amalgamlampe dienen, das in Abb. 19 abgebildet ist. Die wichtigsten Linien des Quecksilberdampfes im Ultraviolett sind in der folgenden Tabelle enthalten:

## Linien des Quecksilberdampfes im Ultraviolett.

(Die eingeklammerten Zahlen sind die roh geschätzten Intensitäten.)

3984,0 (5)	3023,5 (4)	2536,5 (10)
3906,4 (5)	3021,5 (7)	2534,8 (8)
3663,3 (10)	2967,3 (10)	2482,0 (4)
3662,9 (6)	2925,4 (4)	2464,1 (4)
3654,8 (6)	2893,6 (5)	2446,9 (4)
3650,2 (10)	2803,5 (4)	2399,6 (4)
3390,4 (5)	2752,8 (4)	2378,4 (4)
3341,5 (10)	2699,7	2260,4 (4)
3131,8 (8)	2653,7 (4)	2224,7 (4)
3131,6 (8)	2652,1 (5)	2054,0 (4)
3125,6 (10)	2576,3 (5)	1942,0 (10)

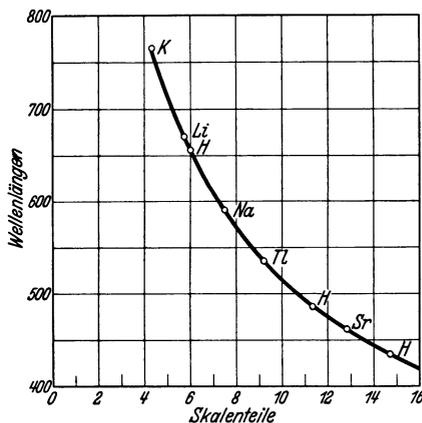


Abb. 20. Dispersionskurve für einen Spektralapparat nach KIRCHHOFF-BUNSEN.

Als weitere Bezugsspektren im Ultraviolett kommen Bogen- und Funkenpektren zwischen Metallen, vor allem der Eisenfunke und Bogen in Betracht. Abb. 1 gibt einen Teil des Spektrums des Eisenbogens wieder; um die Orientierung in den sehr linienreichen Spektren zu erleichtern, ist es zweckmäßig, zugleich mit dem Eisenspektrum noch linienärmere Spektren zu photographieren (vgl. S. 314). Unterstützt wird diese mühsame Arbeit durch den Gebrauch von Tabellenwerken, von denen folgende genannt seien: EDER und VALENTA, Atlas

typischer Spektren. Wien 1924. HAGENBACH und KONEN, Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.

Zur Orientierung geeignet ist ferner die Photographie des Eisenbogens mit Bezeichnung der wichtigsten Linien, die von HILGER-London herausgegeben wird.

Hat man genügend viele zusammengehörige Punkte ermittelt, so läßt sich die Dispersionskurve zeichnen. Abb. 20 gibt eine derartige Kurve für einen Prismenapparat im Sichtbaren. Man erkennt daß dieselbe im Gebiete der kurzen Wellen flach verläuft, gegen Rot zu aber stärker gekrümmt ist; die Schwierigkeiten der Interpolation im langwelligen Gebiete umgeht man zweckmäßig durch Benutzung der Dispersionsnetze nach HARTMANN<sup>1</sup>.

## 6. Beobachtung der Emissionsspektren (Messung von Wellenlängen).

Nachdem das Spektroskop oder der Spektrograph eingestellt ist, beginnt man mit der Orientierung der Lichtquelle. Ist diese ausgedehnt, so kann man sie direkt vor dem Spalt des Apparates aufstellen, derart, daß die Wärmeentwicklung dem Spalt nicht schädlich ist. Bei kleinen Leuchtflächen (Funken) wird zwischen diesen und Spalt eine die Lichtquelle auf dem Spalt abbildende Linse (Kondensor) eingeschaltet, so, daß das Kollimator-

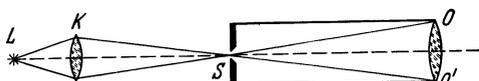


Abb. 21. *L* Lichtquelle, *C* Kondensor, *S* Spalt, *OO'* Kollimatorobjektiv.

objektiv mit Licht ausgefüllt ist. Vgl. Abb. 21, wo *L* die Lichtquelle, *K* den Kondensor, *S* die Spaltebene, und *O* das Kollimatorobjektiv darstellt. Der Winkel *OSO'* wird ganz mit Licht ausgefüllt, was nicht der Fall ist, wenn der Kondensor fortfiel. Wichtig ist ferner, daß die Lichtquelle genau in der optischen Achse des Apparates liegt. Es ist zweckmäßig, Lichtquelle und Kondensor auf einer kleinen vor dem Spalt befestigten optischen Bank zu montieren und in richtiger Stellung zu fixieren. Bei lichtschwachen Linien (Linien des Kaliums im Violett) beobachtet man zuerst bei etwas weiterem Spalt und unter möglicher Abblendung der Vergleichsskala; erst wenn man die ungefähre Lage der Linie erkannt hat, wird bei engem Spalt die genaue Lage festgelegt. Handelt es sich um die annähernde Wellenbestimmung einer Linie, etwa mit Hilfe eines gewöhnlichen Spektroskops mit Wellenlängenskala, so bedient man sich dazu der S. 313 erwähnten Dispersionsskala; wesentlich genauer wird die Messung, wenn ein Wellenlängenspektrometer, etwa der HILGERSche Apparat mit festem Arm zur Verfügung steht. Empfehlenswerter ist die photographische Ausmessung der Wellenlänge mit Hilfe des Spektrographen (im Sichtbaren und Ultravioletten); man verfährt dabei so, daß man außer dem zu bestimmenden Spektrum noch ein Vergleichsspektrum auf die Platte bringt, das möglichst linienreich ist und dessen einzelne Linien bekannt sind. Am sichersten ist es, das Vergleichsspektrum derart in das zu untersuchende Spektrum hineinzuphotographieren, daß sich die Spektrallinien durch ihre Höhe unterscheiden; es ist das leicht durch zwei verschieden lange Blenden, oder durch eine sog. Spaltblende ausführbar (vgl. Abb. 5).

Liegt die zu messende Linie mit der Wellenlänge  $\lambda_0$  zwischen den Linien  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ), beträgt die Entfernung zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2 = a$  und diejenige zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_0 = b$ , so ist bei linearer Abhängigkeit:

$$\lambda_0 = \lambda_2 + \frac{a-b}{a} (\lambda_1 - \lambda_2).$$

<sup>1</sup> Zu beziehen von der Firma Schleicher & Schüll, Düren.

Soll diese Formel auf Prismenspektren angewendet werden, so ist darauf zu achten, daß das Intervall  $\lambda_1 - \lambda_2$  genügend klein ist.

Die Entfernungen  $a$  und  $b$  werden am einfachsten mit Hilfe eines Komparators gemessen. Für diese und ähnliche Zwecke, bei denen es nicht auf hohe Genauigkeit ankommt, genügt ein Apparat, der keine exakte Meßschraube zu besitzen braucht, sondern bei dem die Entfernung zwischen zwei Linien mit Hilfe einer über dem Spektrogramm verschiebbaren Glasplatte gemessen wird; auf letzterer sind etwa 10 mm in 0,1 mm geteilt. Durch ein mittels Schraube zu bewegendes Mikroskop von etwa 30facher Vergrößerung mit Okularmikrometer kann die Entfernung auf einige Tausendstel Millimeter bestimmt werden<sup>1</sup>.

Als Beispiel möge die Wellenlängenbestimmung der blauen Doppellinie des Caesiums erwähnt werden. Mit Hilfe eines Prismenspektrographen (Schmidt & Haensch) konstanter Ablenkung mit RUTHERFORD-Prisma (Dispersion desselben:  $C-F = 3^\circ 26'$ , Brennweite und Öffnungsdurchmesser der Objektive 260 bzw. 32 mm) wurde mittels geeigneter Spaltblenden das Spektrum der mit Caesiumchlorid gefärbten Bunsenflamme (kurzer Spalt) und als Vergleichsspektrum das des Heliums (langer Spalt) aufgenommen (Abb. 22). Die beiden Linien des Cs  $\lambda_0$  und  $\lambda'_0$  wurden den blauen Linien des He  $\lambda_1 = 471,3$  und  $\lambda_2 = 447,2$  m $\mu$  zugeordnet. Die Ausmessung der Platte ergab  $a = 24,1$ ,  $b = 2,15$ ,  $b' = 2,90$  mm ( $b'$  bezieht sich auf die kurzwellige Cs-Linie). Aus obiger Gleichung ergibt sich  $\lambda_0 = 460,1$ ,  $\lambda'_0 = 456,2$  statt 459,3 bzw. 455,5 m $\mu$ .

Sicherer ist es, die unbekannte Linie mehreren, möglichst benachbarten, bekannten zuzuordnen und die erhaltenen Werte zu mitteln.

### Photographisches.

Im Anschluß an diese Messungen sollen einige praktische Winke über die Photographie des Spektrums gegeben werden.

Die photographische Platte ist dem Spektralgebiet anzupassen. Die gewöhnliche Bromsilbergelatineplatte ist nur für Blau, Violett und Ultraviolett empfindlich. Von diesen mögen genannt werden: HAUFF Extrarapidplatte, PERUTZ Extrarapidplatte, LUMIÈRE Blauetikett, LUMIÈRE Sigmaplatte.

Von orthochromatischen Platten, die außer für die genannten Farben noch für Grün und Gelb empfindlich sind, seien unter anderen genannt: Colorplatte (WESTENDORP und WEHNER), AGFA Chromo-Isolarplatte, letztere besonders für starke Kontraste. AGFA Isochromplatte, Color-Braunplatte (WESTENDORP und WEHNER), Braunsigel (PERUTZ). Sollen außer den genannten noch orange und rote Strahlen photographiert werden, so sind die sog. panchromatischen Platten anzuwenden, z. B. die Platte von WRATTEN und WAINRIGHT, St. Croyden, ferner ILFORD Panchro-soft-Gradation, PERUTZ Panchromatische Rapidplatte, PERUTZ Perchromo-B-Platte, AGFA Superpanplatte.

Diese Platten müssen bei völligem Dunkel oder Grünfilter verarbeitet werden, die genaue Gebrauchsanweisung liegt den Packungen bei. Auch orthochromatische Platten dürfen nur wenig dem roten Licht der Dunkelkammer ausgesetzt werden, zumal im trocknen Zustande.

Die Sensibilisierung der gewöhnlichen Platte für Orange und Rot selbst auszuführen, ist nur für besondere Fälle zu empfehlen; gute Vorschriften dafür findet man bei E. v. ANGERER<sup>2</sup>, ferner in der Arbeit P. LUEG<sup>3</sup>.

Von empfehlenswerten Entwicklern mögen genannt werden:

I. Ortolentwickler. Lösung A: Wasser 1000 g, Kaliummetabisulfit 7,5 g, Ortol (HAUFF) 15 g. Lösung B: Wasser 1000 g, kryst. Natriumcarbonat 120 g, kryst. Natriumsulfit 180 g, Kaliumbromid 2 g. Zur Entwicklung: 1 Teil A, 1 Teil B, 1 Teil Wasser. Dauer der Entwicklung 5 Minuten, Temperatur 18—19°.

II. Metol-Hydrochinonentwickler. Lösung A: 5 g Metol und 10 g Hydrochinon werden in warmem Wasser gelöst und nach erfolgter Lösung mit 100 g kryst. Natriumsulfit ferner mit 1 g Kaliumbromid versetzt und das Ganze auf 1 l aufgefüllt. Lösung B: 100 g

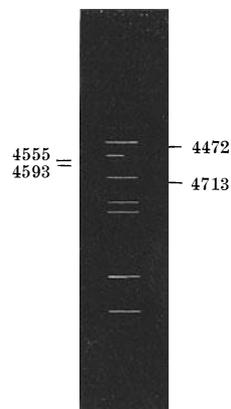


Abb. 22. Zur Wellenlängenbestimmung.

<sup>1</sup> Auf Veranlassung des Verfassers stellt die Firma H. Heele-Berlin (Askania-Werke) derartige Komparatoren her. Über Meßmikroskope zum Ausmessen von Spektren siehe die Kataloge von Zeiß-Jena; ferner F. LÖWE: Chem.-Ztg. 1922, 46, 465.

<sup>2</sup> E. v. ANGERER: Technische Kunstgriffe. Sammlung Vieweg, Tagesfragen.

<sup>3</sup> P. LUEG: Zeitschr. Physik 1930, 60, 13.

Pottasche ( $K_2CO_3$ ) werden in 1 l Wasser gelöst. Zur Entwicklung: 1 Teil A, 1 Teil B, 1—2 Teile Wasser. Dauer der Entwicklung etwa 3—4 Minuten.

Es ist zu beachten, daß die Dauer der Entwicklung stark von der Temperatur abhängig ist; im allgemeinen soll diese nicht unter  $18^\circ$  betragen; bei niederen Temperaturen vollzieht sich der Entwicklungsprozeß sehr langsam.

An dieser Stelle ist noch auf die Verwendung bestimmter Farbstoffe, der sog. Desensibilisatoren hinzuweisen, mit deren Anwesenheit die Platte bei der Entwicklung eine sehr viel größere Lichtmenge ohne Schleierung verträgt, als ohne den Desensibilisator. Man kann bei Gegenwart dieser Stoffe orthochromatische Platten bei gelbem, und panchromatische bei orangerotem Licht entwickeln, was für die Beobachtung des Entwicklungsvorganges sehr bequem ist. Die wichtigsten Desensibilisatoren sind Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb, von denen ersteres zweckmäßig als Vorbad verwendet, letzteres dem Entwickler zugesetzt wird. Es ist zweckmäßig, Vorbad und Anentwicklung bei üblichem Licht (rot oder grün) vorzunehmen und das hellere Licht erst gegen Ende der Entwicklung einzuschalten.

Nach der Entwicklung wird die Platte gut abgespült und fixiert.

Fixierbäder. I. Wasser 1000 g, kryst. Natriumsulfid 50 g, Citronensäure 15 g; erst nach völliger Lösung hinzufügen: Natriumthiosulfat kryst. 300 g. II. Wasser 1000 g, Natriumthiosulfat 200 g, saure Sulfitlage 50—100 ccm.

Nach dem Fixieren (Dauer mindestens 15 Minuten) werden die Platten abgespült und mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde in fließendem Wasser gewaschen.

Näheres über Theorie und Praxis der photographischen Prozesse findet man bei E. v. ANGERER<sup>1</sup>, praktische Vorschriften und Winke bei DAVID<sup>2</sup> und E. VOGEL<sup>3</sup>.

## B. Spektroskopische Lichtquellen.

### 1. Weißes Licht.

Als Quellen für weißes, ein kontinuierliches Spektrum lieferndes Licht, kommt außer Sonnenlicht und dem AUER-Brenner besonders NERNST-Licht<sup>4</sup> in Frage. Größere NERNST-Lampen mit drei Stiften liefern Helligkeiten bis über 1000 Kerzenstärken. Das Licht der freibrennenden NERNST-Lampe ist ziemlich reich an ultravioletter Strahlung; das völlig kontinuierliche Spektrum reicht bis etwa  $280 m\mu$ ; von  $300 m\mu$  ab ist allerdings die Intensität gering. Wenn es mehr auf Konstanz der Lichtquelle, als auf große Helligkeit ankommt, kann man elektrische Glühlampen, am besten mit mattierter Birne verwenden, die mit Akkumulatorenstrom betrieben werden. Braucht man große Intensitäten, so sind hochkerzige Halbwattlampen sehr geeignet. Für viele Zwecke verwendbar sind die für Autoscheinwerfer benutzten Lampen, die mit geringer Spannung bis etwa 12 Volt brennen und eine kleine Leuchtspirale besitzen.

Der positive Krater, der mit Gleichstrom betriebenen Bogenlampe, strahlt ein äußerst intensives, weißes Licht mit kontinuierlichem Spektrum aus. Geeignete Konstruktionen, bei denen die Entfernung der Kohlenstifte entweder von Hand oder mit Hilfe eines Uhrwerks reguliert werden, sind von den optischen Firmen Leitz, Schmidt & Haensch, Zeiß u. a. zu erhalten. Da die Spannung an den Elektroden etwa 60 Volt beträgt, so muß, falls die Lampe an das Stadtnetz angeschlossen werden soll, noch ein Vorschaltwiderstand eingefügt werden.

Es ist zu beachten, daß der Kohlebogen außer dem kontinuierlichen Spektrum, das besonders von der positiven Elektrode ausgeht, noch diskontinuierliche Spektren, teils Banden- teils Linienspektren besitzt, die für den eigentlichen Bogen charakteristisch sind. Zu den Bandenspektren gehören die dem  $C_2$  eigentümlichen Spektren, die besonders in Grün und Blau auftreten, ferner die haupt-

<sup>1</sup> E. v. ANGERER: Wissenschaftliche Photographie. Leipzig 1931.

<sup>2</sup> DAVID: Ratgeber im Photographieren für Anfänger und Fortgeschrittenere. Halle: Knapp.

<sup>3</sup> E. VOGEL: Taschenbuch der Photographie. Berlin: Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

<sup>4</sup> Bezugsquelle für NERNST-Brenner und -Stifte: Glasco-Lampen-Gesellschaft, Berlin SO. 36.

sächlich im Ultraviolett intensiven sog. Cyanbanden. Daneben treten die Spektren der nie fehlenden Verunreinigungen der Kohle auf (Si, Na, Mg, Fe u. a.).

## 2. Farbige Flammen.

Viele bei der Temperatur der Bunsen-Flamme flüchtige Salze, geben bekanntlich die für die Metalle charakteristischen Linienspektren; am meisten sind dazu in der Regel die Chloride geeignet, doch ist zu beachten, daß in einigen Fällen (Erdalkalisalze) infolge des in der Flamme vorhandenen Wasserdampfes Hydrolyse eintritt und wegen der Bildung wenig flüchtiger Oxyde, die Leuchtkraft stark nachläßt; durch häufiges Befeuchten mit Säure läßt sich bekanntlich das Leuchten wieder herstellen. Die gewöhnlich benützte Methode, Salze mit Hilfe eines Platindrahtes oder Magnesiastäbchens in die nicht leuchtende Bunsen-Flamme einzuführen, ist für länger dauernde Beobachtungen ungeeignet. Besser ist es, die Salze mittels eines Platinringes, -löffels oder kleinen Platinschiffchens in der Flamme eines TECLU- oder MEKER-Brenners zu verdampfen, wodurch man Flammen großer Leuchtkraft erhält. Ein sehr einfaches Mittel eine intensive Natriumflamme zu erhalten ist das folgende: Man läßt die Flamme des BUNSEN- oder TECLU-Brenners durch eine nicht zu dicke auf einem eisernen Ring befindliche Asbestplatte brennen, in der sich ein kreisrundes Loch befindet, am Rande des Loches wird Natriumchloridpulver zur Speisung der Flamme angehäuft<sup>1</sup>. Die Intensität der Flammen kann man wesentlich erhöhen, wenn man die Salze in der Knallgas- oder Leuchtgassauerstofflamme verdampft, z. B. mit Hilfe eines einfachen DANIELSchen Hahns. Es handelt sich hier um einen Temperatureffekt; nach dem STEFANSchen Gesetz nimmt die Gesamtemission einer Strahlungsquelle mit der 4. Potenz der Temperatur zu. Die verhältnismäßig lichtschwachen Kaliumlinien in Violett sind unter diesen Umständen leicht erkennbar.

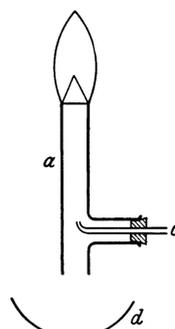


Abb. 23.  
BECKMANNScher  
Brenner.

Für viele Zwecke reichen auch die in der Handhabung sehr bequemen BECKMANNSchen Spektrollampen aus, bei denen Lösungen von Salzen durch chemische Zerstäubung (Zink und Salzsäure) in Form feiner Tröpfchen in die nicht leuchtende BUNSEN-Flamme gebracht werden. Eine einfache leicht zu improvisierende Form zeigt Abb. 23. *a* ist das aus Porzellan oder Hartglas gefertigte Brennerrohr mit seitlichem Ansatz, durch den mittels Gummistopfen das Zuführungsrohr *c* für das Gas gesteckt wird, *d* ist ein Schälchen zur Entwicklung von Wasserstoff und zur Aufnahme der Salze.

Auch auf andere Weise hat BECKMANN die Zerstäubung von Flüssigkeiten zwecks Flammenfärbung ausgeführt, so durch Verwendung des sog. Winkelzerstäubers, wie er bei den Inhalationsapparaten benutzt wird, ferner durch Elektrolyse der zu zerstäubenden Lösung zwischen Platinelektroden. Näheres siehe in den Arbeiten BECKMANNS<sup>2</sup>.

Handelt es sich um die Herstellung möglichst konstanter und reproduzierbarer farbiger Flammen, so kann die Zerstäubung der Lösung mittels einer schnell rotierenden horizontalen Scheibe bewirkt werden, von der die auftropfende Flüssigkeit abgeschleudert und zu feinem Nebel verteilt wird<sup>3</sup>. In der Regel ist die Leuchtkraft dieser „nassen“ Flammen allerdings nicht sehr groß.

In den farbigen Flammen ist außer den Spektren der verdampften Stoffe noch die Emission der Flamme selbst zu berücksichtigen. In der entleuchteten BUNSEN-Flamme hat man bekanntlich die Zwischengaszone, den Außen- und Innenkegel zu unterscheiden,

<sup>1</sup> Siehe z. B. F. WEIGERT: Optische Methoden der Chemie, S. 30. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1927.

<sup>2</sup> E. BECKMANN: Zeitschr. physikal. Chem. 1900, **34**, 593; **35**, 443, 652; 1902, **40**, 465; 1907, **57**, 641. — Zeitschr. angew. Chem. 1907, **20**, 56.

<sup>3</sup> E. BECKMANN u. P. WAENTIG: Zeitschr. physikal. Chem. 1909, **68**, 385.

deren Strahlung verschieden ist. Der grün lumineszierende Innenkegel sendet ein Bandenspektrum aus (SWAN-Spektrum), dessen Träger Kohlenstoff ( $C_2$ ) und CH sind, im Zwischengas und Außenkegel ist schwach das Kohlenstoffspektrum, im letzteren außerdem noch ein kontinuierlicher Grund vorhanden. Im Innen- und Außenkegel sind im Ultraviolett die sog. Wasserdampfbanden zu beobachten, deren Träger OH ist. Im Ultrarot, das uns hier allerdings nicht interessiert, liefert die BUNSEN-Flamme die Banden des Wasserdampfes und Kohlendioxyds. Weiter ist zu berücksichtigen, daß bei Einführung von Salzen in die Flamme außer den, den Metallen eigenen Linienspektren noch Bandenspektren auftreten, die für Verbindungen charakteristisch sind, die sich bei der Flammentemperatur bilden; in Flammen, die mit Sauerstoff gespeist werden, sind häufig die Spektren der Oxyde, in Chlorflammen die der Chloride zu beobachten.

### 3. Elektrische Entladungen.

a) Die in den GEISSLERSchen Röhren erzeugten Spektren werden vielfach zum Eichen von Spektralapparaten verwendet; man benutzt mit Wasserstoff, Helium, Quecksilber oder Neon gefüllte Röhren. Für Eichzwecke empfehlens-

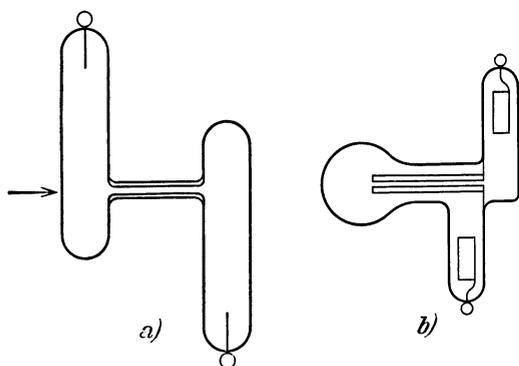


Abb. 24. Spektralröhren, a für Längsdurchsicht, b nach GOETZE.

wert sind Rohre, die mit dem Gemisch der drei ersten Gase gefüllt sind<sup>1</sup>. Um möglichst große Lichtstärken zu erzielen, benutzt man Röhren für Längsdurchsicht (Abb. 24a); sehr empfehlenswert ist die von GOETZE gefertigte Form (Abb. 24b) mit Zylinderelektroden aus Aluminium<sup>1</sup>. Derartige Rohre werden auch mit Quarzfenster geliefert, um ultraviolette Strahlung durchzulassen. Zum Betrieb der Spektralröhren reicht ein kleines Induktorium von etwa 3—4 cm Schlagweite aus, das mit einigen

Akkumulatoren gespeist wird; es empfiehlt sich häufig, eine Funkenstrecke und Kapazität in den Stromkreis einzuschalten.

b) Erzeugung von Bogen zwischen Metallen und Kohle. Zur Herstellung der Bogenspektren läßt man elektrischen Gleichstrom zwischen Metall- oder Kohleelektroden übergehen; von Metallen kommen vor allem Eisen, ferner Kupfer, Wolfram, Nickel oder geeignete Kombinationen wie Nickel-Eisen, Wolfram-Eisen u. a. in Betracht. Die Apparatur ist einfach: Runde Metallstifte von etwa 6 mm Durchmesser werden in einem passenden Stativ genügend isoliert befestigt, so daß mit Hilfe von Schrauben die Entfernung der meist vertikal gestellten Elektroden bequem reguliert werden kann. Als Stromquelle benutzt man die Gleichstromlichtleitung und schaltet noch einen regulierbaren Widerstand ein, so daß die Stromstärke etwa 2—5 Amp. beträgt. Die Entfernung der Elektroden beträgt etwa 5 mm. Der Bogen soll möglichst ohne Entwicklung einer flackernden Flamme brennen; besonders häufig wird der Eisenbogen benutzt, da die Eisenlinien die Normalien für Wellenlängenmessungen bilden und das Spektrum des Eisenbogens wegen seines Linienreichtums als Ersatz für das kontinuierliche Spektrum im Ultraviolett benutzt wird (S. 336).

Wegen der sehr hohen Temperatur seines positiven Kraters ist der Kohlebogen besonders geeignet, um andere Stoffe zu verdampfen und zur Strahlung zu veranlassen; zu diesem Zweck werden die Stoffe in den positiven Krater

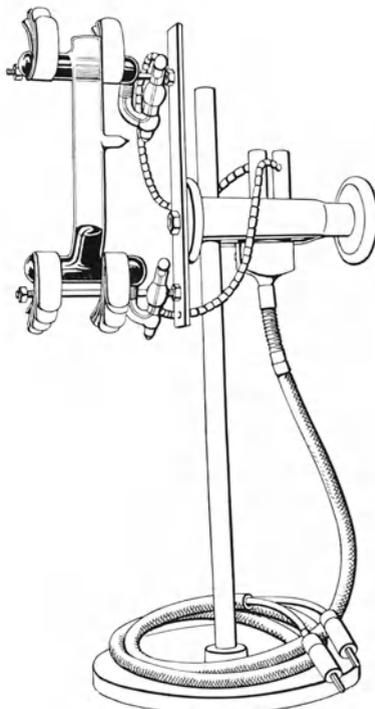
<sup>1</sup> Zu beziehen z. B. von F. R. O. Goetze in Leipzig.

eingeführt und der Bogen zur Entzündung gebracht. Außer den Elementen kann man auch Oxyde sowie wasserfreie Salze benutzen. Es ist zu beachten, daß man außer dem Spektrum der eingeführten Stoffe auch das des Kohlebogens erhält. Neuerdings werden von optischen Firmen mit besonderer Sorgfalt gereinigte Kohlenstäbe geliefert, die ein linienarmes Spektrum geben und sich zur Lichtanregung fremder Stoffe besonders eignen. Doch ist es kaum möglich, die Kohlen soweit zu reinigen, daß sie die Calciumlinien nicht mehr zeigen.

In den verschiedenen Teilen des Bogens ist die Emission verschieden<sup>1</sup>. Die Metallbögen lassen in der Regel zwei Dampfbuschel erkennen, die von den Elektroden ausgehen und sich in der Mitte des Bogens treffen. Die Buschel sind von der sog. Aureole umgeben, die besonders die Bandenspektren und die Flammenlinien der Elemente zeigt, ferner finden sich hier die Spektren der umgebenden Atmosphäre (Banden des Stickstoffs). In der Nähe der Pole treten besondere Linien (Pollinien) auf, die im Funken verstärkt sind.

Die Verteilung der Emission in den verschiedenen Partien des Bogens läßt sich nach der Methode von LOCKYER feststellen, indem ein Bild des Bogens derart auf den Spalt des Spektralapparates projiziert wird, daß die Verbindungslinie der Elektroden senkrecht zum Spalt steht. Mit Hilfe eines geeigneten Spektralapparates erhält man dann ein Spektrum, in dem die Linien verschieden lang sind. Die von der heißesten inneren Zone, dem Kern, emittierten Linien sind die „kürzesten“. Vom Kern zu der äußeren Partie des Bogens nimmt die Temperatur ab; die auch vom Rande des Bogens emittierten Linien sind die „längsten“, und da sie auch bei niedriger Temperatur erzeugt werden, für das betreffende Element besonders charakteristisch. Mit dem Temperaturabfall von innen nach außen ist auch eine entsprechende Druckabnahme im Bogen vorhanden; diese bedingt noch andere charakteristische Veränderungen im Aussehen der Linien, wie Umkehrung, Selbstumkehrung und Verbreiterung der Linien. Auf diese Phänomene kann hier nur hingewiesen werden.

c) Quecksilberdampf lampen. Lichtquellen, die ein äußerst intensives diskontinuierliches Spektrum im Sichtbaren und Ultravioletten liefern, sind die aus Quarz hergestellten Quecksilberdampf lampen; sie werden in Deutschland von Heraeus und der Quarz lampengesellschaft in Hanau hergestellt. Für Laboratoriumszwecke sind besonders bequem die sog. Stativlampen, bei denen das etwa 10 cm lange Leuchtrohr in horizontaler und vertikaler Stellung benutzt und höher und tiefer gestellt werden kann; bei den neuen Modellen ist der Lichtbogen auch in Richtung der Längsachse zu beobachten (Abb. 25). Durch die zwischen den Quecksilbermassen im Kathoden- und Anodenraum übergehende Entladung erhitzen sich jene stark und stellt sich ein hoher Dampfdruck in der Lampe her. Die Gasstrecke der Lampe hat eine sog. fallende Charakteristik, der Lampe muß deshalb stets ein Widerstand vorgeschaltet werden. An einer Stromquelle von 220 Volt (Gleichstrom) angeschlossen, brennt die Lampe mit einem regulierbaren Widerstand von 30 bis 35 Ohm dauernd bei jeder Spannung zwischen 20 und 185 Volt; an einer Stromquelle von 110 Volt bei 15—20 Ohm zwischen etwa 25 und 80 Volt.



\*Abb. 25. Quecksilberlampe.

<sup>1</sup> Siehe hierzu besonders H. KONEN: Spektroskopie. Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie, herausgeg. von A. STÄHLER.

Die Zündung der Lampe geschieht durch Neigen derselben, wodurch sich Kurzschluß zwischen den Quecksilbermassen herstellt; beim Abreißen derselben tritt der Bogen auf. Das Spektrum des Bogens enthält intensive Linien im Gelb, Gelbgrün, Blau und Violett sowie eine Reihe lichtstarker ultravioletter Linien. Die Strahlung reicht bis etwa 220  $m\mu$ . Wesentlich linienreicher ist das Spektrum der ganz ähnlich konstruierten Amalgamlampe, die außer Quecksilber noch Blei, Wismut, Zink und Cadmium enthält.

Für hohe spezifische Helligkeiten wird von HERÆUS noch eine kleine Quecksilber-Quarzlampe, Quarzglas-Punkt Lampe hergestellt, bei der der Lichtbogen nur eine Länge von 1—2 mm hat. Der Bogen geht unter hohem Druck zwischen einer Wolframanode und Quecksilberkathode über. Die Lampe hat infolge größerer Stromdichte eine wesentliche höhere spezifische Helligkeit als die gewöhnliche Lampe. Auch aus ultraviolettdurchlässigem Glase hat man Quecksilberdampflampen mit zum Teil langem Leuchtrohr hergestellt (Uviolampen).

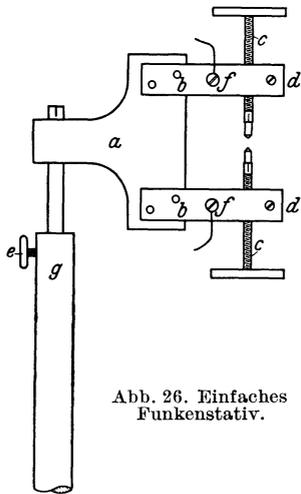


Abb. 26. Einfaches Funkenstativ.

d) Funkenentladungen. Eine sehr häufig benutzte Methode der Anregung zum Leuchten ist die der Funkenentladung; besonders wichtig ist der oszillierende Funke, der eine Wechselstromentladung hoher Spannung und Frequenz darstellt. Die meist benutzte Anordnung ist folgende: Ein Kondensator geeigneter Kapazität wird durch den Strom eines Induktoriums aufgeladen, mit den Belegungen des Kondensators sind die beiden Pole der Funkenstrecke verbunden; zwischen Funkenstrecke und Kondensator wird meist noch eine variable Selbstinduktion angebracht. Häufig erweist es sich als zweckmäßig, parallel dem Kondensator noch eine Hilfsfunkenstrecke mit regulierbaren Elektroden einzuschalten. Als Induktorium benutzt man ein

solches mit größerer Schlagweite (20—30 cm), das einen geeigneten Unterbrecher (Platin-, Deprez- oder rotierenden Unterbrecher) besitzt.

Sehr zweckmäßig zur Ladung ist ein Hochspannungstransformator, der mit Wechselstrom gespeist wird. Als Kapazität dienen mehrere parallel geschaltete Leidener Flaschen oder Plattenverdichter; eine geeignete Selbstinduktion läßt sich leicht improvisieren (S. 328). Wenn es sich um kleinere Leistungen handelt und auf Stromökonomie kein Wert gelegt wird, genügt ein großes Induktorium in Verbindung mit einigen Leidener Flaschen. Bei der eigentlichen Funkenstrecke sollen die Elektroden gut isoliert sein; eine geeignete, leicht zu beschaffende Form zeigt Abb. 26. *a* ist eine Hartgummiplatte mit massivem aufgeschlitzten Messingstreifen *b*, durch die die Schrauben *c* mit den Elektroden hindurchgehen; Schrauben bei *d* gestatten, die Streifen mehr oder weniger zusammenzupressen. Der Elektrodenhalter ist in dem Stativ *f* mittels der Schraube *e* seitlich und in der Höhe verstellbar; *g* wird zweckmäßig auf einem Reiter einer optischen Bank montiert, *f* sind die Stromzuführungen. Die Länge des Funkens betrage etwa 2—3 mm. Als Elektroden für die Funkenstrecke benutzt man in der Regel Metalle in Form von etwa 2 mm dicken, vorn zugespitzten Drähten (Eisen, Nickel, Kupfer, Wolfram oder geeignete Kombinationen); es lassen sich aber auch andere leitende Stoffe verwenden (Sulfidische Erze u. a., s. S. 325).

Außer den Spektren des Elektrodenmaterials treten im kondensierten Funken (ohne Selbstinduktion) noch die Linien der umgebenden Atmosphäre z. B. der Luft

auf (in der Hauptsache Linien des Stickstoffs und des sog. elementaren Sauerstoffspektrums).

Die Intensität ist abhängig von der Größe der Kapazität und der Länge der Funkenstrecke. Im Spektrum des kondensierten Funkens treten bei Anwendung entsprechender Verbindungen auch die Spektren der Metalloide auf. Im Gegensatz zu den Bogenspektren sind die Funkenspektren sehr variabel, vor allem abhängig von den Entladungsbedingungen; auch in den verschiedenen Teilen des Funkens (Mitte, Rand) ist die Emission verschieden; auf Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden.

Wird in den Schwingungskreis eine Selbstinduktion eingeschaltet, so ändert sich das Funkenspektrum weitgehend: Die Luftlinien werden schwächer, es treten bestimmte Banden des Stickstoffs auf (negative Banden des  $N_2$ ) und mit Erhöhung der Selbstinduktion verschwindet das Luftspektrum schließlich völlig; von Einfluß ist hierbei auch die Länge der Funkenstrecke. Mit sukzessiver Vergrößerung der Selbstinduktion werden die eigentlichen Funkenlinien des Metalls mehr und mehr geschwächt; das Funkenspektrum wird dem Bogenspektrum ähnlich. Zu den wenig empfindlichen Linien, die auch bei Einschaltung starker Selbstinduktionen erhalten bleiben, gehören auch die „letzten Linien“, die für den analytischen Nachweis des betreffenden Elements eine wichtige Rolle spielen (vgl. S. 324).

Auch Salzlösungen können durch elektrische Entladungen verdampft und zum Leuchten gebracht werden. Der hierzu verwendete Apparat (Fulgurator) besteht in seiner einfachsten Art aus einem Reagensglase, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, über diesen ist ein enges konisches Glas- oder besser Quarzröhrchen gestülpt (Abb. 27). Das Reagenzrohr enthält nur wenig Flüssigkeit (Salzlösung), die infolge der Capillarwirkung bis zur Spitze des unteren Platindrahtes gehoben wird. Letzterem steht ein zweiter Platindraht gegenüber, der zweckmäßig bis auf die untere freie Spitze in ein Glasrohr eingeschmolzen ist. Die beiden Platindrähte stehen mit den Polen eines Induktionsapparates in Verbindung; wendet man Induktionsfunken von etwa 4 cm Länge ohne Kondensator an, so werden im wesentlichen nur die Linien der Metalle emittiert. Andere Formen s. unter anderen bei LIFSCHITZ<sup>1</sup>.

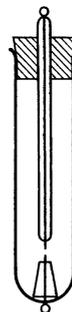


Abb. 27.  
Fulgurator.

e) Lichtquellen für besondere Zwecke. Zur Herstellung einer Lichtquelle, die im Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum liefert, läßt man nach KONEN Hochspannungsfunken zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser übergehen; das Verfahren ist von V. HENRI u. a. modifiziert worden<sup>2</sup>. Für den gleichen Zweck sind auch mit Wasserstoff gefüllte Entladungsröhren, die mit Wechselstrom hoher Intensität betrieben werden, benutzt<sup>3</sup>.

Es ist hier nicht der Ort, auf die komplizierten elektrischen Vorgänge im Funken und Bogen näher einzugehen. Zum besseren Verständnis der später näher zu erörternden quantitativen Spektralanalyse (S. 327) muß kurz auf folgendes hingewiesen werden<sup>4</sup>: Im Bogen und Funken sind die zu verdampfenden Stoffe (Metalle) in Form neutraler oder geladener Atome (Ionen) vorhanden. Die Lichtemission beim Atom erfolgt so, daß durch geeignete Energiezuführung (etwa durch thermische Stöße) das für das Atom charakteristische, locker gebundene Leuchtelektron von einer sog. Grundbahn auf höhere Quantenbahnen gehoben wird. Beim Zurückspringen des Elektrons auf die Grundbahn wird eine Spektral-

<sup>1</sup> I. LIFSCHITZ: Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie, S. 112. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1927.

<sup>2</sup> Literatur siehe z. B. bei F. WEIGERT: Optische Methoden der Chemie, S. 43. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1927.

<sup>3</sup> Siehe z. B. Z. BAY u. W. STEINER: Zeitschr. Physik 1927, 45, 337.

<sup>4</sup> Näheres in den Lehrbüchern; zur ersten Einführung siehe z. B. W. H. WESTPHAL: Physik. Berlin: Julius Springer.

linie imittiert, deren Frequenz  $\nu$  durch die EINSTEIN-BOHRsche Beziehung:  $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$  gegeben ist;  $E_1 - E_0$  ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Quantenbahnen,  $h$  eine universelle Konstante, das PLANCKsche Wirkungsquantum. Da stets eine größere Zahl von Quantenbahnen möglich ist, werden stets mehrere Linien emittiert, deren Frequenzen in gesetzmäßiger Beziehung zueinander stehen. Die Emissionszentren der Bogenspektren sind vorwiegend neutrale Atome, zu deren Anregung eine verhältnismäßig kleine Energie nötig ist. Daneben treten auch noch Bandenspektren auf, deren Träger bei der hohen Temperatur des Bogens existenzfähige Moleküle sind. Die im Funken vorhandenen elektrischen Felder sind wesentlich stärker, als die des Bogens; durch diese erfahren die in der Funkenbahn vorhandenen Elektronen eine so große Beschleunigung, daß die dadurch erzeugten Energien genügen, auch die wesentlich schwerer anregbaren Ionen der Metalle (d. h. Atome, die Elektronen verloren haben:  $Al^+$ ,  $Al^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ) zur Lichtemission zu veranlassen. Die von Ionen ausgehenden Spektren (man unterscheidet 1., 2. und 3. Funkenpektrum, je nachdem die Atome 1, 2 oder 3 Elektronen verloren haben) herrschen im Funken vor; daneben treten im Funken auch noch Bogenlinien auf.

### C. Anwendungen der Emissionsspektroskopie für analytische Zwecke.

Bei Verwendung der hier erörterten spektroskopischen Methoden, speziell für die Zwecke der angewandten Chemie kann es sich um verschiedene Aufgaben handeln; etwa um die Feststellung extrem kleiner Mengen eines Stoffes (Metalls), die auf rein chemischem Wege schwer nachweisbar sind oder etwa um die Kontrolle bzw. Ergänzung von anderweitig gewonnenen analytischen Resultaten. Meist wird die Aufgabe darin bestehen, die Gegenwart eines Elements (Metalls) als Verunreinigung in irgendeiner Probe nachzuweisen, was bei festen und gelösten Substanzen in der Flamme, im Bogen oder Funken, bei gasförmigen Proben im GEISSLER-Rohr geschieht.

Sind Spuren des Elements in einem Gemenge anorganischer und organischer Stoffe festzustellen, so wird man letztere möglichst zerstören und das zu ermittelnde Element anzureichern versuchen etwa durch Eindampfen, durch Abscheidung auf chemischen Wege an der Hand des Analysenganges oder durch Elektrolyse.

Ein Element ist spektroskopisch eindeutig festgestellt durch die Wellenlänge seiner charakteristischen Linien oder Banden. Die Messung läuft somit auf die Ermittlung der Wellenlänge bestimmter Linien (theoretisch einer einzigen charakteristischen Linie) heraus, die mit Hilfe der vorher beschriebenen Methoden nicht wesentlich genauer als auf einige Å-E. durchgeführt werden kann. Um den spektroskopischen Nachweis innerhalb dieser bescheidenen Genauigkeit möglichst sicher zu gestalten, ist es deshalb von Bedeutung, die Wellenlänge mehrerer charakteristischer Linien zu messen.

#### 1. Spektroskopischer Nachweis der Elemente.

a) Elemente, welche qualitativ mit Hilfe der verschiedenen Verfahren (Flamme, Bogen, Funken u. a.) zu erkennen sind<sup>1</sup>. Es ist wichtig, sich hierbei der prinzipiellen Schwierigkeiten bewußt zu werden, die der spektroskopischen Methode überhaupt anhaften. Sie bestehen darin, daß gewisse Elemente wie Natrium sich schon in aller geringsten, chemisch überhaupt nicht in Betracht kommenden Spuren verraten; dieser Überempfindlichkeit im Nachweis steht die relative Unempfindlichkeit anderer Elemente gegenüber, die erst bei großen Konzentrationen spektroskopisch erkennbar sind, während gewisse Elemente sich dem spektroskopischen Nachweis überhaupt entziehen.

<sup>1</sup> Wir folgen dabei im wesentlichen den Zusammenstellungen von KAYSER im Handbuch der Spektroskopie, Bd. 5, sowie von KONEN in seiner schon häufiger zitierten Schrift.

α) In der BUNSEN-Flamme (TECLU- oder MEKER-Brenner) sind nachweisbar durch die Linienspektren: Li, Na, K, Rb, Cs, In, Tl.

Linien- und Bandenspektren: Ca, Sr, Ba, Ra.

Bandenspektren: Mn, Cu, Au, Pb, Bi, Nd, Pr, P, Si, S, C, Si, B, J.

Keine Spektren bzw. schwache Spektren im Ultraviolett geben: H, N, O, F, Te; auch Quecksilber in Form der Salze ist durch das Linienspektrum nicht oder unsicher nachweisbar.

β) In der Knallgasflamme sind folgende Elemente, selbst wenn sie in den geringsten Mengen vorhanden sind, durch ihre Linienspektren nachweisbar: Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Tl, Ga, Bi, Pb, Cr, Mn, Ni, Fe, Co; bei etwas größeren Mengen durch Linienspektren: Li, Au, Cd, Sb, Sn. Nur bei größeren Mengen sind durch Linienspektren auffindbar: Pr, Nd, Mg, Al, Ir, Zn, Ce — Cl, B, Te, S, Se; durch ihre Bandenspektren bei größeren Mengen: Be, Mg, Zn, Cd, B, Al, In, Tl, Sn, Pb, Ag, P, As, Sb, Bi, Cr, Se.

Die Acetylen-Sauerstoffflamme ist nach DE GRAMONT<sup>1</sup> zum Nachweis folgender Elemente geeignet: Alkalien und Erdalkalien, ferner Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Te, Ni, Sn, Pb, Bi.

γ) Im Bogen geben fast alle Metalle starke Linienspektren; zahlreiche Metallverbindungen liefern Bandenspektren; einzelne Linien und Banden: C, As, B, Be, P, Ge, Te, Sb. Keine bzw. wenig charakteristische Spektren liefern die Halogene, Se und Edelgase.

Kondensierter Funke bei Anwendung fester Elektroden. Schwache Linienspektren liefern: Halogene, S, Se; Linienspektren mit wenigen Linien: B, P; linienreiche, starke Spektren die übrigen Elemente.

Schwach kondensierter Funke bei Verwendung von Flüssigkeiten. Schwache Spektren geben: Halogene, O, S, Se, P, C. Die übrigen Elemente geben intensive Linienspektren mit Bandenspektren gemischt, ferner zeigen sich die Bandenspektren des N<sub>2</sub> und OH.

Kondensierter Funke mit Selbstinduktion. Alle Metalle geben Linienspektren; es verschwinden die Luftlinien, ferner die Linien des Cl, Br, J, S, Se. Es ist zu beachten, daß im Funken Kalium sehr undeutlich zu erkennen ist.

δ) GEISSLER-Röhren. Intensive Linienspektren geben Edelgase, Alkalimetalle, H, Cl, Sb; Linien- und Bandenspektren: O, S, Se, Zn, Cd, Hg, As, P. Bandenspektren: N<sub>2</sub>.

Auf die den einzelnen Elementen zukommenden Spektren kann hier nicht eingegangen werden, es muß hierzu auf die Tabellenwerke und Atlanten verwiesen werden.

b) Fahndet man in einer Probe auf ein bestimmtes Element — viele praktische Untersuchungen laufen auf diese Aufgabe hinaus —, so ist der Zweck häufig dadurch zu erreichen, daß man das Spektrum der Probe mit dem gleichzeitig erzeugten Spektrum des betreffenden Elementes vergleicht. Handelt es sich um okulare Beobachtung im sichtbaren Spektrum, so kann diese mit Hilfe eines vor dem Spalt angebrachten kleinen Vergleichsprismas vorgenommen werden (S. 305). Um sicher zu sein, daß die durch direkten Eintritt in den Spalt und die mit Hilfe des Vergleichsprismas erzeugten Spektren keine seitliche Verschiebung identischer Linien aufweisen, ist es zunächst notwendig, das direkte und indirekte Spektrum mit der gleichen Substanz herzustellen. Diese okularen Vergleiche werden häufig schwierig, wenn nur wenig Substanz zur Verfügung steht und man mit dieser sparsam umgehen muß. Sicherer ist auf alle Fälle der Vergleich auf spektrographischen Wege, der am einfachsten mit Hilfe geeigneter Spaltblenden vorgenommen wird. Sehr empfehlenswert ist eine vor dem Spalt zu verschiebende keilförmige Blende beistehender Form (Abb. 28). Sie gestattet oberhalb und unterhalb des Spektrums der Probe zwei Vergleichspektren aufzunehmen, so daß sich die drei Spektren in einer scharfen Trennungslinie berühren bzw. schwach überschneiden. Dadurch, daß man auf diese Weise die Kassettenverschiebung und die damit bisweilen unvermeidlichen Störungen vermeidet, wird ein sehr exakter Vergleich der Spektren ermöglicht.

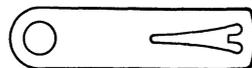


Abb. 28.  
Spaltblende nach Zeiß.  
Sog. Stiefelknechtblende.

<sup>1</sup> DE GRAMONT: Bull. Soc. chim. France 1923 (4), 33, 1693; Compt. rend. Paris 1914, 157, 1364; 1923, 176, 1104.

c) Handelt es sich um die Identifizierung einer Probe unbekannter Zusammensetzung, so ist die Aufgabe schwieriger und läuft auf die Auffindung bestimmter Linien und die Messung ihrer Wellenlängen hinaus (vgl. S. 315). Notwendig ist für diese Aufgabe ein möglichst auf photographischem Wege hergestellter Atlas der Spektren, sowie geeignete Wellenlängentabellen. Mit Hilfe des Atlas wird man eine für das vermutete Element charakteristische Gruppe von Linien herausgreifen, um festzustellen, ob diese im Spektrum der Probe vorhanden ist, wobei auch besonders die Anordnung der Linien und ihre Intensitätsverhältnisse zu berücksichtigen sind. Wenn diese Gruppe identifiziert ist, geht man nach dem Atlas zu einer anderen Gruppe über. Man wird somit nach LÖWES Vorschlag zunächst auf rein anschaulicher Basis vorgehen und sich erst zuletzt der Tabellenwerke und des Komparators zur genauen Ausmessung der Wellenlängen bedienen. Bei sehr linienreichen Spektren wird die Beobachtung durch die verwirrende Fülle der Linien schwierig. In diesem Falle wird die Aufgabe dadurch vereinfacht, daß man sich vorwiegend auf die sog. „letzten Linien“ des betreffenden Elementes beschränkt, die als besonders charakteristische Linien zurückbleiben, falls man die Konzentration des Elements in dem zu untersuchenden Gemisch nach und nach verringert. Im nächsten Abschnitt wird diese Methodik genauer dargelegt werden.

## 2. Untersuchungen mit Hilfe des kondensierten Funkens. (Letzte Linien.)<sup>1</sup>

Von größter Bedeutung sind die Versuche des spektralanalytischen Nachweises von Elementen im kondensierten Funken, denn diese Versuche haben die exakten, quantitativen Methoden der Analyse vorbereitet.

### a) Halbquantitative Methoden.

Für analytische Zwecke interessiert im Spektrum der zu untersuchenden Substanz nicht die Gesamtheit der meist äußerst zahlreichen Linien, sondern bestimmte Linien größerer Intensität. Es ist durch Untersuchungen von HARTLEY, DE GRAMONT u. a. festgestellt, daß bei spektroskopischer Untersuchung eines Gemisches z. B. zweier Metalle, die dem einen Metall (der Verunreinigung) zukommenden Linien der Zahl nach zurückgehen, falls die Konzentration dieses Bestandteils im Gemisch geringer wird; schließlich bleiben bestimmte für das Metall charakteristische Linien zurück, die bei genau angegebbarer Konzentration verschwinden. Diese dem sichtbaren und ultravioletten Spektrum angehörigen Linien werden von HARTLEY als beständige Linien (persistent lines) von DE GRAMONT als letzte Linien (raies ultimes) bezeichnet und in Tabellenform angegeben. Die letzten Linien sind durch ihre große Unempfindlichkeit gegenüber den elektrischen Entladungsbedingungen ausgezeichnet; sie erweisen sich großen Selbstinduktionen gegenüber als invariabel; es sind die Linien, die im Bogen und in den heißen Flammen (Knallgas-, Acetylsauerstoffflamme) auftreten.

Die Untersuchungsmethode HARTLEYS<sup>2</sup> bestand darin, daß er eine Funkenstrecke zwischen Graphitelektroden in der Lösung der Metallsalze meist der Chloride übergehen ließ. Als Funkenstrecke diente die oszillatorische Entladung eines Kondensators, der mit dem Strom eines 1-Kilowatt-Transformators aufgeladen wurde. Im Schwingungskreise befand sich noch eine Selbstinduktion und eine Hilfsfunkenstrecke mit regulierbaren, massiven Elektroden. Ähnlich

<sup>1</sup> Zur Geschichte dieser Untersuchungen siehe besonders H. KAYSER: Handbuch der Spektroskopie, Bd. 5, 1910 u. Bd. 6, 1912. Leipzig: S. Hirzel.

<sup>2</sup> W. N. HARTLEY: Journ. Chem. Soc. London 1884, 41, 90; Philos. Trans. Roy. Soc. London 1884, 175, 49, 325.

sind die Entladungsanordnungen, die POLLOK und LEONARD, sowie DE GRAMONT, ferner MEGGERS, KIESS und STIMSON bei ihren spektralanalytischen Versuchen anwendeten.

Die Unterschiede in den elektrischen Anordnungen bestehen im wesentlichen in der verschiedenen Größe von Selbstinduktion und Kapazität.

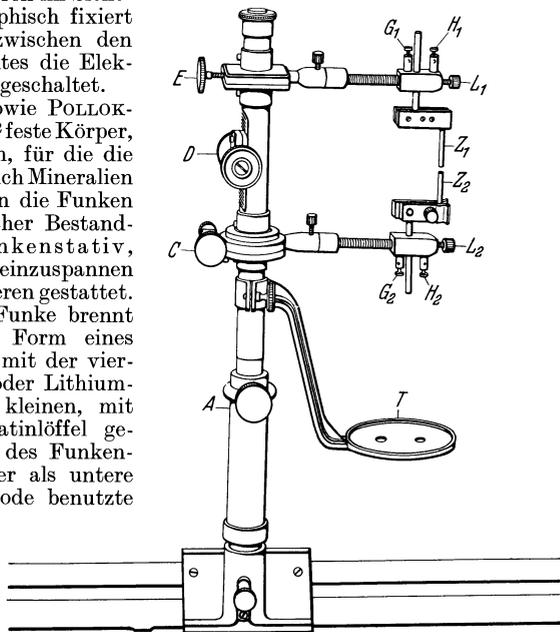
HARTLEY stellte nun fest, welche Linien beim Verfunken von Metallsalzlösungen abnehmender Konzentration (etwa 1,0, 0,1, 0,01 mol. usw.) noch zu erkennen sind. Wird eine Probe unbekannter Konzentration unter gleichen Bedingungen verfunkt, so läßt sich diese annähernd festlegen.

POLLOK und LEONARD<sup>1</sup> verfunken ebenfalls Salzlösungen, verwenden aber silberhaltige Goldelektroden, die in einem capillaren Gefäß besonderer Konstruktion angebracht sind. Wie bei HARTLEY werden die Spektren im Sichtbaren und Ultravioletten photographisch fixiert und zur leichteren Orientierung zwischen den Linien des aufzufindenden Elementes die Elektrodenlinien (Gold und Silber) eingeschaltet.

Im Gegensatz zu HARTLEY, sowie POLLOK-LEONARD untersuchte DE GRAMONT<sup>2</sup> feste Körper, vor allem Metalle und Legierungen, für die die Methode ausgebildet wurde, aber auch Mineralien und feste Gemische zwischen denen die Funkenentladung übergeht. Ein wesentlicher Bestandteil seiner Apparatur ist ein Funkenstativ, das das Versuchsmaterial bequem einzuspannen und exakt vor dem Spalt zu orientieren gestattet. Der nur wenige Millimeter lange Funke brennt vertikal. Liegt die Substanz in Form eines feinen Pulvers vor, so wird dieses mit der vierfachen Menge trocknen Natrium- oder Lithiumcarbonats gemischt und in einen kleinen, mit einer Flamme zu erhaltenden Platinlöffel gebracht, der in dem unteren Arm des Funkenstativs eingeklemmt wird und der als untere Elektrode dient. Als obere Elektrode benutzte GRAMONT einen dicken Platindraht. Diese Schmelzflußmethode dürfte vielfach für technisch-analytische Zwecke verwendbar sein, um in Niederschlägen oder irgendwelchen Rückständen auf die Gegenwart von Metallen zu prüfen.

Als Ergebnis langjähriger Forschung hat DE GRAMONT<sup>3</sup> für viele Elemente ein Verzeichnis der letzten Linien gegeben, das von TWYMAN<sup>4</sup> in eine für den praktischen Gebrauch besonders zweckmäßige Form gebracht wurde. Die TWYMANsche Tabelle ist später von LÖWE<sup>5</sup> korrigiert und in seinem Atlas veröffentlicht worden. Die Tabelle beginnt mit kurzen Wellen, sie enthält neben dem Symbol des Elementes die Wellenlängen der empfindlichen Linien in Å-E., sowie die Wellenlänge der nächsten langwelligen Linie des gleichen Elementes. Dieser Hinweis ist bei Durchmusterung der Platte zwecks Auffindung bestimmter Elemente von großem Nutzen.

Die von verschiedenen Beobachtern veröffentlichten Tabellen der letzten Linien weisen mehr oder weniger große Abweichungen auf, denn die empfindlichen Linien eines Elementes sind, wie noch genauer zu erörtern ist, abhängig von den Versuchsbedingungen. Der Gebrauch einer bestimmten Tabelle legt somit die Verpflichtung auf unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten, auf die sich die Tabelle bezieht. Die Prinzipien, nach denen zur Ausführung gewissermaßen halbquantitativer Analysen auf spektroskopischer Grund-



\*Abb. 29. Neues Funkenstativ nach DE GRAMONT.

<sup>1</sup> I. G. POLLOK u. A. G. G. LEONARD: Proc. Roy. Dubl. Soc. 1907, **11**, 217, 229, 257, sowie weitere Arbeiten von POLLOK u. LEONARD in den Proc. Roy. Dubl. Soc.

<sup>2</sup> A. DE GRAMONT: Literatur bedeutend; siehe u. a. Compt. rend. Paris 1914, **159**, 6; ferner A. DE GRAMONT: Compt. rend. Paris 1923, **176**, 1104.

<sup>3</sup> A. DE GRAMONT: Compt. rend. Paris 1920, **171**, 1106; daselbst Literaturangaben.

<sup>4</sup> F. TWYMAN: Wavelength Tables for Spectrum Analysis. London: Ad. Hilger 1923.

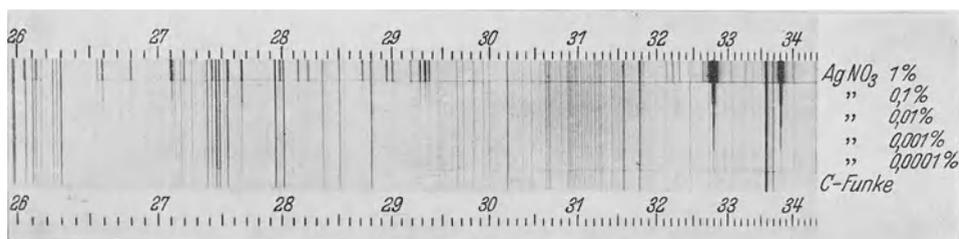
<sup>5</sup> F. LÖWE: Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. Dresden: Theodor Steinkopff 1928. — Siehe auch TR. NEGRESO: Thèse Paris 1927.

lage zu verfahren ist, sind auf Grund der älteren Arbeiten von HARTLEY, DE GRAMONT u. a. von LÖWE erörtert. Es gilt vor allem der Grundsatz, die Vergleichsstoffe mit abgestufter Konzentration möglichst dem Versuchsmaterial anzupassen: falls man eine Lösung untersucht, müssen die Vergleichsspektren (mit variabler Konzentration) ebenfalls mit Lösungen hergestellt sein, bei Untersuchung fester Proben (Legierungen) sind auch die Vergleichsspektren mit festen Elektroden (variabler Zusammensetzung) aufzunehmen. LÖWE hat den erwähnten Tabellen Photogramme der letzten Linien für viele Elemente beigegeben, die mit Lösungen auf folgende Weise gewonnen sind: Unter genau festgelegten Entladungsbedingungen geht der etwa 2 mm lange Funke zwischen Kohlenstiften von 8 mm Durchmesser über; die untere Elektrode ist mit einer Ausbuchtung versehen, die die zu



\*Abb. 30.  
Stufenblende nach LÖWE.

untersuchende Lösung enthält, und zwar wird diese in vier Konzentrationen 1, 0,1, 0,01 und 0,001% verwendet. Als primäre Stromquelle diente Wechselstrom von 50 Perioden, der von einem 0,13 KW-Transformator von 220 auf 10 000 Volt umgeformt wurde. Als Kapazität wurde ein Minosplattenverdichter von 2000 cm verwendet, die Selbstinduktionsspule hatte 6 cm Durchmesser, bestand aus 50 Lagen gut isoliertem Kupferdrahts von etwa 1 mm Durchmesser. Die Kohlenstifte waren in die Arme eines verbesserten DE GRAMONTSchen Funkenstativs eingesetzt, das in Abb. 29 dargestellt ist. Um jede seitliche Verschiebung der Spektren zu vermeiden, waren die Aufnahmen mit Hilfe von Schlitzblenden von der in Abb. 30 wiedergegebenen Form ausgeführt; die Blende war auf der Fläche der Spaltbacken, quer zur Spaltichtung verschiebbar. Durch seitliche Verschiebung der Blende werden nacheinander die verschiedenen Teile des Spaltes ausgenutzt; bei der Konstruktion des Spektrographen muß berücksichtigt werden, daß bei jeder Blendenstellung das Kolimatorobjektiv voll ausgeleuchtet wird. In Abb. 31 ist das unter den genannten Bedingungen mit Silbernitrat erhaltene Funkenspektrogramm dargestellt, 6 ist das Spektrum des Kohlefunkens, 1—5 die Spektren der Lösungen (1—0,0001%). Außerdem erhält das Spektrogramm noch eine zur ersten Orientierung geeignete Wellenlängenskala. Die Linien 3280,7 und 3383,9 gehören zu den letzten Linien des Silbers. Hat



\*Abb. 31. Letzte Linien des Silbers nach LÖWE.

man eine Lösung unbekannter Konzentration zu untersuchen, so wird das Spektrum derselben (*A*) zugleich mit den Spektren der Vergleichsproben (*A*<sub>1</sub> — *A*<sub>4</sub>) bekannter Zusammensetzung (1, 0,1, 0,01, 0,001% oder analoge Abstufung) mit geeigneter Spaltblende aufgenommen, derart, daß drei gleiche Spektren *A* zwischen den Spektren *A*<sub>1</sub> — *A*<sub>4</sub> symmetrisch angeordnet sind. Durch einfachen Vergleich der Intensität der Linien unter dem Mikroskop läßt sich die Probe zwischen zwei bekannten Konzentrationen eingliedern. Der erste Versuch wird in der Regel nur orientierender Natur sein, durch feinere Abstufung der Konzentration in den Vergleichslösungen wird man den Prozentgehalt der Probe noch genauer eingabeln können. Prinzipiell ähnlich wird man die halbquantitative Untersuchung fester Stoffe vornehmen. Eine geeignete Methodik hat z. B. auch das Bureau of Standards vorgeschlagen<sup>1</sup>.

Frühere Versuche, farbige Flammen für annähernd quantitative Bestimmungen der verdampften Stoffe zu verwerten, sind durchwegs in ihren Anfängen stecken geblieben und nicht weiter verfolgt<sup>2</sup>. Neuerdings benutzt LUNDEGARDH<sup>3</sup> für diesen Zweck die sehr heiße Acetylen-Sauerstoffflamme, die in einem Glas-Platinbrenner erzeugt wird und in die mittels eines geeigneten Gebläses die zu untersuchenden Salzlösungen zerstäubt werden.

<sup>1</sup> Scient. Papers of Bur. of Standards 1922, Nr. 444. — Siehe auch A. REIS: Naturwiss. 1296, 14, 1114.

<sup>2</sup> Siehe z. B. W. HEMPEL u. R. L. v. KLEMPERER: Zeitschr. angew. Chem. 1910, 23, 1756.

<sup>3</sup> H. LUNDEGARDH: Quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena: G. Fischer 1929.

Die erhaltenen sichtbaren und ultravioletten Spektren werden photometrisch ausgewertet. Einzelheiten müssen in der Schrift LUNDEGÅRDHS nachgelesen werden.

### b) Quantitative Spektralanalyse.

Alle Versuche, auf Grund der Kenntnis der „letzten Linien“ und ihrer Konzentrationsabhängigkeit aus den Funkenspektren irgendeines Gemisches zur genauen Kenntnis der Menge einer Komponente des Gemisches zu kommen, haben kein völlig befriedigendes Resultat ergeben. Es hat sich gezeigt, daß die Intensität der letzten Linien sehr stark von der Art der elektrischen Anregung abhängt, sowie von der benutzten optischen Apparatur, außerdem noch von den photographischen Aufnahmebedingungen, also der Plattensorte, Belichtungsdauer und anderen Faktoren. Es wurde schon oben (S. 321) darauf hingewiesen, daß im Spektrum des Funkens, der in einem Schwingungskreis erzeugt wird und sowohl Funken wie Bogenlinien enthält, die Funkenlinien mehr und mehr geschwächt werden, falls im Schwingungskreis eine zunehmend größere Selbstinduktion eingeschaltet wird. Je nach den Entladungsbedingungen kann somit das Spektrum eines einzigen Elementes ein verschiedenes Aussehen haben. Komplizierter werden die Verhältnisse bei Gemischen von Elementen. Es ist festgestellt, daß das Verschwinden der Linien eines Elementes als Verunreinigung in einer Grundsubstanz noch von der stofflichen Natur der letzteren abhängt und zwar in einer Weise, die sich nur experimentell von Fall zu Fall bestimmen läßt. Die Spektrallinien eines und desselben Zusatzes können in der einen Grundsubstanz bei Unterschreitung einer Konzentrationsschwelle verschwinden, die höher oder tiefer liegt, als in einer anderen Grundsubstanz, wobei die elektrischen und optischen Bedingungen in allen dieselben sind.

Diese Tatsachen, auf die in diesem Zusammenhang zuerst von GERLACH<sup>1</sup> hingewiesen wurde, sind auch auf Grund theoretischer Vorstellungen verständlich. Aus ihnen folgt, daß sich keine generellen Angaben über das Verschwinden der letzten Linien bei bestimmten Konzentrationen machen lassen, sondern lediglich Angaben für ein bestimmtes Gemisch und für genau festgelegte Entladungsbedingungen.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände hat GERLACH die Prinzipien einer wirklichen quantitativen Emissionsspektroskopie festgelegt und im Verein mit SCHWEITZER<sup>2</sup> diese praktisch durchgeführt. Zunächst ergab sich einwandfrei, daß entgegen der Annahme DE GRAMONTS die letzten Linien stets auch die intensivsten des Spektrums sind.

Das Prinzip der sog. absoluten Methode läßt sich etwa folgendermaßen formulieren: Man vergleicht eine Linie der Verunreinigung *B* mit einer Linie des Grundstoffs *A*; bei einem bestimmten Prozentgehalt an *B* werden diese Linien intensitätsgleich sein. Bei einer anderen Konzentration an *B* wird sich ein anderes Linienspaar angeben lassen, das gleiche

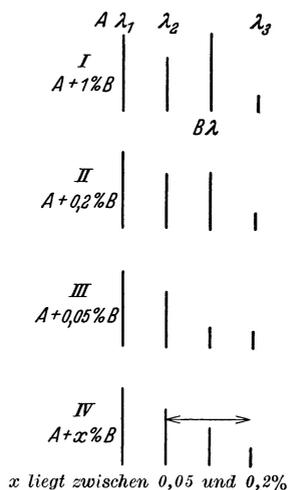


Abb. 32. Zur Methode von GERLACH. Die Länge der Linien ist ihrer Intensität proportional.

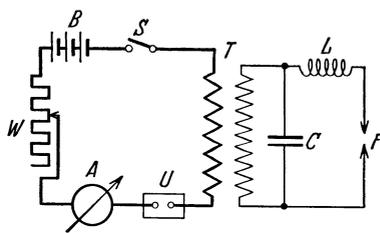
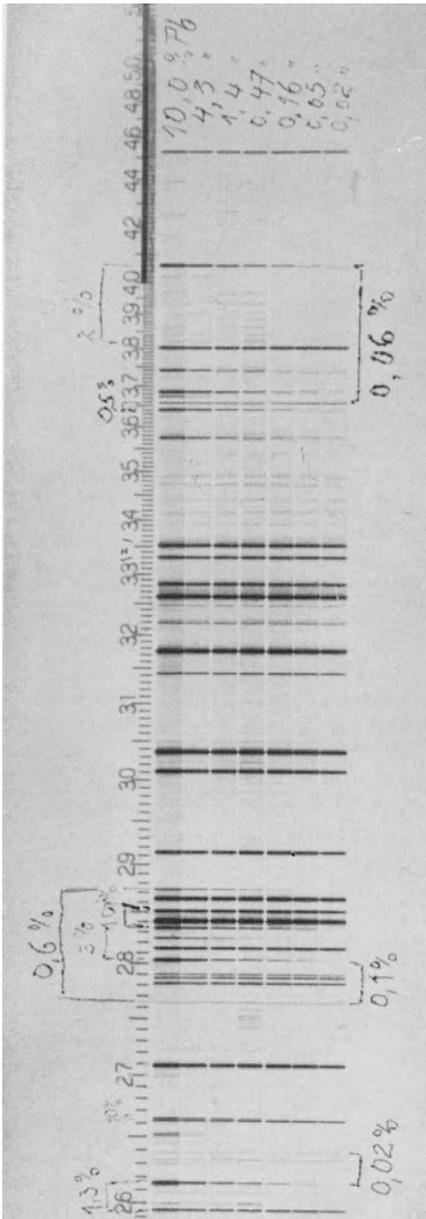


Abb. 33. Schwingungskreis. *B* Stromquelle, *S* Ausschalter, *W* Widerstand, *A* Ampèremeter, *U* Unterbrecher, *T* Transformator, *C* Kapazität, *L* Selbstinduktion, *F* Funkenstrecke.

<sup>1</sup> W. GERLACH: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1925, **142**, 383.

<sup>2</sup> E. SCHWEITZER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1927, **164**, 127.

Intensität besitzt, für eine dritte Konzentration ein weiteres Paar usw. Diese Linien werden als „homologe Linienpaare“ bezeichnet. Macht man somit eine Aufnahme mit dem zu untersuchenden Gemisch, so wird man aus dem Vergleich der Spektren ohne weiteres



\*Abb. 34. Homologe Linienpaare des Systems Pb-Sn nach einer Aufnahme von M. KELLER.

das für die Probe in Frage kommende Konzentrationsintervall angeben können. Durch Erweiterung der Eichskala läßt sich die Konzentrationsangabe verfeinern. Für den photometrischen Vergleich der Linien ist es wichtig, daß diese nahe beieinander liegen. Obige idealisierte Skizze (Abb. 32) soll diese Methode illustrieren:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  sind drei dem Grundstoff *A* zukommende Linien,  $\lambda$  gehört der Verunreinigung *B* an; die Spektren *I-III* bilden die Eichskala, *IV* ist das Spektrum der zu untersuchenden Probe und man erkennt ohne weiteres, daß deren Gehalt an *B* zwischen 0,2 und 0,05% liegt. Durch Erweiterung der Eichskala ließe sich das Prozentintervall noch weiter eingabeln. Vor jeder Analysenaufnahme werden Kapazität und Selbstinduktion reproduzierbar eingestellt, indem man im Spektrum des Grundmetalls eine von den Entladungsbedingungen stark abhängige Funkenlinie mit einer Bogenlinie vergleicht und Kapazität und Selbstinduktion so ändert, daß diese Linien intensitätsgleich werden; diese Entladungsbedingungen werden dann bei allen Aufnahmen eingehalten.

Der für die Versuche verwendete Schwingungskreis ist in Abb. 33 abgebildet; in der Regel wurde mit großer Kapazität und großer Selbstinduktion gearbeitet, die intensive Linienspektren auf klarem Grunde ergaben. Die Kapazität bestand im Normalfall aus zwei parallelgeschalteten Leidenerflaschen von je 3000 cm, die Selbstinduktion aus einer Spule von 10 cm Durchmesser, 25 cm Länge und etwa 100 Windungen in zwei Lagen ( $L = 0,0002$  HENRY). Für die Normalisierung der Entladungsbedingungen wurde vielfach die Funkenlinie 3352 und die Bogenlinie 3331 Å-E. des Zinnspektrums benutzt und bei der festen Kapazität von 6000 cm die Selbstinduktion des Entladungskreises systematisch variiert, bis die Intensität der Linien gleich geworden war. Diese absolute Methode ist zunächst für feste Stoffe (Legierungen) ausgearbeitet; als Beispiel sei die Bestimmung von Blei als Verunreinigung im Zinn gegeben. Die Vorarbeit besteht darin, daß für jede Probe mit verschiedenem Bleigehalt die homologen Linien aufgesucht werden. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gewonnenen Resultate; die letzte Spalte enthält Angaben

über die Art der Invarianz gegenüber den Entladungsbedingungen.

Abb. 34 zeigt das ohne weiteres verständliche Photogramm einer derartigen Probeaufnahme des Systems Blei-Zinn mit den Linien gleicher Schwärzung. Auf Grund dieser Vorarbeit ist es leicht, den Bleigehalt einer Zinnprobe innerhalb gewisser Prozentstufen anzugeben. In ähnlicher Weise wurden die homologen Linien in den Spektren des durch Zinn verunreinigten Bleies, des Wismuts im Zinn, des Cadmiums im Zinn u. a. festgelegt.

## Homologe Linienpaare in den Spektren des durch Blei verunreinigten Zinns.

Wellenlängen der Linien in Å-E.	Intensitäts- gleich bei Atomproz. Blei	Abstand $\Delta \lambda$	Bemerkungen
$\lambda$ Pb = 2833 $\lambda$ Sn = 2851	} 10	18	Kurz zu belichten, mäßig invariant.
$\lambda$ Pb = 2663 $\lambda$ Sn = 2661	} 10	2	{ Bei kleinem Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht getrennt, sehr invariant.
$\lambda$ Pb = 2802 $\lambda$ Sn = 2851	} 3	49	Sehr invariant.
$\lambda$ Pb = 4058 $\lambda$ Sn = 3801	} 2	257	Kurz belichten, sehr invariant.
$\lambda$ Pb = 2614 $\lambda$ Sn = 2594	} 1,3	20	{ Intensitätsgleichheit sehr gut beobachtbar, äußerst invariant.
$\lambda$ Pb = 2823 $\lambda$ Sn = 2765	} 1,3	58	
$\lambda$ Pb = 2873 $\lambda$ Sn = 2765	} 0,6	108	{ Gleichheit läßt sich bei reichlicher Belichtung sehr gut beobachten.
$\lambda$ Pb = 2802 $\lambda$ Sn = 2765	} 0,1	37	Sehr invariant.
$\lambda$ Pb = 4058 $\lambda$ Sn = 3654	} 0,06	404	{ Nicht zu kleine Selbstinduktion im Sekundärkreis, ziemlich invariant.
$\lambda$ Pb = 2614 $\lambda$ Sn = 2637	} 0,02	23	{ Lange Belichtung. Die Linien haben ziemlich verschiedenes Aussehen, mäßig invariant.

Für den Fall, daß das Spektrum der Probe eines binären Gemisches (zweier Metalle) nur ein oder wenige Paare homologer Linien aufweist, läßt sich die Methode durch Substitution eines Hilfsspektrums eines weiteren Metalles ausbauen. Auf diese Erweiterung der Methode soll hier nur hingewiesen werden.

### 3. Mikromethoden und andere.

Von hoher praktischer Bedeutung sind Versuche von GERLACH und SCHWEITZER<sup>1</sup>, die Emissionsspektroskopie der Mikroanalyse dienstbar zu machen. Die wichtigste Neuerung besteht in der Verwendung einer Hochfrequenz-(H-F)-Funkenstrecke. Die in einem Schwingungskreise (gebildet aus einem großen Transformator, Funkenstrecke und Kondensator) erregten Ströme werden in einem Hochfrequenztransformator im Verhältnis 1 : 5 umgeformt. Im Sekundärkreis des Transformators liegt die zur Analyse verwendete Funkenstrecke; in ihrem Spektrum sind die Funkenlinien stark unterdrückt, ihr Charakter ist bogenähnlich. Der Vorzug der Hochfrequenzentladung gegenüber dem gewöhnlichen kondensierten Funken besteht in einer wesentlich besseren Ausnutzung des verdampften Materials, das nicht wie beim kondensierten Funken in großen Partikeln aus der Funkenbahn geschleudert wird. Eine besonders zur Verfälschung von Filterrückständen geeignete Anordnung der H-F-Funkenstrecke ist in der Abb. 35 dargestellt. Die obere Elektrode *a* besteht aus Zink; ihr gegenüber befindet sich ein mit der Stromzuführung versehener Metallteller *b*, der der besseren Lichtausnutzung wegen schräg gestellt ist und

<sup>1</sup> W. GERLACH u. E. SCHWEITZER: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1931, **195**, 255.

eine Glasplatte  $S$  trägt, auf der sich das leitend gemachte Filter  $c$  befindet. Letzteres bildet mit  $b$  und  $S$  einen Kondensator, der trotz seiner geringen Kapazität dem Strom keinen wesentlichen Widerstand darbietet. Der Funke wird zweckmäßig mit einer Quarzlinse auf den Spalt des Spektrographen projiziert;

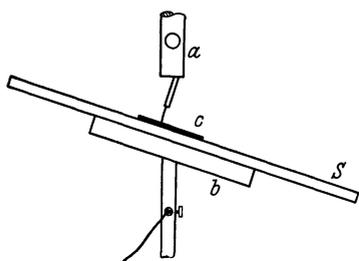


Abb. 35. Analysenfunkkenstrecke nach GERLACH und SCHWEITZER.

durch Bewegen des Glastellers  $s$  läßt sich der gesamte Rückstand auf dem Filter verfunken.

Mit Erfolg wurde diese Anordnung zum Nachweis und zur Mikrobestimmung des Quecksilbers verwendet. Dazu wird die Quecksilber enthaltende Lösung nach Zugabe von etwas Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Gemisch der Sulfide abfiltriert. Das auf dem Glasteller befindliche Filter samt Niederschlag wird mit Königswasser betupft und in der H-F-Funkkenstrecke verfunkt. Unter Benutzung der Quecksilber-

resonanzlinie  $2537 \text{ \AA-E}$ . lassen sich mit dieser Anordnung bei einem Öffnungsverhältnis des Spektrographen von  $1:10$  und voller Ausnutzung desselben weniger als  $4 \gamma \text{ Hg}$  nachweisen. Durch Vergleich dieser Linie mit benachbarten Linien des Kupfers ( $\lambda = 2618, 2548, 2520, 2502, 2492$ ) nach dem Prinzip der homologen Linien läßt sich Quecksilber auch quantitativ mikroanalytisch bestimmen und zwar beträgt die Genauigkeit etwa  $\pm 25\%$ .

Eine andere Methode zur Abscheidung und Anreicherung des Quecksilbers besteht in der Elektroanalyse, wobei das Metall nicht wie früher<sup>1</sup> üblich auf der Spitze einer Metallelektrode, sondern auf einer

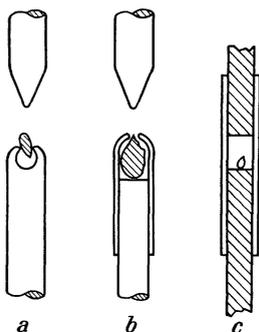


Abb. 36. Funkenstrecken nach GERLACH und SCHWEITZER.

der Spitze einer Metallelektrode, sondern auf einer  $0,01 \text{ mm}$  dicken Zinnfolie aus der Lösung abgeschieden und in dem H-F-Apparat verfunkt wurde. Da das Quecksilber die Folie durch Diffusion zu einer homogenen Sn-Hg-Legierung durchdringt, läßt sich das Spektrum quantitativ auswerten. Mit einem Öffnungsverhältnis des Spektrographen von  $1:8$ , Verwendung von kleinen Zinnfolien ( $0,5 \text{ qcm}$  Fläche) lassen sich noch  $7 \cdot 10^{-8} \text{ g}$  Quecksilber quantitativ bestimmen; dazu ist es wie bei den anderen Verfahren notwendig, Eichproben mit bekanntem Quecksilbergehalt in gleicher Weise zu verfunken.

Auch andere Metalle lassen sich auf diese Weise quantitativ bestimmen, falls die Abscheidung auf äußerst dünnen Zinnfolien erfolgt. In diesem Falle wird die Folie durch jeden Einzelfunke völlig durchlöchert und die auf der Funkenstelle

befindlichen beiden Metalle gleichzeitig völlig verdampft. Das Verhältnis des abgeschiedenen Metalls zu der Grundsubstanz (Zinn) ist dann, als notwendige Voraussetzung für die quantitative Bestimmung, im Funken unabhängig von der Zeit, was nicht der Fall ist, wenn das zu bestimmende Metall auf dicken Folien oder an Drähten zur Abscheidung gelangt.

Der H-F-Funke ist auch wegen seiner ruhigen Entladung hervorragend geeignet zur Verdampfung kleiner Metallteilchen. Metallsplitter werden zweckmäßig in ein nach Abb. 36a gestaltetes Röhrchen aus Gold eingesetzt und nach Art eines Edelsteins gefaßt; aus naheliegenden Gründen soll der Dampfdruck des Splitters größer sein, als der der Fassung, als Gegenelektrode dient ebenfalls eine solche aus Gold. Zur Untersuchung von Metallspuren oder irgendwelchen Niederschlägen werden diese mit wenig Filtrierpapier, das mit Natriumchlorid leitend gemacht ist, verrieben und als Knäuel nach Abb. 36b mit Hilfe eines Glasröhrchens auf einer Cadmielektrode festgehalten. Sind die Splitter so klein, daß sie nicht mehr gefaßt werden können, so bringt man sie, wie Abb. 36c zeigt, zwischen

<sup>1</sup> E. BAYLE u. L. AMI: Compt. rend. Paris 1927, 185, 268. — Siehe auch P. JOLIBOIS u. R. BOSSUET: Bull. Soc. Chim. (4) 1925, 37, 1297.

zwei Gold- oder Cadmiumelektroden, die sich im Abstand von 2—3 mm voneinander befinden und die von einem dünnen Quarzröhrchen eng umschlossen werden. Im Gegensatz zum kondensierten Funken wird bei der H-F-Funkenentladung das Röhrchen nicht zersplittert. Auch Flüssigkeiten können mit Hilfe des H-F-Funken untersucht werden.

#### 4. Sonstige Verfahren.

Die Methoden von GERLACH und SCHWEITZER gestatten im allgemeinen, den Prozentgehalt nur innerhalb bestimmter Grenzen einzugabeln. Nun haben SCHEIBE und NEUHÄUSER<sup>1</sup> gezeigt, daß man die Genauigkeit des Verfahrens wesentlich vergrößern kann, wenn man es mit einer photometrischen Methode kombiniert. Es wurde ein, vor dem Spalt angebrachter rotierender Sektor benutzt, dessen Ausschnitt nach einer logarithmischen Funktion zunimmt, d. h. die Zeit, in der die einzelnen Teile des Spaltes der Lichtquelle ausgesetzt sind, nimmt mit der Höhe in einem logarithmischen Verhältnis zu. Je nach der Intensität der Linien erscheinen sie auf der Platte verschieden lang; da nun die Schwärzung einer photographischen Platte im Gebiet der normalen Belichtung annähernd ebenfalls in logarithmischer Abhängigkeit von der Belichtungszeit steht, so ist die mikroskopisch ausgemessene Länge einer Spektrallinie proportional dem Logarithmus ihrer Intensität; die Differenz der Längen zweier Spektrallinien ist somit proportional dem Logarithmus ihres Intensitätsverhältnisses.

Auf Grund dieser Beziehungen werden für eine Anzahl von Legierungen zweier Metalle bekannter Zusammensetzung Eichkurven ermittelt, indem das Verhältnis der Längen zweier homologer Linien in Abhängigkeit von dem Prozentgehalt an einer Komponente dargestellt wird. Mit Hilfe derartiger Eichkurven konnte z. B. der Siliciumgehalt im Eisen innerhalb bestimmter Grenzen bis auf etwa 5% ermittelt werden. Diese Methode, zunächst für Legierungen ausgearbeitet, dürfte vielfacher Anwendung fähig sein.

Auf gleicher Grundlage wie das GERLACHSche bauen sich die sog. Testverfahren von THURNWALD und HÜTTIG<sup>2</sup> auf, die mit Hilfe des kondensierten Funkens Metalle wie Zink in wäßriger Lösung ihrer Salze quantitativ bestimmen.

Der Lösung des zu ermittelnden Metalls *A* wird eine Testlösung, d. h. die Lösung eines solchen Salzes zugesetzt, dessen Metall *B* mindestens eine „letzte Linie“ besitzt, die mit einer letzten Linie des zu bestimmenden Metalls ein homologes Linienpaar bildet. Man stellt eine größere Zahl von Lösungen her, die *A* in verschiedenen genau bekannten Konzentrationen enthalten. Jeder dieser Lösungen werden nun bekannte Mengen von *B* zugesetzt. Diese Konzentrationen an *B* sind so zu wählen, daß die invarianten Linienpaare intensitätsgleich werden; sie sind durch umfangreiche Vorarbeiten zu ermitteln und in Tabellen festzulegen. Zur Bestimmung des Zinks (*A*) (etwa in Nitratlösungen) wurden als Zusätze (*B*) Silbersalzlösungen gewählt. Zur Ermittlung einer unbekanntem Konzentration von *A* wird die Konzentration des Zusatzes solange variiert, bis bestimmte Linien intensitätsgleich werden. Ein Nachteil dieser und ähnlicher Verfahren ist darin begründet, daß auch andere gleichzeitig vorhandene Metalle einen Einfluß auf die Intensität der Linien ausüben, der von Fall zu Fall zu untersuchen ist.

#### 5. Grenzen und Verwendbarkeit der Methoden der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse.

Schon früher (S. 322) wurde betont, daß dem Nachweis der Elemente auf emissionsspektroskopischem Wege Grenzen gesetzt sind. Vor allem sind selbst mit Hilfe des Bogen- und Funkenspektrums die Halogene Chlor, Brom, Jod, sowie die Elemente der Sauerstoffgruppe: Sauerstoff, Schwefel, Selen, ferner Stickstoff nicht nachweisbar— diese Elemente scheiden somit für die spektroskopische Ermittlung völlig aus, auch der Nachweis anderer Metalloide wie Bor, Kohlenstoff, Arsen und Tellur ist auf spektroskopischem Wege nicht

<sup>1</sup> G. SCHEIBE u. A. NEUHÄUSER: Zeitschr. angew. Chem. 1928, **41**, 1218. — G. SCHEIBE: Zeitschr. angew. Chem. 1929, **42**, 1017.

<sup>2</sup> H. THURNWALD u. G. F. HÜTTIG: Zeitschr. analyt. Chem. 1928, **76**, 260, 325.

besonders empfindlich. Aus dieser Tatsache ist schon ersichtlich, daß die Spektralanalyse nicht imstande ist, die chemische Analyse zu ersetzen; die quantitative Spektralanalyse kann auch, was die Genauigkeit betrifft, im allgemeinen nicht mit den gewöhnlichen analytischen Methoden konkurrieren. Die Aufgabe der Spektralanalyse ist es vielmehr, die chemische Analyse zu ergänzen und ihre Resultate, sofern sie unsicher sind, zu kontrollieren. Ein großer Vorzug der Spektralanalyse besteht darin, daß sich durchwegs mit äußerst geringen Mengen an Versuchssubstanz noch einwandfreie Resultate erzielen lassen und daß der Materialverbrauch (etwa bei der Verfunkung von Metallproben) nur Bruchteile von Milligrammen beträgt. Häufig ist die quantitative Spektralanalyse zur Bestimmung äußerst kleiner Konzentrationen geeignet, die sich rein chemisch nur schwierig exakt festlegen lassen; so ist es möglich, weniger als 0,0001% Blei im Gold zu bestimmen; die chemische Analyse würde sich in diesem Falle nur bei sehr großem Materialverbrauch durchführen lassen.

Die früher erörterten Methoden von DE GRAMONT sowie von GERLACH und SCHWEITZER u. a. erfordern stets umfangreiche und zeitraubende Arbeiten zur Herstellung der Vergleichsproben und Spektrogramme; diese Methoden sind deshalb besonders da am Platze, wo es sich um häufige Wiederholungen ähnlicher analytischer Arbeiten, um Serienanalysen in Fabrikbetrieben oder um entsprechende Aufgaben im Laboratorium handelt, zumal die eigentliche optische Analyse in der Regel in kurzer Zeit durchgeführt werden kann. Viel zu wenig beachtet sind die großen Vorzüge der spektralanalytischen Beobachtung zum schnellen qualitativen Nachweis bestimmter Elemente in einer zu untersuchenden Probe.

#### 6. Besondere Anwendungen der Emissionsspektralanalyse.

Die Methoden DE GRAMMONTs, GERLACHs u. a. sind vor allem zur Lösung metallurgisch-chemischer, mineralogischer und geologischer Probleme angewendet, etwa zum Nachweis und zur Bestimmung von Metallen in Legierungen, Werkproben und anderen Materialien. Derartige Aufgaben werden auch gelegentlich im Rahmen der Untersuchungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie vorkommen. In diesem Zusammenhange mögen noch einige Anwendungen und Anwendungsmöglichkeiten der qualitativen und quantitativen Spektroskopie für die praktische Chemie aufgezeigt werden.

HARTLEY<sup>1</sup> hat die qualitative Analyse einer staubigen Atmosphäre spektroskopisch durchgeführt, indem er einfach Serien von Funkenspektren zwischen Elektroden von Cd-Fe und Ni-Cu aufnahm. Bei langer Belichtungszeit traten außer den Elektrodenlinien noch andere Linien auf, die nur aus der Atmosphäre herrühren konnten; es wurden so folgende Elemente nachgewiesen: Ca, Cu, Pb, Fe, Mn, Ni, Mg, C. Es dürfte zweckmäßiger sein, die Fremdstoffe der Atmosphäre vor der spektroskopischen Prüfung erst in geeigneter Weise anzureichern.

Mit Hilfe einer Knallgasflamme, in die Salzlösungen bekannter Konzentration vernebelt wurden, haben HEMPEL und v. KLEMPERER<sup>2</sup> Bestimmungen von Kalium-, Lithium- und Calciumsalzen auszuführen versucht. Es wurde beobachtet, bei welcher Konzentration die charakteristischen Linien der Metalle gerade verschwinden, ein Verfahren, das kaum zu exakten Resultaten führen kann; hier dürfte die S. 326 erwähnte Versuchsanordnung von LUNDEGÄRTH zweckmäßiger sein. HEMPEL und v. KLEMPERER haben ihr Verfahren zur Ermittlung des Kaligehaltes von Ackerboden anzuwenden versucht; agrilkulturchemische Probleme werden auch in der Arbeit von LUNDEGÄRTH behandelt.

<sup>1</sup> W. N. HARTLEY: *Proceed. Roy. Soc. London* 1910/11, A. 84, 271; A. 85.

<sup>2</sup> W. HEMPEL u. R. L. v. KLEMPERER: *Zeitschr. angew. Chem.* 1910, 23, 1756.

KAUFMANN und KELLER<sup>1</sup> haben gezeigt, daß der Nachweis von gehärtetem Fett auf Grund des Nickelgehaltes auf spektroskopischem Wege einwandfrei zu erbringen ist. Dazu wird das im Fett suspendierte Metall in geeigneter Weise in Lösung gebracht, aus dieser an einem verkupferten Platindraht elektrolytisch niedergeschlagen und im kondensierten Funken nach DE GRAMONT verdampft; als letzte Linien dienen  $\lambda = 3414,9, 3524,7, 3619,5 \text{ \AA}$ . Die Grenze der Nachweisbarkeit ist etwa  $1 \times 10^{-9} \text{ g}$  Nickel.

Einen bequemen spektroskopischen Nachweis kleinster Bleimengen im Falle von Bleivergiftungen beschreibt KLOSTERMANN<sup>2</sup>; die Methode dient hier zur Kontrolle der analytisch-chemischen Bestimmung.

## II. Absorptionsspektroskopie.

### A. Grundlagen.

#### 1. Spektrum und Farbe.

Die Entstehung der Absorptionsspektren und ihre Klassifizierung wurden schon in der Einleitung (S. 299) berührt. Durch einen Absorptionsvorgang im sichtbaren Gebiet kommt die Farbe eines Stoffes im durchfallenden Licht zustande. Die meisten Verbindungen besitzen im nahen oder fernen Ultraviolett Absorptionsbanden, die durch Einführung bestimmter Atomgruppen in das Gebiet des sichtbaren Spektrums, d. h. zunächst ins Violett verschoben werden; der Stoff erscheint dadurch in der Komplementärfarbe, d. i. Grüngelb. Die physiologische Empfindung des Weiß wird bekanntlich durch Mischen je zweier komplementärer Farben z. B. von Violett und Grüngelb, Indigo und Gelb usw. hervorgerufen, die in beistehender Skizze (Abb. 37) durch Haken zusammengefaßt sind. Da die Vereinigung sämtlicher Farben des Spektrums Weiß ergibt, so muß nach Auslöschung einer Farbe im Spektrum, dieses in der Komplementärfarbe erscheinen. Wäre es nun möglich, durch sukzessive Einführung gewisser Gruppen in das ursprünglich farblose Molekül das Absorptionsband aus dem Ultraviolett gegen das rote Ende des Spektrums zu verschieben (I →), so würde sich die Farbe allmählich von Grüngelb über Blau nach Grün ändern (II →). Grüngelb erscheint somit als primitivste Farbe. Der Übergang von Grüngelb nach Grün wird als Farbvertiefung, der entgegengesetzte als Farberhöhung bezeichnet. Gruppen, denen eine derartige farbvertiefende bzw. farberhöhende Wirkung eigentümlich ist, werden als bathochrome bzw. hypsochrome bezeichnet. Farbenvertiefungen, die etwa im Sinne von (II →) verlaufen, werden bisweilen bei organischen Farbstoffen durch allmähliche Vergrößerung des Moleküls infolge neu eintretender Gruppen beobachtet.

**Körperfarbe.** Durch einen Absorptionsvorgang kommt auch die Farbe der festen Körper im diffus reflektierten Lichte zustande. Die Körper erscheinen unter diesen Umständen farbig, weil das auffallende Licht nach Eintritt in das

	I ↓	II ↓
7744 < 400	ultraviolett	
400—425	violett	grüngelb
425—455	indigo	gelb
455—480	blau	orange
480—510	blaugrün	rot
510—530	grün	purpur
530—550	grüngelb	violett
550—580	gelb	indigo
580—645	orange	blau
645—725	rot	grünblau
725—810	purpur	grün
> 810	ultrarot	

Abb. 37.  
Farben und Komplementärfarben.

<sup>1</sup> H. P. KAUFMANN u. M. KELLER: Chem. Umschau d. Fette 1930, **37**, 49. — Weiteres über den Nachweis des Nickels siehe H. COPAUX: Ann. Chim. Phys. (8) 1905, **6**, 508.

<sup>2</sup> M. KLOSTERMANN: Naturwiss. 1926, **14**, 1126.

Innere und erfolgter Absorption aus einer gewissen Tiefe heraus reflektiert wird; diesem Vorgang überlagert sich die Reflexion des Lichtes an der Oberfläche des festen Körpers; ist diese Reflexion nicht groß, so ist die Farbe im durchfallenden und reflektierten Lichte ungefähr gleich. Besitzt der feste Körper jedoch starkes Reflexionsvermögen, so kann er weiß erscheinen, während er im gelösten oder geschmolzenen Zustande farbig aussieht.

Von der bisher behandelten Farbe fester Körper ist die sog. Oberflächenfarbe metallisch glänzender Stoffe zu unterscheiden, die außer bei den Metallen bei manchen organischen und anorganischen Verbindungen (Fuchsin, Helianthin, Kaliumpermanganat u. a.) angetroffen wird. Die Erscheinung tritt in der Regel bei Stoffen mit starker, selektiver Absorption auf.

## 2. Qualitative Beobachtung der Absorptionsspektren.

(Absorptionskurve nach HARTLEY-BALY.)

Beobachtungen im Sichtbaren. Der auf seine Absorption zu untersuchende Stoff wird zwischen Lichtquelle und Spalt des Spektralapparates aufgestellt. Handelt es sich um einen festen Körper, so wird er in Gestalt einer nach Möglichkeit planparallel geschliffenen Platte verwendet. Lösungen werden in geeigneten Cuvetten untersucht; man benützt entweder Cuvetten mit planparallelen Wänden (LEYBOLD-Köln), von denen



\*Abb. 38. BALY-Gefäß.

man mehrere mit verschiedenen Schichtdicken benötigt oder zweckmäßiger das von BALY empfohlene Absorptionsgefäß, das in Abb. 38 abgebildet ist. Das Gefäß besteht aus zwei ineinander verschiebbaren mit Glas oder Quarzplatten verschlossenen

Glasröhren, von denen das weitere, äußere Rohr noch ein Reservoir zur Aufnahme der Flüssigkeit besitzt; die beiden Rohre werden durch ein Stück Gummischlauch abgedichtet und ermöglichen es, mit Hilfe einer am äußeren Rohr angebrachten Skala die Schichtdicke zu variieren. Zur Vermeidung von Reflexen ist in das innere Rohr eine Hülse von schwarzem Papier einzuschieben. Exakter ist ein BALY-Gefäß mit eingeschliffenem Innen hr, das somit die Gummiverbindung vermeidet und mit abnehmbarem Trichterrohr versehen ist<sup>1</sup>. Auch BALY-Gefäße mit mikrometrisch verstellbarer Schichtdicke (0,01 mm) sind konstruiert worden.

Als Lichtquellen dienen AUER-Licht, elektrische Glühlampen mit mattierter Birne, kleine Bogenlampen oder glühende NERNST-Stifte. Zunächst wird die Lichtquelle in geeigneter Entfernung vom Spalt des Spektroskops aufgestellt und zwar in der Verlängerung der optischen Achse, dann wird die Cuvette nahe an den Spalt gerückt. Bei Verwendung einer punktförmigen Lichtquelle schaltet man zwischen dieser und Cuvette zwecks besserer Ausnutzung der Lichtstärke des Spektroskops noch einen Kondensator ein (vgl. S. 314). Abb. 39 zeigt die Anordnung bei Verwendung einer Cuvette mit großer Schichtdicke (BALY-Gefäß) und den Strahlenverlauf. Damit durch die veränderliche Stellung des BALY-Rohrs keine weitere Ausblendung des Strahlenkegels eintreten kann, ist es zweckmäßig, zwischen Kondensator und BALY-Rohr noch ein kreisrunde Blende einzuschalten.

Der Vergleich zweier Spektren hat stets unter gleichen äußeren Bedingungen zu geschehen, z. B. bei gleichen Spaltweiten; es ist ferner stets die Benutzung eines symmetrischen Spaltes zu empfehlen, denn nur in diesem Falle ist eine

<sup>1</sup> Siehe F. LÖWE: Chem.-Ztg. 1922, 46, 465.

Veränderung der Spaltweite ohne Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums. Zur Bestimmung des letzteren werden zweckmäßig dessen Grenzen nach kurzen und langen Wellen etwa mit Hilfe der Skala des Apparates festgelegt, was bei stark verwaschenen Banden vielfach mit Schwierigkeiten verbunden ist. Ob man es mit symmetrischen oder unsymmetrischen Banden zu tun hat, erkennt man daran, daß man die Absorptionsgrenzen bei zunehmend kleiner werdender Schichtdicke beobachtet. Erweist sich die aus den Absorptionsgrenzen berechnete Bandenmitte unabhängig von der Schichtdicke, so ist die Bande symmetrisch, im anderen Falle liegt eine unsymmetrische Bande vor.

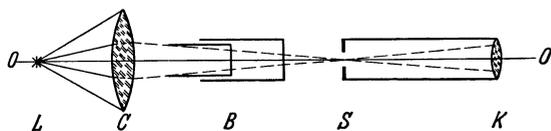


Abb. 39. Anordnung der Absorptionseuvette und der Lichtquelle vor dem Spalt.  
OO Optische Achse, K Kollimaterlinse, C Kondensator.  
L Lichtquelle, B BALY-Rohr, S Spalt,

Für die Mehrzahl absorptionspektroskopischer Arbeiten sind Spektroskope mit großer Dispersion (S. 310) unzulänglich, da in diesem Falle die Grenzen stark verwaschener Banden schwierig festzulegen sind und wenig intensive Banden leicht völlig übersehen werden. Schließlich ist noch ein Kunstgriff subjektiver Beobachtung, der FORMÁNEKS zu erwähnen, bei Absorptionsspektren einen möglichst langen Spalt anzuwenden, weil dadurch diffuse Banden dem Auge schmaler und schärfer erscheinen.

Analog verfährt man bei der Untersuchung von Absorptionsspektren mit Hilfe der Spektrographen. Je nach der Lichtstärke des Apparates, Breite des Spaltes, Entfernung der Lichtquelle ist die Belichtungszeit zu wählen, die durch Vorversuche zu ermitteln und innerhalb der einzelnen Versuchsserien konstant zu halten ist. Zur Orientierung im Spektrum und zur Messung der Wellenlängen der Absorptionsgrenzen ist es erforderlich, außer der Serie von Absorptionsspektren noch mindestens zwei Aufnahmen eines Vergleichsspektrums z. B. Wasserstoff, Helium, Quecksilber u. a. zu machen.

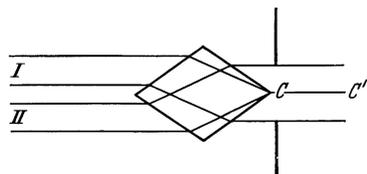


Abb. 40. ALBRECHTScher Rhombus.

Benutzt man ortho- oder panchromatische Platten (S. 315) zur Aufnahme von Absorptionsspektren, so können Fehler und Unsicherheiten dadurch entstehen, daß das Empfindlichkeitsminimum der Platte in das Gebiet der Absorptionsbande fällt. Bei Platten, die mit Äthylcyanin, Pinacyanol, Dicyanin u. a. Farbstoffen sensibilisiert sind, sind diese Minima (Sensibilisierungsbanden der Platte), etwa zwischen *F* und *E* liegend, stark ausgebildet; über ihre Lage muß man sich durch Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums vorher genau unterrichten.

Für orientierende Zwecke reichen in vielen Fällen auch Reagensgläser als Cuvetten aus, durch die das Licht möglichst diametral eindringt. LÖWE<sup>1</sup> hat ein handliches Spektroskop mit Reagensglaskondensator und Wellenlängenteilung konstruiert, bei dem ein Kondensator eine geeignete Lichtquelle durch zwei nebeneinanderstehende kleine Reagensgläser in der Spaltebene eines Handspektroskops abbildet. Mit Hilfe eines zwischen den Reagensgläsern und dem Spektroskop angebrachten ALBRECHTSchen Rhombus werden zwei in einer scharfen, senkrechten Trennungslinie zusammenstoßende Spektren mit waagrecht

<sup>1</sup> Siehe z. B. F. LÖWE: Optische Messungen. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von BERL-LUNGE, Bd. 1. Berlin: Julius Springer. Hersteller des Apparates: Zeiß-Jena.

liegenden Absorptionsbanden erzeugt. Der Apparat kann leicht in einen Spektrographen umgewandelt werden; er ist besonders für Vergleichszwecke, sowie zur schnellen Beobachtung der Wirkung von Reagenzien auf absorbierende Lösungen geeignet, Methoden, die besonders von FORMÁNEK in die Spektroskopie eingeführt sind.

Die Wirkungsweise des zur Herstellung exakter Photometerflächen vielfach verwendeten ALBRECHTSchen Rhombus erläutert Abb. 40. Er hat den Zweck, zwei Strahlenbündel I und II, die die zu vergleichenden Systeme (etwa zwei Lösungen oder Lösung und Lösungsmittel) durchsetzen, so zu vereinigen, daß entsprechend  $cc'$  eine scharfe Trennungslinie entsteht. Die scharfe Kante  $c$  des Rhombus wird entweder dicht vor den Spalt gestellt oder mit Hilfe einer Linse auf die Spaltebene projiziert.

### 3. Aussehen der Spektren.

Eine erste, allerdings nur oberflächliche Charakteristik von Absorptionsspektren gewinnt man nach BUNSEN dadurch, daß man die nach dem okularen Befund geschätzte Stärke der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einer Kurve darstellt. Je nachdem sich das Dunkelheitsmaximum in der Mitte der Bande befindet, oder die Absorption nach langen bzw. kurzen Wellen steiler abfällt, unterscheidet man symmetrische und unsymmetrische Banden. In Abb. 41

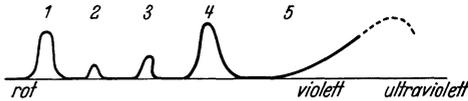


Abb. 41. Absorptionsspektren.

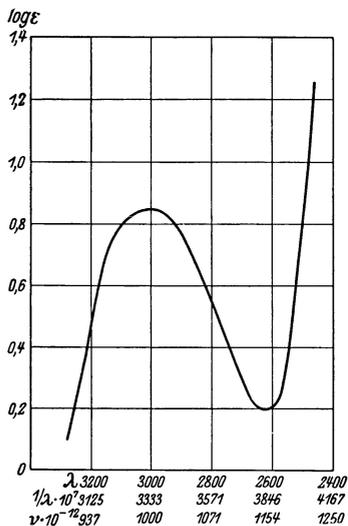
ist das Aussehen einiger Banden angegeben. 1 stellt ein symmetrisches schmales Band starker Absorption, 2 ein ebenfalls symmetrisches Band schwacher Absorption dar; 3 ist ein schmales, unsymmetrisches Band (nach Rot abschattiert), 4 ein breites unsymmetrisches (nach Violett abschattiertes) Band; 5 stellt eine allgemeine Endabsorption in Violett dar (in der Regel der Anfang einer Bande im Ultraviolett, punktiert gezeichnet). Auch linienhafte, ganz schmale Absorptionsbanden kommen bisweilen vor. Diese Methode zur Aufzeichnung der Spektren hat unter anderen FORMÁNEK bei seinen qualitativen Versuchen zum Nachweis von Farbstoffen angewendet (S. 342).

Wesentlich weiter führt die jetzt zu besprechende

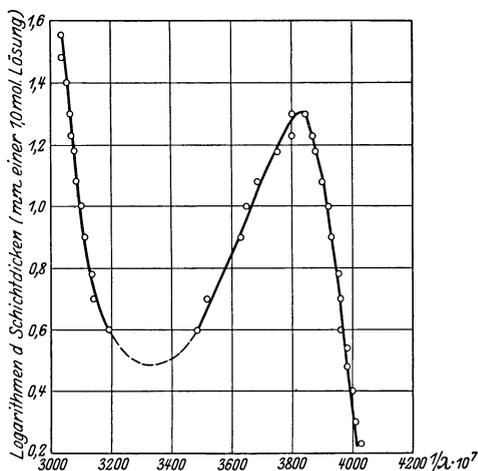
### 4. Grenzabsorptionsmethode von HARTLEV-BALY,

die eine gewisse Annäherung an die photometrischen Verfahren darstellt und die besonders für Messungen im Ultraviolett verwendet wird. Zu diesem Zwecke werden Serien von Absorptionsspektren einer Lösung gegebener Konzentration photographisch aufgenommen, derart, daß die Schichtdicke von einem Spektrum zum anderen annähernd in einer geometrischen Reihe abnimmt. Man untersucht die Konzentration  $c$  der Lösung etwa bei den Schichtdicken: 100, 80, 63, 50, 40, 32, 25, 20, 16, 12,5, 10 mm, die Konzentration  $0,1c$  bei den gleichen Schichtdicken usw. bis zur völligen Durchlässigkeit unter den gegebenen Bedingungen. Als Lichtquelle dient für das Sichtbare der NERNST-Brenner, für das Ultraviolett der Eisenbogen oder Eisennickelfunke, die ein sehr linienreiches Spektrum geben und als Ersatz für das kontinuierliche Ultraviolett dienen können. Für jedes Spektrum werden dann die Absorptionsgrenzen festgestellt, bzw. die noch erkennbaren Linien abgelesen. Hierzu kann man sich im Ultraviolett zweckmäßig einer Platte mit dem Photogramm des benutzten Linienspektrums bedienen, auf der die Wellenlängen oder Wellenzahlen möglichst

vieler Linien angegeben sind. Diese Standardplatte<sup>1</sup> wird mit jedem einzelnen Spektrum zur Deckung gebracht. Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse werden in der Regel nach BALY die Wellenzahlen der abgelesenen Linien in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Schichtdicken (in Millimeter) dargestellt, wobei letztere auf die verdünnteste Lösung bezogen werden. Abb. 42b gibt eine solche Grenzabsorptionskurve des Kaliumnitrats in Wasser wieder. Dem Minimum der Kurve entspricht ein Maximum der Absorption, das im Falle des Kaliumnitrats bei 303  $m\mu$  liegt; die HARTLEY-BALY-Kurven sind somit Durchlässigkeitskurven. In Abb. 43b ist eine Platte mit Aufnahmen von Absorptionsspektren einer Kaliumnitratlösung in Wasser ( $e = 1,0$  mol) nach dem



\*Abb. 42 a. Extinktionskurve des  $KNO_3$  im Wasser 0,5 mol. Nach dem Spektrogramm Abb. 43 a. (Die nicht besonders gezeichneten Meßpunkte liegen ziemlich genau auf der Kurve.)



\*Abb. 42 b. Grenzabsorptionskurve nach HARTLEY-BALY. Lösung von 1,0 mol  $KNO_3$  in Wasser.

Verfahren von HARTLEY-BALY reproduziert; als Lichtquelle diente der Eisenbogen, die Schichtdicken in Zentimeter sind bei den einzelnen Spektren bezeichnet, die in bekannter Weise mit vertikal verstellbarer Kassette aufgenommen wurden.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß die derartig bewirkte Festlegung der Absorptionsgrenzen willkürlich ist; sie sind abhängig von dem Schwellenwert der benutzten Platte, von der Energieverteilung im Spektrum der Lichtquelle und anderen Faktoren.

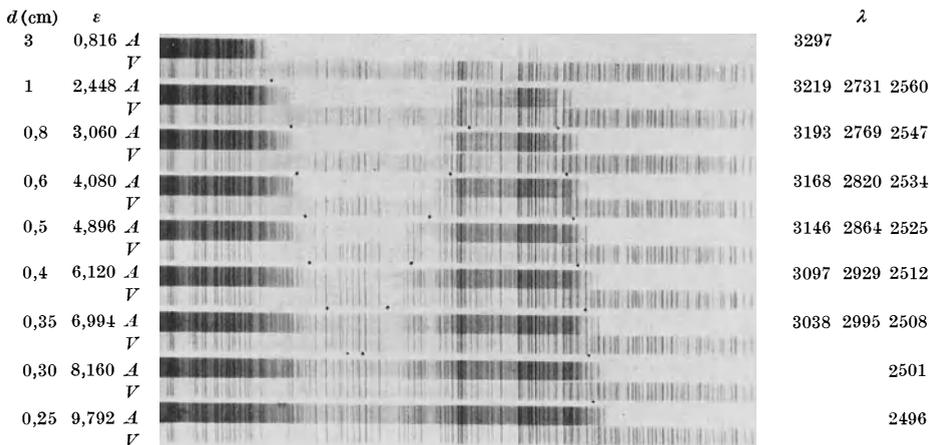
Mit Hilfe der HARTLEY-BALY-Methode erhält man in der Regel nur bei intensiven Banden die Lage des Maximums richtig, bei schwacher Absorption weicht die Kurve unter Umständen beträchtlich von der wahren durch exakte Photometrie erhaltenen ab.

Für die Methode ist die Wahl der Lichtquelle von großer Bedeutung. Bei Verwendung des Eisenbogens oder einer ähnlichen Lichtquelle entgehen schmale Banden häufig der Beobachtung; in diesem Falle benutzt man Lichtquellen, die im Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum geben, z. B. die Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser (KONEN, V. HENRI), oder eine mit stärkerem Wechselstrom gespeiste Wasserstoffröhre (BAY und STEINER).

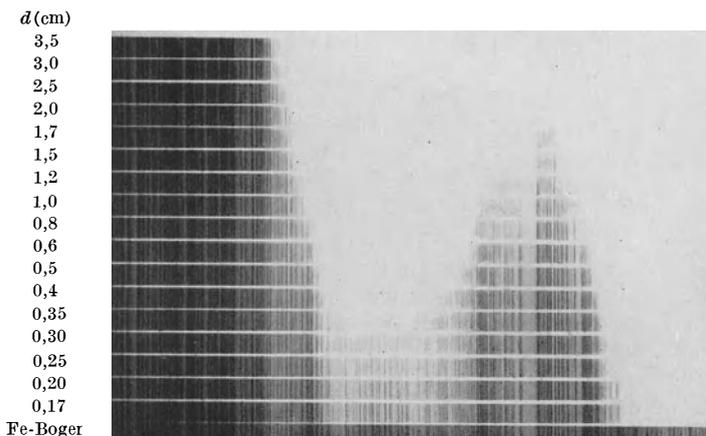
<sup>1</sup> Über die Herstellung siehe K. SCHAEFER: Zeitschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1910, 8, 223.

## 5. Veränderlichkeit der Absorptionsspektren.

Wie durch die Emissionsspektren die Natur der zum Glühen gebrachten Atome (bzw. Moleküle) erkannt wird, so lassen sich durch ihre Absorptionsspektren einwandfrei die Moleküle bestimmter Stoffe nachweisen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Absorptionsspektren eine viel geringere



\*Abb. 43 a. Spektrogramm nach der Drahtnetzmethode S. 349. Wäßrige Lösung von  $\text{KNO}_3$  0,5 mol. Extinktion des Drahtnetzes 1,224. Belichtungszeit 60 Sek., Fe-Ni-Funk.



\*Abb. 43 b. Spektrogramm nach der Grenzabsorptionsmethode von HARTLEY-BALY. Wäßrige Lösung von  $\text{KNO}_3$  1,0 mol Fe-Boger.

Konstanz zeigen, als die Emissionsspektren, sie sind von einer Reihe von Faktoren wie Schichtdicke, Konzentration, Temperatur, Lösungsmittel u. a. abhängig, Faktoren, die natürlich auch die Farbe eines Stoffes zu verändern vermögen. Über diese Beeinflußbarkeit der Absorptionsspektren kann hier nur das Wesentliche kurz berührt werden<sup>1</sup>.

a) Einfluß der Schichtdicke. Mit Vergrößerung der Schichtdicke tritt Verbreiterung der Absorptionsbanden auf, unter Umständen können mehrere

<sup>1</sup> Näheres siehe H. KAYSER: Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3. Leipzig: S. Hirzel. — GEIGER-SCHEEL: Handbuch der Physik, Bd. 21. Artikel: Absorptionsspektren und ihre Veränderlichkeit (LEY). Berlin: Julius Springer.

Streifen zu einem verbreiterten Band zusammenfließen. Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat (0,1 g in 1000 ccm Wasser) zeigt bei Schichtdicken von etwa 10 mm ein breites von Gelb bis Blau reichendes Band, das sich bei Verengerung der Schichtdicke allmählich in 5 schmale und ungefähr gleich weit voneinander abstehende Banden im Grün auflöst. Die Abhängigkeit der Farbe von der Schichtdicke der Lösung äußert sich bei einigen selektiv absorbierenden Stoffen häufig in auffälliger Weise, indem mit Variation der Schichtdicke nicht nur eine Änderung der Farbenintensität, sondern auch ein totaler Farbwechsel verbunden ist. Derartige mehrfarbige Stoffe sind Kalium-Chromisulfat, Chlorophyll, Brillantsäure-Grün 6 B u. a. Eine Lösung des ersten Salzes erscheint z. B. in dünner Schicht blaugrün, in dicker violettrot.

b) Einfluß der Konzentration. Erhöhung der Konzentration einer Lösung bei gleicher Schichtdicke wirkt meist in gleichem Sinne wie Vergrößerung der Schichtdicke bei gleicher Konzentration was man an konzentrierten und verdünnten Lösungen von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat leicht beobachten kann. Über die quantitativen, durch das sog. BEERSche Gesetz geregelten Beziehungen s. S. 343.

In anderen Fällen treten mit Erhöhung der Konzentration wesentliche Änderungen im Spektrum und damit auch der Farbe auf; als Beispiel diene Kupferchlorid, dessen verdünnte Lösungen mit denen des Kupfersulfats identisch sind und die blaue Farbe des Cupriions aufweisen, während die konzentrierten Lösungen des Chlorids bei verstärkter Absorption im Blau grün sind, was auf eine Bildung anionischer Komplexe wie  $[\text{CuCl}_4]^-$  u. a. zurückgeführt wird.

c) Einfluß des Aggregatzustandes und Lösungsmittels. Der Einfluß des Aggregatzustandes äußert sich in vielen Fällen darin, daß Stoffe, die in Dampfform ein aus feinen Linien bestehendes Bandenspektrum besitzen, im Zustande der Flüssigkeit, des Festkörpers oder der Lösung breite und häufig verwaschene Banden aufweisen. Ein derartiges Verhalten zeigen Benzol und viele andere aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Bei allen Untersuchungen von Lösungen tritt als komplizierender Faktor die Abhängigkeit der Absorption von der Natur des Lösungsmittels (Mediums) hinzu. Die sog. KUNDTsche Regel, nach der die Absorptionsstreifen eines gelösten Stoffes um so mehr nach längeren Wellen verschoben werden sollen, je größer das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des farblosen Lösungsmittels ist, erleidet so viele Ausnahmen, daß sie kaum als Regel bezeichnet werden kann. In der Mehrzahl der Fälle ist der Lösungsmiteleinfluß ein rein spezifischer, was auf Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel hindeutet.

Neuerdings hat man mit Erfolg versucht, die Lösungsmiteleinflüsse mit dem Dipolcharakter von Medium und gelöstem Stoff in Beziehung zu bringen (SCHEIBE, K. L. WOLF u. a.). Ein auffälliges und gut untersuchtes Beispiel des Lösungsmiteleinflusses bildet das Jod, von dem man einerseits violette bis violettrote, andererseits braune bis braunrote Lösungen erhalten kann. Erstere Lösungen liefern Hexan, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform u. a., letztere Pyridin, Alkohol, Aceton, Äther, Essigsäure u. a. Bei den violetten Lösungen liegt das Maximum der Absorption im Grün, während es bei den braunen Lösungen weiter nach kurzen Wellen verschoben ist.

Auf die Beziehungen zur Konstitution der Lösungen kann hier nicht eingegangen werden.

d) Temperatureinfluß. Daß die Absorption durch die Temperatur beeinflusst wird, ist seit langem am Verhalten gewisser fester, weißer Stoffe

erkannt, wie Zinkoxyd ( $\text{ZnO}$ ), Antimonoxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Molybdänoxyd ( $\text{MoO}_3$ ), die beim Erhitzen mehr oder weniger gelb werden.

Bei Lösungen farbiger, sowie im Ultraviolett absorbierender Stoffe gilt die Regel, daß mit steigender Temperatur das Absorptionsband nach Rot verschoben wird, doch sind im allgemeinen diese Einflüsse gering, besonders, wenn es sich um gesättigte Komplexe wie  $[\text{MnO}_4]'$ ,  $[\text{CrO}_4]''$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]'''$ ,  $[\text{Co}_6\text{NH}_3]''''$  u. a. handelt, Verbindungen bzw. Ionen, die sich auch in anderer Beziehung optisch normal erhalten, z. B. keine oder nur geringe Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz erkennen lassen (HANTZSCH). Sind die Temperatureffekte groß, so deutet das fast stets auf durchgreifende, chemische Veränderungen hin. Als Beispiele möge Kupferchlorid genannt werden, dessen blaue Lösungen bei hohen Temperaturen (ähnlich, wie durch Vergrößerung der Konzentration) grün werden, ferner gewisse Kobaltsalze, wie Kobaltochlorid ( $\text{CoCl}_2$ ), deren verdünnte, in der Kälte rote Lösungen bei höherer Temperatur blau werden; die Ursache dieser Farbänderungen ist in einer Änderung des Komplexzustandes der Salze erkannt worden.

## B. Nachweis und Erkennung bestimmter Stoffe mit Hilfe der qualitativen Beobachtung der Absorptionsspektren.

Mitunter vermögen schon rein qualitative Beobachtungen der Absorptionsspektren Aufschluß über die Natur der Stoffe zu geben, und zwar in der Regel dann, wenn es sich um charakteristische, aus schmalen Banden bestehende Spektren handelt, deren Bandenschwerpunkte leicht feststellbar sind; verwaschene breite Banden sind im allgemeinen nicht zur Charakteristik geeignet. Es möge hier auf einige Anwendungen der qualitativen Absorptionsspektroskopie hingewiesen werden. Da genauere Angaben an anderer Stelle dieses Handbuchs zu finden sind, braucht hier nur das Prinzipielle kurz behandelt zu werden.

### 1. Anorganische Stoffe.

a) Manganverbindungen lassen sich bekanntlich leicht in Permanganate mit dem farbigen Anion  $(\text{MnO}_4)'$  überführen, das in verdünnter Lösung (unabhängig von gleichzeitig vorhandenen farblosen Kationen) durch 5 schmale Banden von großer Konstanz im Gebiete 490—577  $m\mu$  ausgezeichnet ist<sup>1</sup>.

b) Seltene Erden. Von den farbigen, seltenen Erden hat besonders der Nachweis der Didyme Interesse, da diese relativ häufig angetroffen werden. Die grünen Praseodymsalze (der starken Säuren) sind in wäßriger Lösung durch 5 Banden im Gebiete 596 und 444  $m\mu$  ausgezeichnet, die rötlichen Neodymsalze besitzen zwischen 732 und 420  $m\mu$  15 Banden. Manche dieser Banden sind äußerst intensiv und noch bei großen Verdünnungen erkennbar.

Das Absorptionsspektrum der Didymverbindungen ist auch im reflektierten Licht zu erkennen; man braucht nur die festen in dünner Schicht ausgebreiteten Salze z. B. auch Didymminerale mit hellem, weißem Licht zu beleuchten und das Spektroskop (es genügt ein kleines Handspektroskop) auf die belichteten Stellen zu richten.

c) Uransalze. Der Nachweis von Uranverbindungen hat mit Rücksicht auf ihre Giftigkeit Interesse. Die stark elektrolytisch dissoziierten Salze des sechswertigen Urans z. B. Uranylнитrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) besitzen etwa 6 Absorptionsbanden zwischen 487 und 416  $m\mu$ . Charakteristisch ist das Spektrum der

<sup>1</sup> Nähere Angaben der Wellenlängen für  $(\text{MnO}_4)'$  und die folgenden Verbindungen dieses Abschnitts siehe bei H. KAYSER: Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3; ferner in den betreffenden Bänden von ABEGG: Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel.

Salze des vierwertigen Urans z. B. Uranonitrat ( $U(NO_3)_4$ ) und -chlorid ( $UCl_4$ ) u. a., die man leicht beim Behandeln der Uranylverbindungen mit naszierendem Wasserstoff erhält. Das Spektrum der Uranosalze ist durch ein breites Absorptionsband im Orange und ein schmales im Rot sowie ein schwaches Maximum im Gelb ausgezeichnet; auch im Grün und Blau sind mehrere schwache Banden. Durch die Streifen im Orange und Rot sind noch Spuren von Uran erkennbar, durch die Gegenwart von Cr, Fe, Co, Ni, Zn und Al wird die Reaktion nicht gestört.

d) Magnesium<sup>1</sup>. Das in der Alkannawurzel enthaltene Alkannin bildet mit manchen Metallen durch Spektren ausgezeichnete Komplexe; charakteristisch ist vor allem die Magnesiumverbindung, die sich zum Nachweis des Metalls eignet. Wird ein alkoholischer Extrakt der Alkannawurzel mit Ammoniak versetzt, so wird die rote Lösung violett bis blau, der Hauptstreifen liegt bei etwa  $634,5 m\mu$ , der Nebestreifen bei  $584,5 m\mu$ . Auf Zusatz einer geringen Menge verdünnter Magnesiumsalzlösung zu der mit Ammoniak versetzten alkoholischen Alkannalösung tritt violettblaue Farbe und rötliche Fluoreszenz auf; das Absorptionsspektrum enthält einen charakteristischen Hauptstreifen bei  $606,4$  und Nebestreifen bei  $561,4$  und  $521,3 m\mu$ . Gegenwart von Calcium und Aluminiumsalzen stört die Reaktion nicht. Auch andere Metalle geben mit Alkanna charakteristische Streifenspektren, die wohl gelegentlich zum Nachweis dienen können.

## 2. Organische Verbindungen.

a) Blutreaktionen. Das Hämoglobin des Blutes, sowie die meisten seiner Derivate sind durch charakteristische Absorptionsspektren ausgezeichnet. Es mögen hier nur die Spektren genannt werden, die für den Kohlenoxydnachweis im Blute von Bedeutung sind. Für alle Beobachtungen ist das ursprüngliche Blut auf das 40—100fache zu verdünnen. Das mit Sauerstoff in Berührung gebrachte Oxyhämoglobin enthaltende Blut ist durch zwei Streifen in Gelb und Grüngelb ausgezeichnet mit den Schwerpunkten bei  $576,9$  und  $542,4 m\mu$ ; sehr verdünnte Blutlösungen zeigen einen schmalen Absorptionsstreifen bei  $414 m\mu^2$ . Wird das Blut mit geeigneten alkalischen Reduktionsmitteln (Schwefelammonium, ammoniakalische Lösung von Ferrotartrat oder besser Natriumhydrosulfit behandelt, so geht das Oxyhämoglobin in Hämoglobin über, wobei die beiden Banden des ersteren verschwinden und ein breiter, verwaschener Streifen bei etwa  $550 m\mu$  auftritt. Durch Schütteln mit Luft tritt Oxydation ein und es stellt sich das ursprüngliche Oxyhämoglobinspektrum her. Wird die verdünnte Lösung des Blutes mit einem Überschuß von Kohlenoxyd behandelt (Leuchtgas), so rücken die beiden Streifen unter schwacher Violettverschiebung nach  $572$  und  $538 m\mu$ ; dieses Spektrum ist für das Kohlenoxydhämoglobin charakteristisch. Wegen der stärkeren Bindung des Kohlenoxyds im Gegensatz zum Sauerstoff ist Kohlenoxydhämoglobin zum Unterschied vom Oxyhämoglobin durch die genannten Reduktionsmittel nicht reduzierbar; auf Zusatz z. B. von Schwefelammonium bleibt das Spektrum des Kohlenoxydhämoglobins erhalten. Durch diese Spektralreaktionen ist es relativ leicht, Kohlenoxyd etwa in Vergiftungsfällen nachzuweisen; Schwierigkeiten treten auf, wenn bei geringen Mengen von Kohlenoxyd gleichzeitig die Spektren des Kohlenoxyd- und Oxyhämoglobins zugegen sind.

<sup>1</sup> Siehe J. FORMÁNEK: Qualitative Spektralanalyse. Berlin: Julius Springer 1900.

<sup>2</sup> Siehe z. B. O. SCHUMM: Zeitschr. physiol. Chem. 1913, 83, 1. — Ferner E. ROST, FR. FRANZ u. R. HEISE: Arb. Reichsgesundh.-Amt 1909, 32, 223. — W. HEUBNER u. H. ROSENBERG: Biochem. Zeitschr. 1912, 38, 345. — P. HARI: Biochem. Zeitschr. 1917, 82, 229; 1920, 103, 271. — R. SUHRMANN u. W. KOLLATH: Biochem. Zeitschr. 1927, 184, 216. — V. ZILZER: Biochem. Zeitschr. 1926, 179, 348.

Eine praktische Methode zur Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen mit Hilfe der Hämoglobinverbindung auf spektroskopischem Wege hat NICLOUX<sup>1</sup> ausgearbeitet, PIETERS<sup>2</sup> hat sie verbessert.

Auch andere Abkömmlinge des Hämoglobins wie Methämoglobin, Hämatin, Hämochromen u. a. sind durch ihre Spektren charakterisiert.

Künstliche organische Farbstoffe. Die Technik der qualitativen Untersuchung und Identifizierung organischer Farbstoffe verdankt man in erster Linie FORMÁNEK<sup>3</sup> und Mitarbeitern; es kann sich hier im wesentlichen um eine erste Übersicht über diese umfangreichen Untersuchungen handeln, die vorwiegend das sichtbare Spektrum berücksichtigen. Die Untersuchung beschränkt sich meist darauf, Lage und Struktur der Banden bzw. der Endabsorption unter verschiedenen Bedingungen festzulegen. Die Farbstoffspektren weisen insofern eine gewisse Einfachheit auf, als die große Mehrzahl von ihnen nicht mehr als 3 Streifen im sichtbaren Gebiet besitzt; mehr als 3 Streifen sind selten; gewisse Oxyanthrachinonderivate (Penta- und Hexaoxyanthrachinon, Fluorindin, Alkanna u. a.) weisen mehr als 3 bis zu 9 Banden auf. In der Regel deutet ein bandenreiches Spektrum darauf hin, daß Farbstoffgemische vorliegen, für deren Erkennung auch bestimmte Kriterien angegeben werden. Kommen im Spektrum mehrere Streifen vor, so nennt man den dunkelsten Haupt- und die schwächeren Nebestreifen; letztere verschwinden bei allmählicher Verdünnung der Lösung früher als die Hauptstreifen. Je nach der Zahl der Streifen, der gegenseitigen Lage von Haupt- und Nebestreifen, der Abschattierung nach kurzen oder langen Wellen unterscheidet FORMÁNEK auf Grund einer Durchmusterung vieler Hunderter von einheitlichen Farbstoffen 11 verschiedene Typen, die in verdünnter Lösung (etwa 1 : 80000) im Wasser, Äthyl- und Amylalkohol bei einer Schichtdicke von 1 cm auftreten.

Zum Zwecke der Klassifizierung der Farbstoffe werden diese nach der Farbe ihrer stark verdünnten Lösungen im wesentlichen in 4 verschiedene Hauptgruppen eingeteilt: in grüne (blaugrüne), blaue (grünblaue, blauviolette violette), rote (violettrote, gelbrote) und gelbe (orange gelbe, braune) Farbstoffe. Dabei ist zu beachten, daß manche Farbstoffe in Lösung eine andere Farbe besitzen, als im ausgefärbten Zustand auf der Faser und daß ferner konzentriertere Lösungen bisweilen andersfarbig sind, als die für spektroskopische Prüfungen benutzten stark verdünnten Lösungen (S. 339). Zur Bestimmung der Hauptgruppe wird der in Lösung gebrachte Farbstoff in verschiedenen Konzentrationen spektroskopisch beobachtet; man beginnt mit konzentrierteren Lösungen — im allgemeinen sind hier noch Lösungen 1 : 10000 als konzentriert zu betrachten — und verdünnt weiter, bis das Spektrum konstant wird, d. h. eine endgültige Form annimmt. Die Verdünnung muß mit einer gewissen Vorsicht geschehen, damit dabei intermediär auftretende Nebestreifen, die zur weiteren Charakteristik des Farbstoffes dienen, nicht übersehen werden. Theoretisch und praktisch gleich interessant sind allfällige, zeitliche Veränderungen, die nach dem Verdünnen konzentrierterer Lösungen gewisser Farbstoffe einsetzen und die in einer Verschiebung bestimmter Streifen nach längeren oder kürzeren Wellen, in einem allmählichen Verschwinden oder Neuauftreten anderer Banden bestehen; derartige Vorgänge, die z. B. sehr deutlich bei Direktgrün G und Alkaligrün beobachtet werden, können ebenfalls zur Kennzeichnung der Farbstoffe herangezogen werden. Die genaue, wellenlängenmäßige Bestimmung der

<sup>1</sup> M. NICLOUX: Bull. Soc. chim. France 1925, (4) 37, 760; Compt. rend. Paris 1928, 180, 1750.

<sup>2</sup> H. A. J. PIETERS: Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 85, 50.

<sup>3</sup> J. FORMÁNEK: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin: Julius Springer 1908—1927.

verschiedenen Streifen, sowie die Feststellung ihres Aussehens (symmetrisch, unsymmetrisch u. a.) führt schließlich zur Festlegung der einzelnen Gruppen in den Hauptgruppen der Farbstoffe. So werden die grünen Farbstoffe in 6 Gruppen, die blauen in 8 Gruppen, die gelben in 9 Gruppen und evtl. noch in Untergruppen eingeteilt.

Die Resultate dieser Klassifizierungen werden schließlich in Form von Tabellen und Tafeln gegeben, in denen die Lagen der Haupt- und Nebestreifen verzeichnet sind. Sämtliche Farbstoffe, die die gleiche Form des Absorptionsspektrums aufweisen, sind in einer Gruppe vereinigt; das hat natürlich zur Folge, daß konstitutiv-chemische Zusammengehörigkeiten nur untergeordnet berücksichtigt werden können. Zur weiteren Differenzierung besonders ähnlicher Farbstoffe wird noch der spektrale Einfluß einfacher Reagenzien: Salzsäure, Ammoniak, Kalilauge in wäßriger und alkoholischer Lösung auf die Farbstofflösungen berücksichtigt und in den Tabelle angegeben, die weiter noch gelegentliche Angaben über die Fluoreszenz und den Dichroismus der Farbstoffe enthalten.

c) FORMÁNEK verdankt man weiter eingehende qualitative Untersuchungen der Spektren natürlicher Farbstoffe, meist im sichtbaren Gebiete.

Nähere Angaben hierüber finden sich in dem späteren Abschnitte dieses Handbuches „Nachweis fremder Farbstoffe“.

Besonderes Interesse kommt dem Spektrum des Blattgrüns zu. Die konzentriert alkoholische, stark rot fluoreszierende Lösung weist nach FORMÁNEK einen breiten intensiven Streifen bei 664,2 schwache Stufen bei 614,1, 584,5, und 537,5  $m\mu$ , ferner starke einseitige Absorption in Blau und Violett auf; in verdünnter Lösung sind die schwachen Streifen verschwunden, die einseitige Absorption geschwächt, der Streifen bei 664,2 erscheint bedeutend schmaler, neue Streifen treten bei 473,8 und 437,9  $m\mu$  auf.

Sehr exakte Messungen der Absorptionsspektren der Chlorophyllkomponenten und ihrer Umwandlungsprodukte findet man in den Arbeiten WILLSTÄTTERS<sup>1</sup>; danach besitzt a-Chlorophyll in verdünnt-ätherischer Lösung 7 und b-Chlorophyll 9 Banden im sichtbaren Gebiet.

## C. Quantitative Absorptionsspektroskopie (Absorptionsphotometrie).

### 1. Gesetze von LAMBERT und LAMBERT-BEER.

Die hier zu erörternden Methoden dienen dazu, die Schwächung der Intensität monochromatischer Strahlung beim Durchgang durch absorbierende feste, flüssige oder gasförmige Medien zu ermitteln; es wird somit die Stärke der Absorption für die verschiedenen Farben bestimmt. Über den Vorgang der Absorption kann man sich nach LAMBERT (1780) folgende Vorstellung machen: Denkt man sich den absorbierenden Körper in lauter feine Schichten gleicher Dicke zerlegt, so liegt die Annahme nahe, daß beim Durchgang des Lichts in jeder einzelnen Schicht der gleiche Bruchteil eintretender Strahlung absorbiert wird.

Diese Annahme führt zu folgender, durch die Erfahrung exakt bestätigten Gesetzmäßigkeit (LAMBERTSches Gesetz):

$$\log_{10}(J_0/J) = k'd \text{ bzw. } \log_{10}(J_0/J) = kd, \text{ wo } k = k' \cdot 0,434 \text{ ist } \dots \dots \quad (1)$$

Hier bedeutet  $J_0$  die Intensität des in die Schicht von der Dicke  $d$  eintretenden und vom Reflexionsverluste befreiten Lichtes bestimmter Wellenlänge  $\lambda$ ,  $J$  ist die Intensität des austretenden Lichtes unter gleichen Bedingungen.

<sup>1</sup> Siehe R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin: Julius Springer 1913. — R. WILLSTÄTTER, A. STOLL u. M. UTZINGER: Ann. Chem. 1911, 385, 156.

$k'$  wird häufig als Absorptionskonstante oder Absorptionskoeffizient,  $k$  als die BUNSENSche oder dekadische Absorptionskonstante, meist als Extinktionskoeffizient bezeichnet.  $\log^{10} (J_0/J)$  ist die sog. Extinktion.

Wird in Gleichung (1)  $J_0/J = 10$  gesetzt, so ist  $k = 1/d$ , der Extinktionskoeffizient  $k$  stellt somit den reziproken Wert derjenigen Schichtdicke dar, die die Intensität des eintretenden Lichtes auf den zehnten Teil schwächt;  $k$  stellt die Extinktion für die Schichtdicke 1 dar,  $d$  wird in Zentimeter gemessen.

Außer durch Änderung der Schichtdicke läßt sich bei Lösungen und Gasen die Lichtschwächung auch durch Veränderung der Konzentration des absorbierenden Stoffes variieren. Die hier gültige Gesetzmäßigkeit ist von BEER aufgefunden und lautet:

$$\log^{10} (J_0/J) = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad (2)$$

sie besagt, daß bei konstanter Schichtdicke die Extinktion der Konzentration der Lösung (und analoges gilt für Gase) proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor  $\varepsilon = k/c$  ist die sog. Molarextinktion;  $c$  wird meist in Molen je Liter gemessen.

Die Gleichung (2), das sog. LAMBERT-BEERSche Gesetz enthaltend, bildet die Grundlage der gesamten Spektralphotometrie.

Sind  $c_1$  und  $c_2$  zwei Konzentrationen desselben Stoffes und sind die Schichtdicken entsprechend  $d_1$  und  $d_2$ , so muß für gleiche Extinktion der Lösungen [gleiches  $\log (J_0/J)$ ] bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes zufolge Gleichung (2)

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2 \text{ sein.} \quad (3)$$

Das BEERSche Gesetz sagt aus, daß die Absorption der Konzentration proportional ist; Konzentrationsvergrößerung von  $c$  auf  $n c$  bei gleichbleibender Schichtdicke hat den gleichen Effekt wie Erhöhung der Schichtdicke von  $d$  auf  $n d$  bei gleichbleibender Konzentration.

Gleichung (3) bildet bekanntlich die Grundlage der Colorimetrie.

Während das LAMBERTSche Gesetz sich als exakt gültig erwiesen hat, ist die Beziehung von BEER nur als Näherungsgesetz aufzufassen, von dem viele Ausnahmen existieren; diese lassen sich zum Teil durch die Annahme chemischer Vorgänge in der Lösung erklären, wie Dissoziationserscheinungen, Hydrolysen, ferner durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und gelösten Stoffes; auf diese, für die Konstitutionsbestimmung anorganischer und organischer Verbindungen wichtigen Probleme kann hier nicht näher eingegangen werden.

## 2. Messung der Extinktionskoeffizienten.

Sie kann in allen Spektralgebieten ausgeführt werden; für die hier zu berücksichtigenden Aufgaben kommt nur das sichtbare und ultraviolette Gebiet in Frage.

Das Spektralphotometer, mit dem derartige Messungen vorgenommen werden, stellt eine Kombination eines Spektralapparates (Monochromators) mit einem Photometer dar. Bei Lösungen, die am meisten untersucht werden, arbeitet man im Prinzip mit folgender Anordnung (Abb. 44): Zwei Lichtbündel gleicher Farbe und Intensität  $J_0$  durchsetzen auf dem Wege I das Lösungsmittel  $M$ , auf dem Wege II<sup>1</sup> die Lösung  $L$ ; das aus  $M$  austretende Bündel wird durch eine Vorrichtung bei  $a$  derart geschwächt, daß seine Intensität gleich der des aus  $L$  austretenden Bündels wird. Diese Intensitätsgleichheit wird durch eine geeignete photometrische Einrichtung bei  $b$  festgestellt. Als Lichtschwächer können meßbar veränderliche Spalte und Blenden, rotierende Sektoren, polarisierende Vorrichtungen u. a. Verwendung finden. Von der außerordentlich

<sup>1</sup> In Abb. 44 ist die II im oberen Bündel fortgelassen.

großen Zahl der in Betracht kommenden Apparate für das sichtbare Gebiet möge hier ein Spektralphotometer kurz beschrieben werden, das wegen seiner einfachen Handhabung vielfache Verwendung findet und die älteren Photometer fast verdrängt hat, das

Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS. Der Apparat besitzt zwei horizontale Eintrittsspalte, durch die zwei Lichtbündel in das Photometer gelangen, die senkrecht zueinander polarisiert sind und die beiden Hälften eines Zwillingssprismas erleuchten, das vom Beobachter durch eine Nicol betrachtet wird.

Abb. 45a u. b stellen einen horizontalen und vertikalen Schnitt durch die Anordnung dar. Der horizontal liegende Kollimatorschlitz  $s_1$  ist durch Blenden in zwei Teile  $a$  und  $b$  geteilt; die zu vergleichenden Lichtbündel I und II, die durch die Objektivlinse  $O_1$  parallel gemacht sind, werden durch das Dispersionsprisma  $P$  mit horizontaler, brechender Kante abgelenkt und durch die Linse  $O_2$  am Ort des Okularspaltes  $s$  vereinigt; oberhalb des Nicols  $N$  befindet sich das Auge des Beobachters. Zwischen  $P$  und  $O_2$  ist die polarisierende

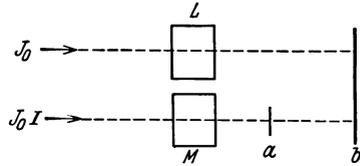
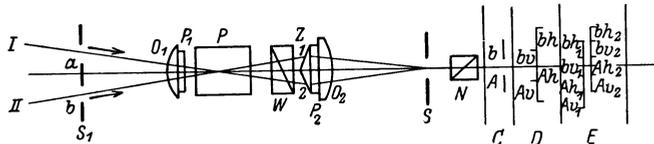
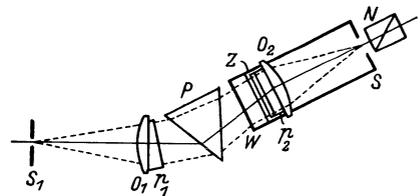


Abb. 44. [Zur Absorptionsspektrometrie von Lösungen.



\*Abb. 45 a. Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS (horizontaler Schnitt).

Vorrichtung, das WOLLASTON-Prisma  $W$  und die eigentliche Photometerfläche, das Zwillingssprisma  $Z$  angebracht.  $p_1$  und  $p_2$  sind zwei Prismen aus Crown Glas, die störende Reflexe an den Flächen beseitigen. Denkt man sich  $W$  und  $Z$  zunächst fort, so entstehen von den Spalten  $a$  und  $b$  zwei Bilder  $b$  und  $A$  (Abb. 45a,  $C$ ); nach Einschaltung des aus zwei verkitteten Kalkspatprismen bestehenden WOLLASTON-Prismas werden zwei Bilder  $b_h, A_h$  mit horizontaler, sowie zwei Bilder  $b_v$  und  $A_v$  mit vertikaler Schwingungsrichtung des Lichtes erzeugt (Abb. 45a,  $D$ ). Diese vier Bilder werden wieder verdoppelt nach Einführung des Zwillingssprismas (Abb. 45a,  $E$ ); die obere (bzw. rechte) Hälfte 1 entwirft eine nach unten abgelenkte Spaltbilderreihe  $b_{h_1}, b_{v_1}, A_{h_1}, A_{v_1}$ , die untere bzw. linke Hälfte 2 eine nach oben abgelenkte Reihe  $b_{h_2}, b_{v_2}, A_{h_2}, A_{v_2}$ ; von diesen Bildern läßt der Okularspalt nur die mittleren  $b_{v_1}$  und  $A_{h_2}$  durch. Das oberhalb  $s$  befindliche Auge sieht somit das Feld 1 mit vertikal, das Feld 2 mit horizontal schwingendem Licht beleuchtet, so daß Intensitätsunterschiede der beiden Strahlen  $I$  und  $II$  einfach durch den oberhalb des Okularspaltes  $s$  angebrachten, mit Teilkreis versehenen Nicol ausgeglichen werden können. Bei Helligkeitsgleichheit tritt völliges Verschwinden der Trennungslinie der beiden Vergleichsfelder von  $Z$  ein.

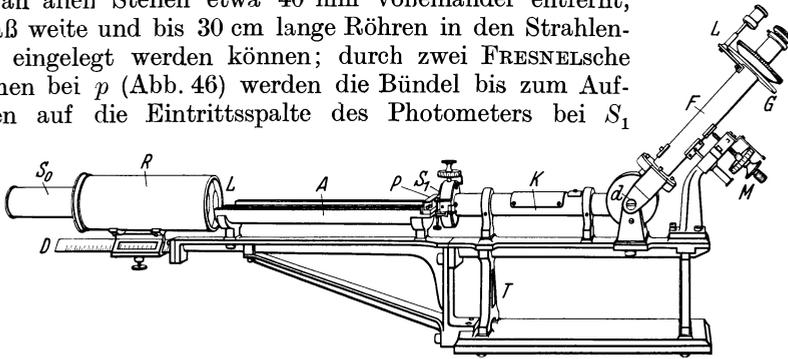


\*Abb. 45 b. Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS (vertikaler Schnitt).

Der das Okularnicol enthaltende Teilkreis steht ungefähr auf Null, wenn das rechte Vergleichsfeld vollkommen dunkel erscheint. Aus dieser Nullstellung muß man, um die gleiche Helligkeit der beiden Felder zu erzielen, den Nicol um den Winkel  $\alpha_0$  bis zu einer Mittelstellung herausdrehen. Wegen der unsymmetrischen

Reflexionsverluste im Apparat liegt die Mittelstellung nicht bei  $45^\circ$ , sondern in der Nähe von  $38^\circ$ . Sind  $J_1$  und  $J_2$  die Flächenhelligkeiten, in denen die Vergleichsfelder 1 und 2 bei Entfernung des Okularnivals erscheinen würden, so ist:  $J_2/J_1 = \tan^2 \alpha_0$ .

Die Teile  $WZO_2N$  sind in einem Beobachtungsrohr angebracht, das um die Achse von  $P$  drehbar ist, der Beobachter blickt schräg durch  $N$  in den Apparat. Abb. 46 gibt eine Ansicht des Photometers zugleich mit der Beleuchtungsvorrichtung  $S_0RLAD$ , die speziell für Absorptionsmessungen von MARTENS geschaffen ist. Die Lichtteilung geschieht durch ein System von 3 Linsen, das von dem Beleuchtungsspalt  $s_0$ , vor dem die Lichtquelle aufgestellt ist, zwei reelle Bilder auf die Spektrometerspalte  $a$  und  $b$  wirft. Der Abstand des Linsensystems von  $s_0$  beträgt 30 cm, und der Abstand von dem Eintrittsspalt kann bis 30 cm variiert werden. Die Mittelstrahlen der beiden Bündel  $I$  und  $II$  sind an allen Stellen etwa 40 mm voneinander entfernt, so daß weite und bis 30 cm lange Röhren in den Strahlengang eingelegt werden können; durch zwei FRESNELsche Prismen bei  $p$  (Abb. 46) werden die Bündel bis zum Auftreffen auf die Eintrittspalte des Photometers bei  $S_1$



\*Abb. 46. Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS mit großer Beleuchtungseinrichtung.

genähert. Vor der eigentlichen Messung muß die Dispersionskurve des Prismas vermittelt werden. Dazu wird die Beleuchtungsvorrichtung  $S_0RL$  auf dem Dreikant  $D$  so lange verschoben, bis bei  $S_1$  hinter dem FRESNEL-Prisma zwei scharfe Bilder der Mattscheibe entstehen (Abb. 46). Dann wird der Nicol durch ein beigegebenes Okular ersetzt,  $S_0$  mit monochromatischem Licht (Natrium-, Quecksilber-, Amalgamlicht u. a.) beleuchtet und die Schraube bei  $M$  solange gedreht, bis bei möglichst engem Okular- und Objektivspalt die betreffende Linie im Gesichtsfeld scharf erscheint. Diese Stellung wird an der Meßvorrichtung  $M$  abgelesen und die Ablesungen zweckmäßig in Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dargestellt (S. 313).

Die Beobachtungscuvetten nach MARTENS bestehen aus weiten, mit planparallelen Platten zu verschließenden Röhren; zur Herstellung kleiner Schichtdicken werden in 2-cm-Rohre massive planparallele Glaszylinder aus weißem Glase verschiedener Dicke eingelegt.

Die Untersuchung von Lösungen wird zweckmäßig nach dem Vorgange von MARTENS und GRÜNBAUM nach folgender Methode der Vertauschung vorgenommen, bei der die Ablesung der Mittelstellung umgangen wird: Mit zwei gleich langen Beobachtungsrohren der beschriebenen Art (Schichtdicke  $d$  Zentimeter), von denen die eine mit der Lösung, die andere mit dem Lösungsmittel gefüllt ist, werden folgende Messungen angestellt:

- a) Lösung im linken Strahlenbündel  $I$ , Lösungsmittel im rechten Bündel  $II$ ; Einstellung auf gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder:  $\alpha_1$ .
- b) Lösung im rechten Strahlenbündel  $II$ , Lösungsmittel im linken Bündel  $I$ ; Einstellung auf gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder:  $\alpha_2$ .

Ist  $k$  der Extinktionskoeffizient der Lösung,  $k_0$  der des Lösungsmittels, so ergibt die Rechnung:

$$k - k_0 = (\log \tan \alpha_1 - \log \tan \alpha_2) / d.$$

Man findet nach dieser Methode somit die Differenz der Extinktionskoeffizienten der Lösung und des Lösungsmittels; bei farblosen Lösungsmitteln wird  $k_0$  in der Regel = 0 gesetzt werden können.

In den 4 Quadranten findet man unter günstigen Umständen 4 Winkel, bei denen Helligkeitsgleichheit der Felder vorhanden ist und aus denen die endgültigen  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Werte zu berechnen sind (s. Beispiel).

Die eigentliche Beobachtung des Extinktionskoeffizienten einer Lösung beginnt wieder damit, daß man  $S_0$  in geeigneter Weise beleuchtet und nach Einstellung der Schraube  $M$  ermittelt, ob die beiden Gesichtsfelder gleichmäßig farbig erscheinen; dann werden die vier Einstellungen  $\alpha_1$  auf Helligkeitsgleichheit gemacht, während die Lösung etwa links, das Lösungsmittel rechts liegt und schließlich die weiteren vier Einstellungen  $\alpha_2$  bei vertauschten Cuvetten vorgenommen.

Für exakte Messungen wird mit homogenem Licht beobachtet (Quecksilber-Amalgamlampe, GEISSLER-Rohr mit Wasserstoff-Heliumfüllung, Funke zwischen Metallelektroden u. a.); in diesem Falle ist man unabhängig von der Breite des Eintrittsspalt. Wendet man zur Beobachtung weißes, z. B. NERNST-Licht an, so werden besonders bei steilem Verlauf der Absorptionskurve (S. 351) die Messungen dadurch ungenau, daß sich der Extinktionskoeffizient nicht mehr unabhängig von der Spaltbreite erweist und infolge der Inhomogenität des Lichtes beide Vergleichsfelder etwas verschiedene Färbung zeigen. Nach Möglichkeit soll man deshalb mit homogenem Licht arbeiten; bei Verwendung von weißem Licht ist der Eintrittsspalt möglichst eng zu wählen.

Ein zweckmäßiges von MARTENS und GRÜNBAUM vorgeschlagenes Beobachtungs- und Rechnungsverfahren möge an folgendem Beispiel dargelegt werden:

Lösung von  $K_2Cr_2O_7$ ,  $c = 0,01698$  g · Mol/Liter,  $d = 5$  cm, Lichtquelle Thalliumfunke  $\lambda = 535$  m $\mu$ .

	1	2	3	4	Quadrant
b) Lösung rechts . . .	18,00	— 163,13	197,40	— 342,80	
Wasser links . . .	+ 180	+ 198,00	+ 180	+ 377,40	
	198,00	34,87	377,40	34,60	
		34,60			
		34,74 : 2 = 17,34			$\alpha_2 = 17^\circ 22'$
a) Lösung links . . .	62,40	— 118,40	242,40	— 297,77	
Wasser rechts . . .	+ 180	+ 242,40	180	+ 422,40	
	242,40	124,00	422,40	124,63	
		124,63			
		124,32 : 2 = 62,16			$\alpha_1 = 62^\circ 10'$

Eine Wiederholung der Messung b) ergab  $\alpha_2 = 17,10^\circ$ , daher  $\alpha_1 = 62^\circ 10'$ ,  $\alpha_2 = 17^\circ 16'$ ,  $k \cdot d = 0,78486$ ,  $k = 0,1570$ ,  $k/c = \epsilon = 9,25$ .

Eine eingehende Diskussion des Einflusses der Fehler auf das Resultat s. bei MARTENS und GRÜNBAUM.

### 3. Verfahren der photographischen Spektralphotometrie.

Diese Verfahren erlangen neuerdings für das ultraviolette Gebiet immer größere Bedeutung. Ihr Prinzip läßt sich etwa folgendermaßen charakterisieren: Mit Hilfe zweier Lichtbündel gleicher Intensität wird erzeugt und photographisch fixiert:

1. Ein Absorptionsspektrum, dadurch, daß das erste Bündel den absorbierenden Stoff durchsetzt und spektral zerlegt wird;

2. ein Vergleichsspektrum dadurch, daß das zweite Bündel in geeigneter Weise in allen Wellenlängen gleichmäßig und meßbar geschwächt sowie ebenfalls spektral zerlegt wird.

Das Zwillingsspektrum (Absorptions- und Vergleichsspektrum) muß unter photometrisch günstigen Bedingungen aufgenommen werden, derart, daß die untereinander liegenden Spektren sich möglichst exakt berühren. Bei geeigneter Schwächung des Vergleichsspektrums wird das Absorptionsspektrum in einigen Gebieten mehr geschwärzt erscheinen, als das Vergleichsspektrum, in anderen weniger; im allgemeinen werden sich im Zwillingsspektrum ein oder mehrere Wellenlängen gleicher Schwärzung feststellen lassen, für die die Extinktionskoeffizienten leicht berechnet werden können. Man kann verschiedene Methoden unterscheiden, je nachdem das Absorptions- und Vergleichsspektrum mit gleicher Belichtungszeit aufgenommen wird, oder mit ungleicher. Es mögen hier die klassische Methode von V. HENRI, sowie einige sektorphotometrische Verfahren erwähnt werden.

a) Methode von V. HENRI. Geschieht die Schwächung der Intensität  $J$  des Vergleichsspektrums durch Variation der Belichtungszeit  $t$ , so wird das von SCHWARZSCHILD modifizierte Reziprozitätsgesetz verwendet, nach dem kontinuierlich auf die photographische Platte wirkende Lichtströme der Intensität  $J$  gleiche Schwärzung erzeugen, falls zugehörige Werte von  $J \cdot t^p$  gleich sind, wo  $p$  ein für die betreffende Platte und ihre Behandlung charakteristischer Faktor bedeutet, der in der Regel kleiner als 1 ist. Zur Messung des Extinktionskoeffizienten eines gelösten Stoffes verfährt man folgendermaßen: Man belichtet abwechselnd das Lösungsmittel die konstante Zeit  $t'$ , die Lösung bei gleicher Schichtdicke und sonst gleichen Bedingungen die verschiedenen Zeiten  $t, t_1, t_2, t_3 \dots$ , findet man nun, daß im Absorptionsspektrum und im Vergleichsspektrum bei der Wellenlänge  $\lambda$  gleiche Schwärzung auftritt, so ist das Verhältnis der vom Lösungsmittel bzw. von der Lösung durchgelassene Intensitäten  $J'/J = (t/t')^p$ . Für den molaren Extinktionskoeffizienten des Stoffes, d. h. die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten von Lösung und Lösungsmittel gilt dann die Beziehung:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{p \cdot \log(t/t')}{c \cdot d},$$

wo  $t$  und  $t'$  die Belichtungszeiten für Lösung und Lösungsmittel,  $d$  die Schichtdicke in Zentimeter,  $c$  die Konzentration in g-Molen je Liter und  $p$  den SCHWARZSCHILD'schen Faktor bedeuten. Das Haupterfordernis für dieses Verfahren ist eine während längerer Zeit konstante Lichtquelle. Man benutzt den kondensierten Funken zwischen Eisen-, Nickel- oder anderen Elektroden, dessen Licht mit Hilfe einer größeren Quarzlinse passender Brennweite auf den Spalt des Quarzspektrographen konzentriert wird. In der folgenden Tabelle ist ein Aufnahmeschema wiedergegeben, das ermöglicht, mit einer 0,1 mol. Lösung und Schichtdicken zwischen 10 und 1 cm Molarextinktionen  $\varepsilon$  zwischen 0,6 und 12,6 zu ermitteln; dazu werden 8 Vergleichsspektren zwischen 16 Absorptionsspektren in angegebener Weise verteilt.

Mit entsprechenden Schichtdicken zwischen 10 und 1 mm kommt man bis  $\varepsilon = 126$ , weitere Erhöhungen von  $\varepsilon$  sind durch Verringerung der Konzentration auf 0,01 und 0,001 mol möglich. Die  $\varepsilon$ -Werte der Tabelle sind nach der Formel  $\frac{1}{c \cdot d} \log(t/t')$  berechnet, d. h. mit dem Plattenfaktor  $p = 1$ .

Die Bestimmung des Plattenfaktors kann in mehrfacher Weise geschehen; es möge hier ein graphisches Verfahren genannt werden: Von einer Substanz

(Aceton, Kaliumnitrat in wäßriger Lösung) von der die Extinktionskoeffizienten genau bekannt sind, wird die ( $\lambda$ -,  $\varepsilon$ -) Kurve (S. 351) mit dem Faktor  $p = 1$  experimentell ermittelt und diese bis zur Deckung mit der genauen Kurve verschoben<sup>1</sup>. Für die Platten von WRATTEN und WAINRIGHT wird der SCHWARZSCHILDsche Faktor zu etwa 0,9 für die HAUFF-Platte (Extrarapid) zu 0,93 angenommen<sup>1</sup>.

Schema einer Messung nach der Methode von V. HENRI.  
 $\varepsilon$ -Werte für eine 0,1 molare Lösung.

$d =$ Schicht- dicke in cm	Belichtungszeit in Sekunden des Absorp-   Ver- tions-   gleichs- Spektrums		$\log \varepsilon$	$\varepsilon$	$d =$ Schicht- dicke in cm	Belichtungszeit in Sekunden des Absorp-   Ver- tions-   gleichs- Spektrums		$\log \varepsilon$	$\varepsilon$
10	20	5	— 0,220	0,60	3	20	5	0,302	2,01
	30		— 0,109	0,78		30		0,414	2,59
	40		— 0,044	0,90		40		0,479	3,01
5	90	5	0,099	1,26	1	90	5	0,622	4,18
	20		0,081	1,20		20		0,780	6,02
	30	5	0,192	1,56		30	5	0,891	7,78
	40		0,257	1,81		40		0,956	9,03
	90		0,400	2,51		90		1,099	12,60

Ein sehr einfaches Mittel zur meßbaren Schwächung der Intensität des Vergleichsspektrums ist die Verwendung eines geschwärzten Messingdrahtnetzes, dessen Extinktion (S. 344) mit Hilfe eines Spektralphotometers im Sichtbaren bestimmt wird. WINTHER<sup>2</sup> hat darauf eine absorptionsphotometrische Methode begründet, die zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt wird: Zur Erzeugung der Zwillingspektren wird das Licht des Eisen-Nickelfunkens oder einer ähnlichen, ein diskontinuierliches Spektrum liefernden Lichtquelle, verwendet, die mittels einer Linse auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet wird; zwischen Spalt und Linse befindet sich das Drahtnetz, das zweckmäßig auf die Linsenfassung aufgesetzt wird. Lösung und Lösungsmittel werden bei gleicher Schichtdicke dieselbe Zeit lang nach einem ähnlichen Schema wie vorher belichtet. Für viele Absorptionmessungen kommt man mit einem einfachen und doppelten Drahtnetz von den ungefähren Extinktionen 0,6 und 1,2 aus.

Ist der aus dem Lösungsmittel austretende Lichtstrahl von  $J'$  auf  $J'/n$  abgeschwächt, ist also die Extinktion  $E = \log n$ , so ist die Molarextinktion  $\varepsilon$  des gelösten Stoffes, d. i. die Differenz der Extinktionen von Lösung und Lösungsmittel

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{E}{d \cdot c},$$

$d$  ist die für beide Lichtwege gleiche Schichtdicke in Zentimeter,  $c$  die Konzentration in mol/Liter.

In Abb. 43a ist die Reproduktion von Spektralaufnahmen nach der Drahtnetzmethode wiedergegeben; es handelt sich um eine 0,5 mol wäßrige Lösung von Kaliumnitrat, die Belichtungszeit betrug 60 Sek. (Fe-Ni-Funke), die verwendeten Schichtdicken ( $d$  Zentimeter) sind bei den einzelnen Absorptions-

<sup>1</sup> Näheres siehe H. LEY u. F. VOLBERT: Zeitschr. physikal. Chem. 1927, 130, 308.

<sup>2</sup> CHR. WINTHER: Zeitschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1923, 22, 125.

spektren  $A$  angegeben, ebenso die  $\varepsilon$ -Werte, die Extinktion des Drahtnetzes betrug 1,224.

Die Bestimmung der Wellenlänge der Linien gleicher Schwärzung, die auf dem Photogramm durch Punkte markiert sind, kann so erfolgen, daß man die Negative unter dem Mikroskop bei geringer Vergrößerung betrachtet und die Linien mit einer feinen Nadel bezeichnet. Die Identifizierung jener Linien kann mit Hilfe einer genauen Dispersionsskala des betreffenden Spektrographen (S. 313) vorgenommen werden, indem die Entfernung jener Linien von einer Normallinie des Vergleichsspektrums durch Ausmessung unter dem Komparator festgestellt wird.

Einwandfreier ist folgendes Verfahren<sup>1</sup>: Unter dem Komparator wird mittels des Okularfadens auf die Linie gleicher Schwärzung eingestellt und deren Wellenlängen an Hand einer Abbildung des Spektrums der betreffenden Lichtquelle identifiziert. Diese Praxis hat den Vorzug, daß man die Einstellung ohne voringenommen zu sein, öfters wiederholen kann, was besonders im Falle flachen Verlaufs der Absorptionskurve wichtig ist. Die für die Methode notwendige Abbildung des Vergleichsspektrums (etwa des Fe-Ni-Funkens) stellt man dadurch her, daß man das normale Spektrum etwa auf das fünffache vergrößert und als Negativ auf Papier kopiert. Die Wellenlängen der Mehrzahl der Linien werden direkt auf dem Negativ eingetragen; die mühsame Arbeit der Identifizierung der Linien des Vergleichsspektrums wird nach früheren Angaben ausgeführt (S. 311).

Bei dieser Art der Ablesung, die eine große Dispersionskurve entbehrlich macht, ist man auch völlig unabhängig von teils größeren, teils kleineren Lagenveränderungen der Linien, die bisweilen durch Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, und die die Benutzung einer genauen Dispersionsskala häufig sehr erschweren.

b) Andere Verfahren der photographischen Spektralphotometrie von HILGER und SCHEIBE (Lichtelektrische Spektralphotometrie). Um von Intensitätsschwankungen im Vergleichs- und Absorptionsspektrum völlig frei zu sein, bedient man sich neuerdings mehr der Methode des geteilten Lichtwegs, die schon bei der Beschreibung der MARTENSSchen Beleuchtungsvorrichtung für das KÖNIGSche Spektralphotometer erwähnt wurde. Diese Methode soll in Verbindung mit den Verfahren behandelt werden, die den schnell rotierenden Sektor als lichtschwächendes Mittel benutzen. Der rotierende Sektor besteht in seiner einfachsten Gestalt aus zwei Scheiben mit symmetrischen Sektoren von  $90^\circ$ , die gegeneinander verstellt werden können, so daß die Öffnung des Sektors zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  variiert werden kann.

Die Verwendung des rotierenden Sektors beruht auf grundlegenden Versuchen von WEBER, der fand, daß die Intensitäten, die bei gleichen Expositionszeiten gleiche Plattenschwärzung hervorrufen, sich umgekehrt wie die Sektoröffnungen verhalten und daß diese Beziehung weitgehend unabhängig von der Natur der Platte ist.

Bei dem Sektorphotometer von HILGER<sup>2</sup> werden zwei Sektoren verwendet. Mit Hilfe eines vor dem Spalt des Spektrographen befindlichen Biplismas und zweier Keilprismen werden von derselben Lichtquelle zwei dicht aneinander grenzende Spektren (Zwillingspektren) erzeugt. Zwischen Lichtquelle, den Cuvetten für Lösungsmittel und Lösung, sowie den beiden Keilprismen sind die von dem gleichen Motor angetriebenen Sektoren angebracht und zwar hat der Sektor für die Lösung eine konstante Öffnung  $w$  von  $180^\circ$ ,

<sup>1</sup> H. LEY u. F. VOLBERT: Zeitschr. physikal. Chem. 1927, **130**, 308.

<sup>2</sup> Siehe die Kataloge der Firma Hilger-London.

der für das Lösungsmittel variable Öffnungen  $w'$ . Die Beziehung  $\log(w/w') = \log(J'/J)$  ( $J'$  Intensität der aus dem Lösungsmittel,  $J$  Intensität der aus der Lösung austretenden Strahlung) liefert sofort den Extinktionskoeffizienten des gelösten Stoffes.

Eine ähnliche noch einfachere Apparatur benutzt SCHEIBE<sup>1</sup>. Das von der Lichtquelle (z. B. Eisenbogen) kommende durch einen Quarzkondensator parallel gemachte Strahlenbündel wird in zwei Äste geteilt, von denen der eine die Cuvette mit der Lösung, der andere die Cuvette mit dem Lösungsmittel bei gleichen Schichtdicken durchsetzt. Die beiden Strahlenbündel werden mit Hilfe eines ALBRECHTSchen Rhombus mit scharfer Trennungslinie auf den Spalt gelenkt. Die Lichtschwächung geschieht mit Hilfe nur eines rotierenden Sektors, der sich im Strahlengang des Lösungsmittels befindet.

Alle diese Apparaturen (auch die für die Methode von V. HENRI) werden zweckmäßig durch Aufnahme der Absorptionskurve einer gut untersuchten Substanz geeicht. Man kann hierzu eine alkalische Lösung von Kaliumchromat<sup>2</sup> oder eine wäßrige Lösung von Kaliumnitrat<sup>3</sup> verwenden.

c) Für die zuletzt erwähnten Methoden ist es charakteristisch, daß durch die Versuchsbedingungen der Wert des Extinktionskoeffizienten gegeben ist und die zugehörige Wellenlänge gesucht wird. Bei anderen Methoden wird bei festgelegter Wellenlänge der zugehörige Extinktionskoeffizient ermittelt. Für das sichtbare Gebiet ist das der Fall bei der Methode von KÖNIG-MARTENS, für das Ultraviolett kommen hier vor allem die Methoden der lichtelektrischen Photometrie in Frage, die besonders von v. HALBAN und POHL ausgearbeitet sind und auf die hiermit verwiesen sei.

Die Fehler der photographisch-photometrischen Methoden für das Ultraviolett, die mit rotierenden Sektoren und geteiltem Lichtweg arbeiten, beträgt etwa  $\pm 2\%$  im  $\varepsilon$ -Wert; sehr viel genauer sind die lichtelektrischen Methoden, die deshalb besonders da am Platze sind, wo es sich um exakte quantitative Analysen mittels der Extinktionsmethode handelt.

#### 4. Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse der quantitativen Absorptionsmessungen wird man dem jeweiligen Zweck der Arbeit anpassen. Zur Darstellung des Absorptionsverlaufs, etwa für konstitutions-chemische Zwecke wird in der Regel die Abhängigkeit von  $\varepsilon$  bzw.  $\log \varepsilon$  von der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Wellenzahl  $1/\lambda \cdot 10^7$  oder schließlich der Schwingungszahl  $\nu = 3 \cdot 10^{18}/\lambda$  ausgedrückt ( $\lambda$  in Å). In Abb. 42a ist die Extinktionskurve des 0,5 mol Kaliumnitrats (in wäßriger Lösung) wiedergegeben; zum Vergleich ist in Abb. 42b die sog. Grenzabsorptionskurve nach HARTLEY-BABY gezeichnet.

In vielen Fällen ist es zweckmäßiger, statt  $\varepsilon$   $\log \varepsilon$  aufzutragen, weil sich auf diese Weise graphisch ein größeres Konzentrationsgebiet darstellen läßt. Schließlich hat die logarithmische Darstellung des Extinktionskoeffizienten  $k$  (S. 344) in Abhängigkeit von der Wellenlänge noch den Vorteil, daß die Form der Kurve unabhängig wird von der Konzentration; während bei nicht logarithmischer Auftragung die höheren Konzentrationen entsprechenden Kurven stark in der Vertikalen verzerrt erscheinen, gehen die mit  $\log k$  erhaltenen durch Parallelverschiebung in der Vertikalen auseinander hervor.

<sup>1</sup> G. SCHEIBE u. Mitarbeiter: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1924, 57, 1330. — G. RÖSSLER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1926, 59, 2606. — G. SCHEIBE: Chemiker-Kalender, Bd. 3, S. 267. Berlin: Julius Springer 1930.

<sup>2</sup> G. RÖSSLER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1926, 59, 2606.

<sup>3</sup> H. LEY u. F. VOLBERT: Zeitschr. physikal. Chem. 1927, 130, 308.

Aus der Definitionsgleichung  $k = \varepsilon \cdot c$  folgt für zwei verschiedene Konzentrationen  $c$  und  $c_1$  bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes (gleiches  $\varepsilon$ ):  $\log k - \log k_1 = \log c - \log c_1$  gleichen Differenzen in den Logarithmen der  $k$ -Werte entsprechen gleiche Differenzen in den Logarithmen der Konzentrationen. Es ist einleuchtend, daß die mit  $\log k$  gezeichneten Kurven bei bestimmter Wahl der Koordinaten für den absorbierenden Stoff charakteristisch sind; WEIGERT<sup>1</sup> nennt sie typische Farbkurven. Es ist möglich, in einem Gemisch einen absorbierenden Stoff auf Grund der Aufnahme der typischen Farbkurve und durch Vergleich mit anderen bekannten Kurven zu identifizieren, falls die anderen

vorhandenen Stoffe in dem betreffenden Wellenlängenbereich keine wesentliche Absorption besitzen.

Die letzte Gleichung enthält auch die Möglichkeit einer auf einfachem graphischen Wege durchzuführenden Konzentrationsbestimmung eines Stoffes in einem nichtabsorbierenden Lösungsmittel. Ist  $c_1$  die zu ermittelnde Konzentration aus einem experimentell ermittelten  $k_1$ -Wert für eine gegebene Wellenlänge,  $k$  der Extinktionskoeffizient bei gleicher Wellenlänge für eine bekannte Konzentration  $c$  (aus der Bezugskurve), so ist:  $\log c_1 = \log k_1 - \log k + \log c$ . Wird somit der Verlauf der  $k$ - und  $k_1$ -Werte von der Wellenlänge für ein passendes Stück der Absorptionskurve gezeichnet, so braucht man nur die Differenz der Ordinaten zu bilden und zu dieser die für die Bezugskurve gültige Konstante  $\log c$  zu addieren, um den Logarithmus der Konzentration zu erhalten<sup>2</sup>.

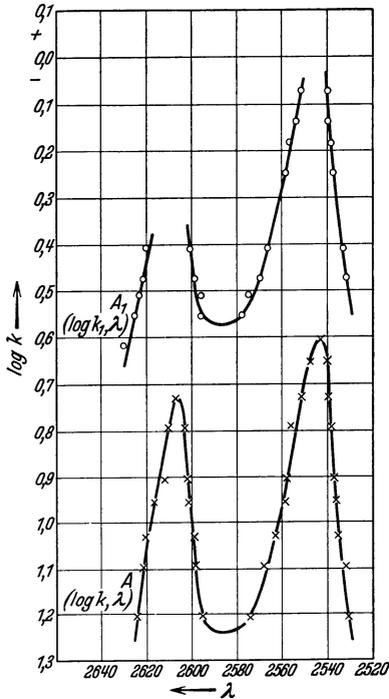


Abb. 47. Bestimmung kleiner Mengen Benzol im Alkohol.

Als Beispiel möge die Bestimmung kleiner Mengen Benzol in Alkohol<sup>3</sup> erörtert werden. Für diese Lösungen gilt innerhalb weiter Grenzen das Gesetz von BEER. Die Bezugskurve A (Abb. 47) wurde für die Konzentration  $c = 0,001$  mol berechnet unter Berücksichtigung zweier langwelliger Benzolbanden (da in diesem Falle etwaige Verunreinigungen des Lösungsmittels am wenigsten stören werden). Aus den Extinktionskoeffizienten der Lösung von unbekanntem Gehalt wurde die Kurve  $A_1$  abgeleitet. In diesem Falle ist  $\log c_1 = \log k_1 - \log k - 3$ . Die Ermittlung der  $c_1$ -Werte bei 8 verschiedenen Wellenlängen ergab folgendes:

$\lambda$ . . . . .	2625	2620	2595	2575	2570	2565	2560	2525
$[c_1 \cdot 10^4]$ .	49	45	45	48	47	48	47	45

Mittel:  $c_1 = 0,0047$ .

Diesem  $c_1$ -Wert entspricht ein Gehalt von 0,046 Gewichtsprozenten an Benzol.

<sup>1</sup> F. WEIGERT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1917, **49**, 1530.

<sup>2</sup> Selbstverständlich kann man bei bekannter Molarextinktion  $\varepsilon$  die Konzentration auch mit Hilfe der Beziehung  $c_1 = k_1/\varepsilon$  direkt ermitteln; das obige graphische Verfahren dürfte eine bessere Ausgleichung der Fehler ermöglichen.

<sup>3</sup> H. LEY u. F. VANHEIDEN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, **60**, 2341.

Hat man mehrere absorbierende Stoffe in Lösung, so setzt sich die Gesamtabsorption additiv aus der der Komponenten zusammen; es gilt dann:  $\log(J_0/J) = d(c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2 + \dots)$ ; für jede Komponente ist jetzt die Kenntnis der Molarextinktion notwendig<sup>1</sup>.

## D. Besondere Anwendungen der Absorptionsphotometrie.

Die Absorptionsphotometrie kann wertvolle Dienste leisten für den Nachweis und die Erkennung, sowie unter Umständen auch für die quantitative Bestimmung solcher Stoffe, deren Identifizierung auf anderem Wege schwierig ist.

1. Hier sind vor allem die Alkaloide zu nennen; schon W. N. HARTLEY hat auf diese Verwendungsmöglichkeit hingewiesen. Später sind systematische Untersuchungen über Alkaloide ausgeführt<sup>2</sup>, von denen die wichtigeren, auf spektralphotometrischem Wege im Ultraviolett durchgeführten, genannt werden sollen. Von GOMPEL und HENRI sind die Spektren der Alkaloide der Atropin-Gruppe<sup>3</sup> wie Atropin, Apoatropin und Cocain gemessen. Die gleichen Autoren haben Alkaloide der Morphingruppe<sup>4</sup> wie Morphin und Cocain untersucht. Weitere Messungen von Alkaloidspektren findet man in den Arbeiten von P. STEINER<sup>5</sup>, so der Alkaloide der Isochinolinreihe: Morphin<sup>6</sup>, Papaverin und Chlorhydrat<sup>7</sup>, Narcein u. a.<sup>8</sup>, Narcotin und Zersetzungsprodukte<sup>9</sup>, Hydrastin und Hydrocotarnin<sup>10</sup>.

Sehr ausgedehnte Studien der ultravioletten Absorptionsspektren der Chinaalkaloide sowie ihrer Grundsubstanzen (Benzol, Pyridin, Chinolin, Methoxychinolin, Indol) und ihrer Abbau- und Oxydationsprodukte (Chinolinsäure, Nicotinsäure, Cinchoninsäure, Chininsäure, Chinasäure u. a.) verdankt man H. FISCHER<sup>11</sup>. Von Alkaloiden seien die folgenden genannt: Benzoyl-ekgonin, Cocain-Chlorhydrat, Cinchonin, Cinchotoxin, Chinin und Salze,  $\alpha$ -Isochinin, Chinidin, Chinotoxin, Hydrochinonin, Hydrochinonin, Hydrochinotoxin, Hydrochininsalze, Hydrocuprein, Methylchininsulfat, Chitinin, Eucupin-Bichlorhydrat, Apochinin, Optochin, Äthylhydrocuprein, Eucupinotoxinsalze, Cytisin, Yohimbin.

Die eindeutige Erkennung dieser Stoffe ist davon abhängig, ob in ihren Spektren genügend schmale und scharfe Banden vorkommen, deren Wellenlängen exakt festzustellen sind. Alkaloide, die im Ultraviolett schmalbandige Absorption geben, sind nach FISCHER, STEINER u. a.: Cinchonin, Cinchonidin und deren Salze, Cinchotin, Chinin (in Äther), Atropin, Hyoscyamin, Homatropin, Tropicocain, Apomorphin, Hydrastinin, Hydrohydrastinin.

Alkaloide, die im Ultraviolett keine feinen Absorptionsbanden besitzen, sind unter anderen: Chinin (in Alkohol und Wasser), Cinchotoxin, Strychnin, Brucin, Cytisin, Yohimbin, Cocain, Aconitin, Colchicin, Pilocarpin, Solanin, Veratrin, Piperin.

Weitere quantitative Messungen an Alkaloiden findet man in der Arbeit von BRUSTIER<sup>12</sup>, der unter anderen folgende Stoffe untersuchte: Isopelletierin,

<sup>1</sup> Siehe besonders F. WEIGERT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1917, **49**, 1530.

<sup>2</sup> Die ältere Literatur siehe bei H. KAYSER: Spektroskopie, Bd. 3, ferner in der später erwähnten Arbeit von H. FISCHER.

<sup>3</sup> Compt. rend. Paris 1913, **156**, 1541.

<sup>4</sup> Compt. rend. Paris 1913, **157**, 1422.

<sup>5</sup> P. STEINER: Etude spectrographique des alcaloides végétaux. Lons-le-Saumier 1924.

<sup>6</sup> Bull. Soc. Chim. biol. 1924, **6**.

<sup>7</sup> Compt. rend. Paris 1922, **175**, 1146.

<sup>8</sup> Compt. rend. Paris 1923, **176**, 1379.

<sup>9</sup> Ann. Méd. Lég. 1922, **3**, 339.

<sup>10</sup> Compt. rend. Paris 1923, **176**, 244.

<sup>11</sup> H. FISCHER: Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin und in der Toxikologie. Zürich 1925.

<sup>12</sup> V. BRUSTIER: Bull. Soc. chim. France 1926, (4), **39**, 1527.

Pseudopelletierin, Hyoscyamin, Hyoscin und Salze, Homatropin, Cocain-Chlorhydrat, Stovain, Dionin, Eserin und Salze, Strychnin, Ergotinin, Aconitin.

Aus der Gleichung für die Molarextinktion (S. 344) läßt sich unter Zugrundelegung einer bestimmten Absorptionsbande weiter die Konzentration der Lösung berechnen und damit auch die geringste Alkaloidmenge bestimmen, die auf spektroskopischem Wege eben noch feststellbar ist. Diese Mengen schwanken für die verschiedenen Alkaloide innerhalb weiter Grenzen; für Cocain beträgt diese empfindliche Konzentration nach FISCHER etwa 0,04 mg, für Hyoscyamin etwa 3,0 mg<sup>1</sup>.

2. Auf andere Anwendungsmöglichkeiten der Absorptionsspektroskopie für die Zwecke der angewandten Chemie haben SCHAEFER und STICH<sup>2</sup>, sowie DIETZEL und TÄUFEL<sup>3</sup> hingewiesen. Erstere haben z. B. durch Untersuchung der Absorptionsspektren erhitzter und nichterhitzter Lösungen von Morphin-Chlorhydrat festgestellt, daß bei Konzentrationen bis etwa 1% keine wesentlichen Mengen eines neuen Stoffes zu erkennen sind und daß somit auch die pharmakologische Wirkung keine merkliche Einbuße erleidet, während bei konzentrierteren Lösungen durch Erhitzen im blauen Bereich des Spektrums ein neues Absorptionsgebiet auftritt.

DIETZEL und TÄUFEL haben weiter wäßrige Lösungen von Milchsäure, die für die Zwecke der Lebensmittelindustrie eine immer wichtigere Rolle spielt, spektroskopisch untersucht. So wurde unter anderen festgestellt, daß Lösungen der Handelsmilchsäure aus zwei Teilen Milchsäure:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  und einem Teil Lactylmilchsäure:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  besteht.

Ferner wurde von den genannten Autoren das spektroskopische Verhalten erhitzter wäßriger Lösungen von Saccharin (Benzoessäuresulfimid) untersucht. Beim Erhitzen des Saccharins in saurer Lösung tritt Hydrolyse unter Ringsprengung und Bildung von saurem o-sulfobenzoesaurem Ammon ein. Da Saccharin eine ziemlich starke Säure ist, war diese Spaltung beim Erhitzen zu erwarten. Die lebensmittelchemische Bedeutung dieses Vorganges besteht darin, daß mit der Ringsprengung zugleich der süße Geschmack verloren geht. Die optische Untersuchung zeigte nun, daß Saccharin in 0,001 mol Lösung ein zweistündiges Erhitzen auf 100° ohne wesentliche optische Veränderung verträgt, bei zweistündigem Erhitzen auf 250° wird dagegen nahezu die Gesamtmenge zersetzt. Bei zwischenliegenden Temperaturen ist die Zersetzung geringer und auch annähernd berechenbar. Dabei ist zu beachten, daß die Untersuchungen der letztgenannten Autoren mit Hilfe der Methode der Grenzabsorptionsmessung nach HARTLEY-BALY vorgenommen wurden; die Verwendung einer photometrischen Methode würde eine wesentlich größere Sicherheit ergeben haben.

3. Von weitgehender und allgemeiner Bedeutung ist ferner die Anwendung der Absorptionsspektroskopie bei der Aufklärung des D-Vitaminproblems durch POHL und WINDAUS<sup>4</sup>; vor allem die Feststellung, daß das sog. Provitamin mit dem Ergosterin identisch ist. Ergosterin geht beim Bestrahlen mit dem ultravioletten Licht des Magnesiumfunkens in einen Stoff mit neuem Absorptionsspektrum über, der antirachitisch wirkt und das erste synthetische Vitamin darstellt.

4. Die Messung der Absorptionsspektren kann bisweilen wichtige Dienste leisten bei der Ausarbeitung chemischer Reinigungsmethoden, falls der Verunreinigung ein charakteristisches Absorptionsspektrum zukommt. Da

<sup>1</sup> Siehe hierzu I. EISENBRAND: Pharm. Ztg. 1926, 71, 716.

<sup>2</sup> K. SCHAEFER u. C. STICH: Münch. med. Wochenschr. 1917, 64, 676.

<sup>3</sup> R. DIETZEL u. K. TÄUFEL: Z. 1925, 49, 65.

<sup>4</sup> R. POHL u. A. WINDAUS: Göttinger Nachr. 1926, 142, 185; Naturwiss. 1927, 15, 433.

derartige Aufgaben dem Arbeitsgebiet der Lebensmittelchemie ferner liegen, seien nur einige Beispiele gegeben. Mit Erfolg ist die Methode bei der Trennung des Kautschuks von fremden Bestandteilen angewendet<sup>1</sup>, ferner bei der Trennung des Phenanthrens und Fluorens vom Anthracen und der Reindarstellung dieser Kohlenwasserstoffe<sup>2</sup>.

5. Schließlich ist daran zu erinnern, daß durch Messung der Extinktionskoeffizienten auf Grund der allgemeinen Beziehung:

$$\log(J_0/J) = d \cdot c \cdot \epsilon$$

die absorbierenden Stoffe auch quantitativ bestimmt werden können. Vorbedingung dafür ist die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes; stark selektive Absorption des zu messenden Stoffes begünstigt im allgemeinen die Anwendbarkeit der Methode. Unter Umständen sind dann Konzentrationen meßbar, die auf chemisch-analytischem Wege nur schwierig genau zu erfassen sind. Die Verhältnisse liegen am einfachsten, falls nur ein Stoff in Lösung zu ermitteln ist und das Lösungsmittel in dem betreffenden Wellenlängengebiet nicht absorbiert; es ist dann nur die Kenntnis der Molarextinktion dieses Stoffes bei einer einzelnen Wellenlänge nötig. Wird große Genauigkeit gefordert, so ist allerdings eine sehr exakte Messung der Extinktion der Lösung — etwa nach einer lichtelektrischen Methode — notwendig. Man kann auch einen Teil der Absorptionskurve aufnehmen, für mehrere Wellenlängen die *c*-Werte bestimmen und letztere mitteln, wie das früher (S. 352) am Beispiel des Benzols gezeigt wurde. Bei Verwendung genügend langer Schichtdicken lassen sich so weniger als 0,001% Benzol in Alkohol mit einer Genauigkeit von etwa 6% ermitteln. Von weiteren Anwendungen sei die Bestimmung von Nitrit neben Nitrat erwähnt, die darauf beruht, daß die Selektivabsorption des Nitritions wesentlich langwelliger ist als die des Nitrations<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> G. SCHEIBE u. R. PUMMERER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1927, **60**, 2163.

<sup>2</sup> N. ST. CAPPER u. J. K. MARTH: Journ. Chem. Soc. London 1926, 724.

<sup>3</sup> J. EISENBRAND: Pharm. Ztg. 1927, **72**, 672.

# Polarimetrie.

Von

DR. F. VOLBERT-Münster i. W.

Mit 30 Abbildungen.

Als optisches Drehungsvermögen oder optische Polarisation bezeichnet man die Fähigkeit gewisser Substanzen, die Schwingungsebene eines linear polarisierten Lichtstrahles zu drehen. Die Größe dieser Drehung kann mit geeigneten Apparaten, den Polarimetern, gemessen werden, das Meßverfahren wird Polarimetrie genannt. Da die Drehung unter noch näher zu erörternden Bedingungen eine physikalisch-chemische Konstante der betreffenden Substanz ist, kann ihre Bestimmung zur Charakterisierung und unter Umständen zur Identifizierung solcher Substanzen benutzt werden. Bei Lösungen ist häufig die Größe der Drehung eine einfache Funktion der Konzentration, so daß bei Kenntnis dieser Funktion in bequemer Weise die Konzentration ermittelt werden kann. Dieses Verfahren ist besonders zur Bestimmung von Zuckern durchgearbeitet worden und findet unter dem Namen Saccharimetrie ausgedehnte Anwendung im Laboratorium und in der Zuckerindustrie.

## I. Eigenschaften und Herstellung des polarisierten Lichtes.

### 1. Natürliches und polarisiertes Licht.

Nach der MAXWELLSchen Theorie besteht das Licht aus elektromagnetischen Schwingungen, doch lassen sich die hier zu behandelnden optischen Erscheinungen vielleicht anschaulicher auf Grund der Undulationstheorie des Äthers darstellen, nach der das Licht aus einer transversalen Wellenbewegung der Ätherteilchen besteht.

Bei einem gegebenen Lichtstrahl schwingen die Teilchen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung, in einem gegebenen Moment wird die Lage aller Teilchen durch eine Sinuskurve wiedergegeben. Die Eigenschaften des Lichtes sind bedingt durch die für die Schwingung charakteristischen Größen. Die Amplitude, d. h. die größte Entfernung eines Teilchens

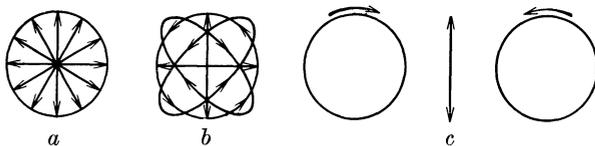


Abb. 1. Schwingungsformen des Lichtes. *a* Natürliches Licht; *b* zirkular und elliptisch polarisiertes Licht; *c* rechts- und links-zirkularer Strahl, dazwischen der durch geometrische Addition der beiden entstehende geradlinig polarisierte Strahl.

aus der Gleichgewichtslage, ist dabei ein Maß für die Intensität des Lichtes, die dem Quadrat der Amplitude proportional ist; die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit, die Frequenz, charakterisiert die Farbe.

Außerdem ist noch die Art der Bewegung der Teilchen hinsichtlich der Fortpflanzungsrichtung von Bedeutung. Beim

natürlichen Licht, wie es z. B. von glühenden selbstleuchtenden Körpern ausgestrahlt wird, erfolgen die Schwingungen der Teilchen gleichmäßig nach allen Seiten. Denkt man sich senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung eine Ebene durch den Strahl gelegt und auf diese die Bewegung der Teilchen projiziert, so erhält man ein Bild, wie es in der Abb. 1*a* dargestellt ist; die Fortpflanzungsrichtung ist senkrecht zur Ebene der Zeichnung gedacht. Es ist keine Schwingungsrichtung bevorzugt; der Strahl verhält sich nach allen

Seiten vollständig gleichartig, die Endpunkte der Schwingungen liegen auf einem Kreise, dessen Radius gleich der Amplitude ist. Im natürlichen Licht ist allerdings die Bewegung der Teilchen komplizierter und die Projektion enthält außer den Geraden noch Kreise und Ellipsen; treten diese Schwingungsformen rein auf, so spricht man von zirkular und elliptisch polarisiertem Licht (Abb. 1b).

Beim zirkular polarisierten Licht kann die Änderung der Schwingungsrichtung nach rechts oder links erfolgen; man unterscheidet demnach rechts- und linkszirkulare Strahlen. Durch geometrische Addition eines rechtszirkularen und eines linkszirkularen Strahles ergibt sich ein Licht, das nur noch in einer einzigen Ebene schwingt (Abb. 1c). Ein solches Licht heißt geradlinig oder linear polarisiert, die Ebene, in der die Schwingungen erfolgen, ist die Schwingungsebene. Polarisierte Strahlen zeigen in ihrem optischen Verhalten beim Zusammentreffen mit Materie oft Abweichungen von dem des natürlichen Lichtes, und zwar in Abhängigkeit von der Lage der Schwingungsebene, z. B. bei der Reflexion.

## 2. Herstellung von linear polarisiertem Licht.

Polarisiertes Licht kann durch Reflexion, durch Brechung und durch Doppelbrechung erzeugt werden.

a) Reflexion. Alles reflektierte, also nicht von selbstleuchtenden Körpern kommende Licht, ist in diesem Sinne linear polarisiert, wenigstens teilweise, d. h. es ist eine bestimmte Schwingungsrichtung im reflektierten Licht bevorzugt. Das Strahlenbündel — ein einzelner Strahl läßt sich ja nicht isolieren — besteht aus polarisierten und unpolarisierten, natürlichen Strahlen. Das Verhältnis der Menge polarisierten zu der des unpolarisierten Lichtes hängt vom Einfallswinkel ab. Es gibt für jede Substanz einen bestimmten Einfallswinkel, bei dem die Polarisation eine vollständige ist oder doch ein Maximum erreicht; es ist der Winkel, bei dem der reflektierte Strahl auf dem gebrochenen senkrecht steht. Man nennt diesen Winkel den Polarisationswinkel. Eine einfache Betrachtung ergibt, daß die Tangente dieses Winkels gleich dem Brechungsquotienten der reflektierenden Substanz ist (BREWSTER'SCHES Gesetz). Die Ebene, die das Einfallslot und den polarisierten Strahl enthält, wird als Polarisationsebene bezeichnet; die Schwingungen erfolgen nach der Annahme FRESNEL'S senkrecht zu dieser Ebene, in Übereinstimmung mit der elektromagnetischen Lichttheorie, nach der die magnetischen Schwingungen in der Polarisationsebene liegen, die elektrischen (Lichtvektoren) senkrecht dazu.

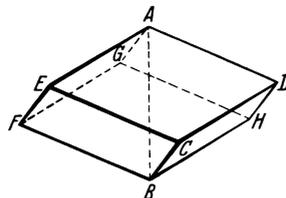


Abb. 2. Spaltungsrhomboeder des Doppelspates.  $AB$  optische bzw. kristallographische Achse.

b) Brechung. Fällt ein Lichtstrahl unter einem Winkel von etwa  $55^\circ$  auf eine Glasplatte, so ist, da  $55^\circ$  der Polarisationswinkel des Glases ist, der reflektierte Strahl vollständig polarisiert, aber auch der gebrochene Strahl ist zum Teil polarisiert. Es ist das eine Restwirkung, denn, wenn der Strahl bei der Reflexion und Brechung in zwei Teile zerlegt wird, von denen der eine vollständig polarisiert ist, dann fehlt in dem gebrochenen Strahl diese Schwingungsrichtung, und es muß in ihm die zu dieser senkrechte Richtung bevorzugt sein. Allerdings ist der polarisierte Anteil nur gering. Läßt man nun den gebrochenen Strahl wieder durch eine der ersten parallelen Platten treten, so wird die Polarisation vollständiger und durch eine ganze Reihe paralleler Glasplatten, einen sog. Glasplattensatz, läßt es sich erreichen, daß auch das gebrochene Licht vollständig polarisiert ist.

c) Doppelbrechung. Beide Verfahren zur Herstellung von polarisiertem Licht, Reflexion und Brechung, kommen aber für die hier zu behandelnden optischen Instrumente nicht in Betracht, da die Lichtausbeute zu gering ist. In diesem Falle macht man von der Eigenschaft der sog. doppeltbrechenden Krystalle Gebrauch, daß in ihnen jeder eintretende Lichtstrahl, falls er nicht parallel zur optischen Achse eintritt, in zwei Strahlen zerlegt wird, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Beseitigt man auf irgendeine Weise, etwa durch Ausblenden, einen der beiden Strahlen, so wird das austretende Licht einheitlich linear polarisiert. So behandelte Krystalle bezeichnet man als Polarisatoren.

Zu ihrer Herstellung wird der Kalkspat, und zwar fast ausschließlich isländischer Doppelspat benutzt, der in großen durchsichtigen Krystallen vorkommt. Er gehört dem hexagonalen System an und ist nach drei zueinander geneigten Ebenen vollkommen spaltbar.

Die Spaltstücke sind Rhomboeder (Abb. 2), die Flächen bilden teils stumpfe Winkel von  $105^{\circ} 5'$ , teils spitze Winkel von  $74^{\circ} 55'$  miteinander. Die Kanten sind also ungleichartig, je nachdem die zugehörigen Flächen sich mit stumpfem oder spitzem Winkel schneiden, man unterscheidet daher stumpfe und spitze Kanten. In den Ecken  $A$  und  $B$  stoßen je drei stumpfe Kanten zusammen, während alle anderen Ecken aus zwei spitzen und einer stumpfen Kante gebildet werden. Die Verbindungslinie  $AB$  wird als optische Achse bezeichnet, ebenso jede ihr parallele Gerade, da ja die Achse nicht eine bestimmte Linie, sondern eine Richtung im Krystall bezeichnet. Diese ist dadurch gegeben, daß sie mit jeder der drei stumpfen Kanten den gleichen Winkel bildet und daß der Winkel zwischen der Achse und einer der zu  $A$  oder  $B$  zusammenstoßenden Flächen, etwa der Fläche  $AECD$ , also der Winkel  $BAC$ , gleich  $45^{\circ} 53'$  ist. Die optische Achse fällt mit der krystallographischen Hauptachse zusammen. Jede durch die Hauptachse gelegte oder ihr parallele Ebene, die den einfallenden Strahl enthält, heißt ein Hauptschnitt des Krystalls. Bei normalem Einfall des Strahles, d. h. senkrecht zu den Rhomboederflächen, gehen die Hauptschnitte durch eine Kante und stehen auf der gegenüberliegenden Fläche senkrecht.

### 3. Optische Erscheinungen am Kalkspatrhomboeder.

Fällt ein paralleles Strahlenbündel senkrecht auf eine der Rhomboederflächen, so wird es beim Eintritt in den Krystall in zwei Strahlen zerlegt, von denen der eine ohne Ablenkung aus seiner Richtung den Krystall durchsetzt; er gehorcht dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetze und wird daher als ordentlicher Strahl bezeichnet, während der andere, trotz des senkrechten Einfallendes eine Ablenkung erfährt, er wird außerordentlicher Strahl genannt. Eine zweite Ablenkung, aber in entgegengesetzter Richtung, erfährt dieser beim Austritt aus dem Krystall, so daß man dort zwei parallele, aber getrennte Strahlen erhält. Der Abstand der beiden Strahlen voneinander ist durch die Länge des Krystalls bedingt.

Fällt der Strahl nicht senkrecht auf die Endfläche, sondern unter irgendeinem Winkel, so erleiden beide Strahlen eine Ablenkung, aber von verschiedenem Betrage. Der Brechungsexponent ist für den ordentlichen Strahl stets derselbe, für die Natriumlinie gleich 1,65, während der des außerordentlichen Strahles vom Einfallswinkel abhängt und Werte von 1,48—1,65 annehmen kann. Schleift man die stumpfe Ecke des Krystalls ab, senkrecht zur optischen Achse, und läßt auf diese Fläche einen Lichtstrahl senkrecht auffallen, so daß er in Richtung der Achse durch den Krystall geht, dann erreicht in diesem Falle der Brechungsexponent für den außerordentlichen Strahl seinen größten Wert; er wird gleich dem des ordentlichen Strahles, und es findet daher in dieser Richtung keine Zerlegung des eintretenden Strahles statt. In allen anderen Fällen sind die austretenden Strahlen räumlich getrennt und senkrecht zueinander polarisiert, und zwar der ordentliche im Hauptschnitt, der außerordentliche senkrecht dazu.

### 4. Polarisatoren.

Jede Vorrichtung, die es ermöglicht, polarisiertes Licht herzustellen, wird als Polarisator bezeichnet.

a) NICOLSches Prisma. NICOL hat ein Verfahren angegeben, nach dem man den einen Strahl durch Totalreflexion entfernen kann, so daß das austretende Licht einheitlich linear polarisiert ist. Ein natürlicher, durch Spaltung erhaltener, verlängerter Rhomboeder wird an den Endflächen so abgeschliffen, daß diese mit den Kanten statt des im natürlichen Spaltstück vorhandenen Winkels  $cae$  bzw.  $egc$  von  $71^{\circ}$  einen solchen von  $68^{\circ}$  bilden  $c'ae$  bzw.  $e'gc$  (Abb. 3). Alsdann wird das ganze Stück durch einen Schnitt, der senkrecht auf den neuen Endflächen (in der Abbildung punktiert angegeben) und senkrecht zu der diagonal verlaufenden Hauptebene steht, in zwei Teile zerlegt. Die Schnittflächen werden, ebenso wie die Endflächen, geschliffen und poliert, alsdann werden die beiden Hälften mit Canadabalsam in der ursprünglichen Form wieder aufeinander gekittet. Fällt nun ein Lichtstrahl parallel zu den Längskanten des Rhomboeders auf die neue Begrenzungsfläche, so wird er gebrochen und in zwei Strahlen zerlegt. Der Einfallswinkel ist durch das

Abschleifen der Endflächen nun so gewählt, daß der Brechungsindex für den außerordentlichen Strahl sehr klein ist, wie aus der Abb. 4, die den Hauptschnitt  $ac'e'g$  der Abb. 3 darstellt, hervorgeht. Er wird daher im Prisma nur wenig aus seiner Richtung abgelenkt, während der ordentliche Strahl, dessen Brechungsindex ja unabhängig vom Einfallswinkel gleich 1,65 ist, stärker gebrochen wird. Beim Auftreffen auf die diagonale Schnittfläche liegen die Verhältnisse nun so, daß der Brechungsindex für den Canadabalsam der Trennungsschicht fast derselbe ist wie der des Kalkspats für den außerordentlichen Strahl; dieser tritt also praktisch ungebrochen durch diese Schicht. Für den ordentlichen Strahl ist dagegen der Balsam das optisch dünnere Medium und der Einfallswinkel ist hier größer als der Grenzwinkel der totalen Reflexion. Dieser Strahl wird daher an der Grenzfläche total reflektiert und in den geschwärzten Seitenflächen absorbiert.

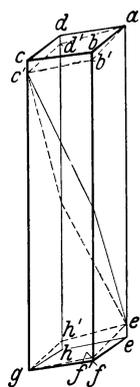


Abb. 3.  
NICOLSCHES PRISMA.  
 $abcd$  und  $efgh$  Spaltflächen.  $a'b'd'$  und  $e'f'g'h'$  angeschliffene Flächen.

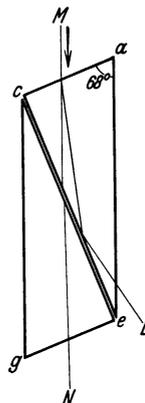
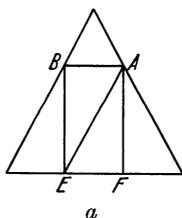


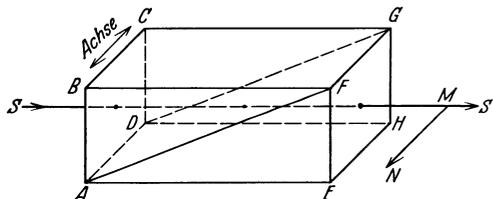
Abb. 4.  
NICOLSCHES PRISMA.  
Hauptschnitt  $a'c'e'g$  der Abb. 3.  $MN$  außerordentlicher,  $ML$  ordentlicher Strahl.

Ein so bearbeiteter Krystall heißt NICOLSCHES PRISMA, oder kurz Nicol.

b) Andere Formen von Kalkspatprismen. Ein Nachteil des NICOLSCHEN PRISMAS besteht darin, daß es wegen der zur Längsachse geeigneten Endflächen niemals für das ganze Gesichtsfeld ein in sich paralleles und vollständig linear polarisiertes Lichtbündel liefern kann. Die optische Achse liegt geneigt zur Längsachse. Vollkommener sind daher Prismenformen, die diesen Fehler vermeiden und zur Längsachse senkrechte Endflächen besitzen. Bei diesen liegt die optische Achse senkrecht zur Längsachse. Bei den Prismen nach GLAN-TOMPSON werden an einem Spaltstück die stumpfen Ecken senkrecht zur optischen Achse abgeschliffen, man erhält so Stücke mit dreieckigen Endflächen. Aus



a



b

Abb. 5. Prisma nach GLAN-TOMPSON.  
a) Angeschliffenes Spaltungsrhomboeder mit eingezeichnetem Prisma  $ABFE$ , optische Achse senkrecht zur Zeichenebene; b) Strahlengang im Prisma,  $SS'$  außerordentlicher Strahl,  $MN$  Schwingungsachse.

ihnen werden rechteckige Stücke in der aus Abb. 5 ersichtlichen Form ausgeschnitten. Diese werden durch einen schrägen Schnitt in zwei Teile zerlegt und zu einem Prisma zusammengesetzt. Bei der in der Abbildung angegebenen Führung des Schrägschnittes liegt die optische Achse senkrecht zur Ebene der Zeichnung, der Hauptschnitt parallel den Längskanten. Es kann der Schrägschnitt auch so gelegt werden, daß die optische Achse in der Ebene der Zeichnung liegt; der Hauptschnitt bleibt dann parallel der Längskante.

Die Herstellung derartiger Prismen ist mit großen Verlusten an Kalkspat verbunden, doch wird dieser durch die Vorteile in optischer Hinsicht sicher ausgeglichen. Um mit weniger Material auszukommen, hat man versucht, Prismen aus Kombinationen von Kalkspat und geeigneten Gläsern herzustellen, die aber den Nachteil haben, daß sich chromatische Fehler nicht völlig vermeiden lassen.

### 5. Polarisator und Analysator.

Die Untersuchung des etwa von einem Nicol als Polarisator gelieferten polarisierten Lichtes erfolgt am einfachsten durch ein zweites Nicol, das dann Analysator genannt wird. Ist dieses drehbar angeordnet, so wird bei einer bestimmten Stellung der beiden Prismen zueinander das Licht aus dem Polarisator ungeschwächt vom Analysator hindurch gelassen. Dreht man den Analysator, so wird das Gesichtsfeld allmählich dunkler, bis bei einer Drehung von  $90^\circ$  das Maximum der Dunkelheit erreicht ist; es wird alles Licht vom Analysator festgehalten. Beim weiteren Drehen hellt sich das Gesichtsfeld wieder auf, bis bei einer Drehung von  $180^\circ$  wieder maximale Helligkeit herrscht, usw.

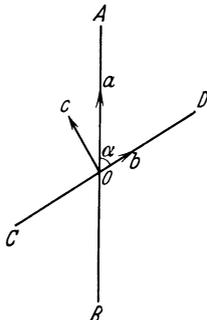


Abb. 6. Vorgang bei der Lichtschwächung im Analysator. Die Hauptschnitte des Polarisators  $AB-d$  des Analysators  $CB$  bilden miteinander den Winkel  $\alpha$ .  $Oa$  Intensität des polarisierten Strahles,  $Ob$  vom Analysator durchgelassene,  $Oc$  vom Analysator absorbierte Komponente.

Man erhält also periodische Änderungen der Intensität, die bei um je  $90^\circ$  verschiedenen Stellungen des Analysators ein Maximum bzw. Minimum erreichen. Sind die beiden Nicols so zueinander gestellt, daß ihre Hauptschnitte parallel gerichtet sind — man spricht dann von parallelen Nicols —, dann kann das im Polarisator senkrecht zum Hauptschnitt polarisierte Licht ungehindert durch den Analysator treten, da dieser bei der gegebenen Stellung nur für Licht gerade dieser Schwingungsrichtung durchlässig ist. Bilden die Hauptschnitte der Nicols einen Winkel miteinander, so wird das Licht geschwächt. Es sei in der Abb. 6  $AB$  die Schwingungsrichtung des im Polarisator polarisierten Lichtes,  $CD$  die Schwingungsrichtung, die vom Analysator durchgelassen wird, wenn er mit dem Polarisator den Winkel  $AOD = \alpha$  bildet.

Man kann sich das aus dem Polarisator mit der durch die Strecke  $Oa$  gegebenen Intensität  $I_0$  austretende Licht in zwei zueinander senkrechte Komponenten  $Oc$  und  $Ob$  zerlegt denken, dann geht nur

der  $CD$  parallele Anteil  $Ob$  durch den Analysator, die Intensität  $I'$  des durchgelassenen Lichtes ist

$$I' = I_0 \cdot \cos \alpha.$$

Da der Cosinus zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  mit steigendem Winkel von 1—0 fällt, nimmt die Intensität  $I'$  ab von  $I_0$  bis zur völligen Absorption, um dann bis  $180^\circ$  wieder anzusteigen auf den Wert  $I' = I_0$  usw. Die Stellung des Nicols, bei der vom Analysator kein Licht durchgelassen wird, wird als gekreuzte Stellung bezeichnet, man spricht dann von gekreuzten Nicols. Sie ist dadurch charakterisiert, daß die Hauptebenen der beiden Nicols einen rechten Winkel miteinander bilden. Mißt man die Drehung des Analysators in Kreisgraden und bezeichnet eine Parallelstellung als Anfangspunkt der Kreisteilung mit  $0^\circ$ , so sind mit dieser identisch die Stellungen bei  $180^\circ$  und  $360^\circ$  (der Ausgangsstellung), gekreuzt sind die Nicols bei  $90^\circ$  und  $270^\circ$ .

## II. Optisches Drehungsvermögen und seine Veränderlichkeit.

### 1. Ursachen des optischen Drehungsvermögens.

Bringt man bei gekreuzten Nicols zwischen Polarisator und Analysator eine dünne, planparallele Quarzplatte, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten ist, oder eine Zuckerlösung in einem geeigneten Gefäß mit planparallelen Wänden, so wird das Gesichtsfeld aufgehellt. Der Analysator muß um einen bestimmten

Winkel gedreht werden, damit wieder maximale Dunkelheit eintritt. Die Schwingungsebene des im Polarisator linear polarisierten Lichtes ist durch das Quarzplättchen bzw. durch die Zuckerlösung um eben diesen Betrag gedreht worden, man sagt daher, diese Substanzen besitzen ein optisches Drehungsvermögen, oder sie sind optisch aktiv. Muß der Analysator, um die Ausgangsstellung wieder zu erreichen, im Sinne des Uhrzeigers gedreht werden, so ist die Substanz rechtsdrehend, im anderen Falle linksdrehend.

Es läßt sich aus einer einzigen Messung allerdings nicht entscheiden, ob eine Substanz rechts- oder linksdrehend ist. Hat man z. B. für eine gegebene Schichtdicke eines Krystalls oder einer Lösung bzw. einer homogenen Flüssigkeit durch eine Rechtsdrehung des Analysators den Winkel  $\alpha$  gemessen, so entspricht diese Einstellung auch Rechtsdrehungen von  $n \cdot 180^\circ + \alpha$ , ferner Linksdrehungen von  $n \cdot 180^\circ - \alpha$ . Verringert man nun die Schichtdicke auf die Hälfte, so wird man bei einer Rechtsdrehung den Winkel  $\frac{\alpha}{2}$  oder  $n \cdot 90^\circ + \frac{\alpha}{2}$  finden, bei einer Linksdrehung den Winkel  $n \cdot 90^\circ - \frac{\alpha}{2}$  und kann so feststellen, ob Rechts- oder Linksdrehung vorliegt.

Zur Charakterisierung wird vor den Namen der Verbindung im Falle einer Rechtsdrehung ein kleines d (vom lateinischen dexter, rechts), bei Linksdrehung ein l (vom lateinischen laevus, links) gesetzt.

Es ist aber zu beachten, daß man bei aktiven organischen Verbindungen schon früh dazu übergegangen ist, mit den Buchstaben d und l nicht die tatsächliche beobachtete Drehungsrichtung zu bezeichnen, sondern die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Ausgangssubstanz. Man bezeichnet alle Substanzen, die sich entweder mittelbar oder unmittelbar von einer rechtsdrehenden Grundsubstanz ableiten lassen, ohne Rücksicht auf die beobachtete Drehungsrichtung mit dem Buchstaben d, solche, die auf eine linksdrehende Muttersubstanz zurückgehen, mit dem Buchstaben l. Will man die beobachtete Drehung angeben, so fügt man bei der Rechtsdrehung in Klammern ein (+) Zeichen, bei der Linksdrehung ein (—) Zeichen hinzu; z. B. wird die natürliche Fructose, die sich bei der Hydrolyse der rechtsdrehenden Saccharose bildet, als d (—) Fructose bezeichnet.

Neuerdings hat man auch dieses Nomenklaturprinzip verlassen. Man will mit den Buchstaben d und l ganz bestimmte Konfigurationen bezeichnen.

Nachdem es E. FISCHER gelungen ist, die Konfiguration der rechtsdrehenden d-Glucose aufzuklären, benutzt man diese als Bezugssubstanz. In der üblichen projizierenden Schreibweise hat die Glucose die nebenstehende Konfiguration.

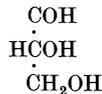
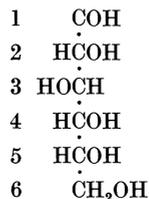
Indem man willkürlich die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 5, das der primären Alkoholgruppe benachbart ist, als die d-Konfiguration bezeichnet, kann man alle aktiven Verbindungen, deren aktives C-Atom konfiguratativ mit dem Kohlenstoffatom 5 der d-Glucose übereinstimmt, als d-Stoffe, alle anderen als l-Stoffe bezeichnen.

Da in dem einfachsten Zucker, dem d (+) Glycerinaldehyd (s. untenstehende Formel), dem aktiven Kohlenstoffatom dieselbe Konfiguration zukommt, wie dem Kohlenstoffatom 5 der d-Glucose, kann man auch diesen als Ausgangspunkt für das Konfigurationssystem der Monosen benutzen.

Bei Zuckern mit mehreren aktiven C-Atomen müssen zur vollständigen Bezeichnung die Konfigurationen an allen diesen Atomen bekannt sein, man wählt die Reihenfolge dieser Bezeichnungen dabei von unten nach oben, so daß die d (+) Glucose die Bezeichnung d-, d-, l-, d-, erhält. Die Drehung selbst wird in der oben angegebenen Weise durch ein (+) oder (—) Zeichen ausgedrückt. Diese Art der Bezeichnung hat sich allerdings bislang nur bei Zuckern einigermaßen einheitlich durchführen lassen, bei den meisten anderen Substanzen ist die Konfiguration noch nicht aufgeklärt<sup>1</sup>.

Die optische Aktivität ist an eine Asymmetrie im Aufbau der Krystalle, bzw. in der Anordnung der Atome im Molekül gebunden. Im ersteren Falle verschwindet die Aktivität bei der Zerstörung des Krystallgitters, also beim Verdampfen, Schmelzen oder Lösen der Substanz, wie z. B. beim Quarz,

<sup>1</sup> Vgl. hierzu H. LANDOLT: Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898, S. 1. — A. WOHL u. K. FREUDENBERG: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1923, 56, 309. — K. FREUDENBERG: Naturwiss. 1928, 16, 381.



geschmolzener Quarz ist inaktiv. Bleibt dagegen die Aktivität im Dampf, in der Schmelze oder in der Lösung erhalten, so muß eine unsymmetrische Anordnung der Atome im Molekül zugrunde liegen.

Zu dieser zweiten Gruppe gehören die zahllosen organischen Verbindungen, die ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, d. h. C-Atome, deren vier Valenzen von verschiedenen Atomen oder Atomgruppen besetzt sind. Auf Grund der Anschauung, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, lassen sich in diesem Falle zwei spiegelbildgleiche Isomere herstellen, von denen das eine nach rechts, das andere um den gleichen Betrag nach links dreht. Die optische Aktivität ist aber nicht auf Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen beschränkt, es können andere Zentralatome auftreten, wie Stickstoff oder Schwefel. Die Stickstoffverbindungen sind den Kohlenstoffverbindungen ganz analog gebaut, da dem Stickstoff in diesen Verbindungen  $[N(abcd)]x$  (quartären Ammoniumsalzen) die Koordinationszahl 4 zukommt, die Schwefelverbindungen sind die Derivate des sog. vierwertigen Schwefels, z. B.  $[S(abc)]x$ . Auch anorganische Verbindungen kommen in optisch aktiven Formen vor, so gewisse WERNERSche Komplexsalze mit der Koordinationszahl 6, bei denen die Liganden in einer bestimmten, molekulare Asymmetrie bedingenden Weise an die Ecken eines Oktaeders gebunden sind; als Beispiel seien die Triäthylendiamin-Kobaltisalze angeführt. Bei der Synthese aller dieser Verbindungen mit asymmetrischen Zentralatomen (C, N, S oder Metallatomen in WERNERSchen Komplexen) aus inaktivem Material werden die Verbindungen ohne Drehungsvermögen, d. h. inaktive Gemenge der d- und l-Formen oder Verbindungen derselben (sog. Racemkörper) gewonnen, die nach bestimmten Methoden in die optisch aktiven Komponenten gespalten werden können. Durch die erfolgreiche Spaltung einer derartigen Verbindung kann umgekehrt auf den asymmetrischen Bau des Moleküls geschlossen werden. Beim natürlichen Vorkommen aktiver Verbindungen liegt meist eine bestimmte Modifikation vor.

## 2. Spezifische und molekulare Drehung.

Als Maß für das Drehungsvermögen benutzt man die spezifische Drehung, zu deren Bestimmung man die beobachteten Drehungswerte bei Krystallen auf gleiche Schichtdicke, d. h. gleiche Zahl von Atomen bzw. Molekülen, bei homogenen Flüssigkeiten und Lösungen auf gleiche Mengen optisch aktiver Substanz reduziert. Bezeichnet man die beobachtete Drehung mit  $\alpha$ , setzt den Wert für die spezifische Drehung in eckige Klammern  $[\alpha]$ , dann gilt für Krystalle, unter der Voraussetzung, daß das Licht den Krystall in Richtung der optischen Achse durchsetzt

$$[\alpha]_l^\lambda = \frac{\alpha}{l}. \quad (1)$$

wo  $l$  die Schichtdicke in Millimetern angibt. Die Indices  $\lambda$  und  $t^0$  bezeichnen die Wellenlänge des zur Beobachtung benutzten Lichtes, bzw. die Temperatur der untersuchten Substanz während der Messung. Beide Werte müssen stets angegeben werden, weil das Drehungsvermögen von der Temperatur und der Wellenlänge abhängig ist.

Bei homogenen Flüssigkeiten gilt nach einem Vorschlage BIOTS als spezifische Drehung die Drehung einer 10 cm dicken Schicht, die im Kubikzentimeter 1 g aktive Substanz enthält, also

$$[\alpha]_p^\lambda = \frac{\alpha}{l \cdot d}. \quad (2)$$

wo  $l$  in Dezimetern gemessen wird, und  $d$  die Dichte der Flüssigkeit angibt, bezogen auf Wasser von  $4^0$ , d. h. die Anzahl Gramme je Kubikzentimeter.

Bei Lösungen wird in analoger Weise die spezifische Drehung angegeben für eine durchstrahlte Schicht von 1 dcm Länge und einem Gehalt von 1 g aktiver Substanz je Kubikzentimeter. Ist  $c$  die Konzentration einer Lösung, ausgedrückt in Gramm je 100-ccm-Lösung, dann ist

$$[\alpha]_p^\lambda = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}. \quad (3)$$

Für praktische Zwecke ist oft die Angabe von Gewichtsprozenten  $p$  erwünscht; da die Konzentration der Lösung sich aus dem Prozentgehalt und der Dichte  $d$  der Lösung, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ , berechnen läßt — es ist  $c = p \cdot d$  —, so ergibt sich für diesen Fall aus (3)

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}. \quad (4)$$

Als molekulare Drehung (Molekularrotation) bezeichnet man das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Drehung; dabei wird diese aber, um allzu große Zahlen zu vermeiden, auf eine Schichtdicke von 1 mm bezogen, d. h., es wird das Produkt durch 100 dividiert. Bezeichnet man die Molekularrotation einer Substanz vom Molekulargewicht  $M$  mit  $[M]$ , dann ist

$$[M]_t^\lambda = \frac{M \cdot [\alpha]_t^\lambda}{100}. \quad (5)$$

### 3. Einflüsse auf das spezifische Drehungsvermögen<sup>1</sup>.

a) Mutarotation. Es gibt eine Reihe von optisch aktiven Substanzen, deren Lösungen ein mit der Zeit veränderliches Drehungsvermögen zeigen; die Drehung der frisch bereiteten Lösungen nimmt allmählich zu oder ab und erreicht mit der Zeit einen konstanten Endwert. Die erste Beobachtung dieser Art wurde von DUBRUNFAUT<sup>2</sup> an Lösungen von Glucose gemacht; da hier die Drehung der frisch bereiteten Lösung ungefähr doppelt so groß ist, als die konstante Enddrehung, wurde die Erscheinung als Birotation bezeichnet. Spätere Beobachtungen an anderen Substanzen zeigten, daß das Verhältnis der Anfangs- zu den Enddrehungen nicht stets gleich 2 : 1 ist, sondern je nach der Substanz andere Zahlenwerte annehmen kann, daher wurde von WHEELER und TOLLENS<sup>3</sup> die Bezeichnung Multirotation vorgeschlagen, die später von LOWRY<sup>4</sup> in Mutarotation (veränderliche Drehung) umgeändert wurde.

Tabelle 1. Mutarotation einiger Zucker bei  $20^\circ$  nach E. PARKUS und B. TOLLENS<sup>5</sup>.

Art des Zuckers	c g in 100 ccm Lösung	Anfangs-drehung	Enddrehung	Differenz	Zeit
l-Arabinose, $\alpha$ . . . . .	9,73	+ 156,7 <sup>o</sup>	+ 104,6 <sup>o</sup>	52,1 <sup>o</sup>	1 $\frac{1}{2}$ Stdn.
l-Xylose, $\alpha$ . . . . .	11,07	+ 78,6 <sup>o</sup>	+ 19,2 <sup>o</sup>	59,4 <sup>o</sup>	2 $\frac{1}{2}$ „
d-Glucose, $\alpha$ . . . . .	9,097	+ 105,2 <sup>o</sup>	+ 52,5 <sup>o</sup>	52,7 <sup>o</sup>	6 „
d-Galaktose, $\alpha$ . . . . .	10,00	+ 117,4 <sup>o</sup>	+ 80,3 <sup>o</sup>	37,1 <sup>o</sup>	6 „
d-Fructose . . . . .	10,00	— 104,0 <sup>o</sup>	— 92,3 <sup>o</sup>	11,7 <sup>o</sup>	20—35 Min.
Lactose, $\alpha$ . . . . .	4,841	+ 87,3 <sup>o</sup>	+ 55,3 <sup>o</sup>	32,0 <sup>o</sup>	24 Stdn.
Maltose . . . . .	9,2	+ 118,8 <sup>o</sup>	+ 136,8 <sup>o</sup>	17,0 <sup>o</sup>	5—9 „

Die Geschwindigkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, hängt von der Temperatur und von der Anwesenheit anderer Stoffe ab; so wirken Säuren und Basen im allgemeinen beschleunigend, ebenso Salze. Eine Ausnahme macht das Natriumchlorid, das nach TREY<sup>6</sup> bei der Mutarotation des Glucoseanhydrids verzögernd wirkt; im gleichen Sinne wirken Methyl- und Äthylalkohol. Für die polarimetrische Analyse ist die Kenntnis der Stoffe, die Mutarotation zeigen,

<sup>1</sup> Siehe H. LEY: Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 905.

<sup>2</sup> DUBRUNFAUT: Compt. rend. Paris 1846, 23, 42; 1856, 42, 228. Zit. nach LANDOLT, S. 229.

<sup>3</sup> WHEELER u. TOLLENS: Liebigs Ann. 1889, 254, 312.

<sup>4</sup> LOWRY: Journ. Chem. Soc. London 1899, 75, 211; 1903, 83, 1314.

<sup>5</sup> E. PARKUS u. B. TOLLENS: Liebigs Ann. 1890, 257, 160.

<sup>6</sup> TREY: Zeitschr. physiol. Chem. 1897, 22, 429, 436.

von erheblicher Wichtigkeit, da die Messungen erst nach der Erreichung des Endzustandes ausgeführt werden können. In der Tabelle 1 sind die wichtigsten Zucker mit ihren Anfangs- und Enddrehungen, für die *D*-Linie, die Größe der Drehungsänderung und die Zeit, in der der Endzustand erreicht wurde, angegeben. Da zwischen der Herstellung der Lösung und der ersten Messung einige Minuten verstreichen, stellen die angegebenen Zahlen nicht die wirklichen Anfangsdrehungen dar, es wurde aber auf die Angabe der Minuten, nach denen die erste Messung erfolgte, verzichtet. Auf die Versuche einer chemischen Deutung der Mutation kann hier nicht näher eingegangen werden; es wird sich in den meisten Fällen um monomolekulare Reaktionen handeln, die zu einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Hydraten oder Modifikationen führen.

b) Einfluß der Konzentration. Bei sämtlichen Lösungen optisch aktiver Stoffe ist die spezifische Drehung von der Konzentration mehr oder weniger abhängig. Über die Richtung, in der die Änderung von  $[\alpha]$  mit zunehmender Konzentration erfolgt, lassen sich keine allgemeinen Angaben machen, es kommen alle denkbaren Fälle vor. So nimmt die spezifische Drehung bei alkoholischen Campherlösungen mit steigender Konzentration dauernd zu; bei wässrigen Lösungen von Weinsäure nimmt sie ab. Campher in Isovaleriansäure zeigt in der Kurve, die die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration darstellt, ein Maximum, bei der Äpfelsäure in Wasser zeigt sich sogar eine Änderung der Drehungsrichtung, Lösungen mit 36,7% Säure sind rechtsdrehend, verdünntere linksdrehend. Um einen Überblick über die Größe der Änderungen zu geben, seien einige Zahlen angeführt.

Die spezifische Drehung des Camphers in Benzol  $[\alpha]_{20}^D$  beträgt  $39,41^\circ$  bei einer Konzentration  $c = 5,01$ , dagegen  $47,66^\circ$  bei  $c = 50,00$ . Bei Lösungen von Weinsäure in Wasser ist  $[\alpha]_{20}^D = 14,855^\circ$  bei  $c = 2,02$ , dagegen  $7,828^\circ$  bei  $c = 60,04^1$ .

In selteneren Fällen, wie beim Nicotin, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und spezifischer Drehung, die sich durch eine Formel von der Form  $[\alpha] = A + B \cdot q$  darstellen läßt, wo  $A$  und  $B$  Konstanten sind, und  $q$  den Prozentgehalt an indifferentem Lösungsmittel darstellt. In den meisten Fällen muß jedoch eine dritte Konstante eingeführt werden, es ist dann  $[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2$ . Analoge Formeln ergeben sich, wenn man statt der Prozente Lösungsmittel  $q$  die Prozente gelöste Substanz  $p$  oder die Konzentrationen  $c$  gleich Gramm Substanz in 100 cem Lösung einführt; selbstverständlich ändert sich dabei der Zahlenwert der Konstanten.

Eine weitgehende Proportionalität zwischen Drehung und Konzentration, also Konstanz der spezifischen Drehung findet sich bei der Saccharose, sie bildet die Grundlage der Saccharimetrie. Für sehr exakte Messungen muß aber auch hier dem Konzentrationseinfluß Rechnung getragen werden, gemäß der Gleichung

$$[\alpha]_{20}^D = 66,473 + 0,00870 \cdot c - 0,000235 \cdot c^2, \quad (6)$$

die für Konzentrationen bis  $c = 65$  gültig ist. Der genaue Wert der Konzentration wird aus den Gleichungen (3) und (6) bestimmt. Man setzt den nach der Formel (3) berechneten Näherungswert von  $c$  in die Gleichung (6) ein und errechnet den genauen Wert für  $[\alpha]$ . Mit diesem findet man dann aus der Gleichung (3) den genauen Wert für  $c$ . Die Rechnung läßt sich auch direkt durchführen nach der Gleichung

$$c = 1,5043 \frac{\alpha}{l} - 0,000295 q \left( \frac{\alpha}{l} \right)^2 + 0,00001201 \left( \frac{\alpha}{l} \right)^3. \quad (7)$$

Angaben über die spezifische Drehung haben daher nur dann einen Wert, wenn die Konzentrationen der untersuchten Lösungen und möglichst auch die Dichten hinzugefügt werden.

c) Für den Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen sollen nur einige Beispiele (Tabelle 2) gebracht werden, die einer zusammen-

<sup>1</sup> A. GUMPRICH: Physikal. Zeitschr. 1923, 24, 434.

fassenden Arbeit von WALDEN<sup>1</sup> entnommen sind. Angegeben sind die spezifischen Drehungen für die *D*-Linie bei vergleichbaren Konzentrationen und Temperaturen.

Tabelle 2. Einfluß des Lösungsmittels auf die spezifische Drehung.

Substanz	Benzol	Äthyl- acetat	Aceton	Methyl- alkohol	Chloro- form
Weinsäuredimethylester . .	+ 1,7 <sup>0</sup>	+ 2,6 <sup>0</sup>	+ 5,8 <sup>0</sup>	+ 6,7 <sup>0</sup>	− 6,2 <sup>0</sup>
Äpfelsäuredimethylester . .	− 3,7 <sup>0</sup>	− 8,1 <sup>0</sup>	− 11,25 <sup>0</sup>	− 8,8 <sup>0</sup>	+ 1,5 <sup>0</sup>
Weinsäurediäthylester . . .	+ 12,1 <sup>0</sup>	+ 13,2 <sup>0</sup>	+ 13,4 <sup>0</sup>	+ 13,8 <sup>0</sup>	+ 1,08 <sup>0</sup>
Äpfelsäurediäthylester . . .	− 9,98 <sup>0</sup>	− 11,98 <sup>0</sup>	− 13,2 <sup>0</sup>	− 10,7 <sup>0</sup>	− 5,39 <sup>0</sup>

Es ist zu ersehen, daß z. B. beim Weinsäurediäthylester der Einfluß der Lösungsmittel, mit Ausnahme des Chloroforms, ziemlich gering ist, während in den anderen Fällen die Unterschiede viel größer sind und sogar Änderung des Vorzeichens eintreten kann. Die Ursache dieser Variabilität der spezifischen Drehung kann eine rein chemische sein, wie Verschiedenheit in Assoziationsgrad oder Solvatation; sie kann aber auch von mehr physikalischen Faktoren herrühren, wie von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Dipolen der Lösungsmittel und denen der aktiven Substanz. In den meisten Fällen werden sich chemische und physikalische Einflüsse überlagern, so daß eine Zuordnung kaum durchzuführen ist. Auch Lösungsmittelgemische bewirken Änderungen der spezifischen Drehung, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches, worauf bei Messungen mit wasserhaltigem Alkohol Rücksicht zu nehmen ist.

d) Einfluß inaktiver Stoffe. Neutralsalze der Alkalien und Erdalkalien üben nur einen geringen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus. Wichtig sind die Untersuchungen von FARNSTEINER<sup>2</sup> über den Einfluß der Chloride der genannten Metalle auf die spezifische Drehung der Saccharose. Diese wird mit zunehmendem Salzgehalt erniedrigt, ebenso verhält sich Borax. Chlorcalcium verursacht bei einer bestimmten Konzentration ein Minimum der Drehung, bei weiterem Zusatz steigt der Drehungswert wieder an.

Wesentlich größere Einflüsse zeigen sich bei einer Reihe von Verbindungen, die mit den aktiven Stoffen Komplexe von wesentlich stärkerem Drehungsvermögen bilden können, als es den einfachen Substanzen zukommt. Bekannt ist die Wirkung der Borsäure auf Lösungen von Weinsäure, die schon von BIOT<sup>3</sup> beobachtet wurde; sie beruht auf der Bildung komplexer Borweinsäure. Ähnlich starke Einflüsse zeigen sich beim Zusatz von molybdänsauren, wolframsauren und uransauren Salzen.

e) Einfluß der Temperatur. Nach WALDEN<sup>4</sup> ist der Temperaturkoeffizient der spezifischen Drehung je nach dem Typus der aktiven Substanz veränderlich, er kann positiv oder negativ sein; für eine und dieselbe Substanz ändert er sich häufig je nach dem Temperaturgebiet. Es gibt Lösungen aktiver Stoffe, bei denen mit steigender Erwärmung die positive oder negative Drehung abnimmt und nach dem Durchschreiten eines Temperaturpunktes, bei dem die Lösung inaktiv ist, Umkehrung des Vorzeichens eintritt. Beispiele sind wässrige Lösungen von Weinsäure, Äpfelsäure und Invertzucker.

<sup>1</sup> WALDEN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 388.

<sup>2</sup> FARNSTEINER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1890, **23**, 3570.

<sup>3</sup> BIOT: Ann. Chim. Phys. (3) 1844, **11**, 82; 1850, **29**, 341, 430; 1860, **59**, 229. Zit. nach LANDOLT, S. 218.

<sup>4</sup> WALDEN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 363.

Allgemein läßt sich die Temperaturabhängigkeit durch eine Formel von der Form

$$[\alpha]_t = a + bt + ct^2 \quad (8)$$

darstellen. In vielen Fällen kann das dritte Glied vernachlässigt werden und es genügt eine Formel mit zwei Konstanten. Das ist bei Saccharoselösungen der Fall, bei denen der Temperatureinfluß nicht sehr groß ist, für 1° Temperaturerhöhung wird die spezifische Drehung um etwa 0,04% erniedrigt.

Nach SCHÖNRÖCK<sup>1</sup> gilt in der Nähe  $t = 20^\circ$  für die gelbe Na-Linie die Beziehung:

$$[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D \cdot [1 - 0,000184(t - 20)]. \quad (9)$$

#### 4. Rotationsdispersion.

Das Drehungsvermögen wird im allgemeinen bei farblosen Stoffen mit abnehmender Wellenlänge, also beim Übergang von Rot nach Violett, stärker; man bezeichnet diese Erscheinung als normale Rotationsdispersion. Die graphische Darstellung mit der Wellenlänge als Abscisse und der spezifischen Drehung als Ordinate gibt kontinuierlich ansteigende Kurven. Als Maß für die Dispersion wird eine Reihe von empirischen Beziehungen benutzt, von denen die wichtigsten angegeben seien. Als spezifische oder totale Rotationsdispersion wird die Differenz der spezifischen Drehungen für zwei Wellenlängen bezeichnet, also

$$[\alpha]_{\lambda_2} - [\alpha]_{\lambda_1}; (\lambda_2 < \lambda_1).$$

Die Differenz der spezifischen Drehungen für zwei Wellenlängen, dividiert durch die spezifische Drehung für eine zwischen diesen beiden gelegene Wellenlänge

$$([\alpha]_{\lambda_2} - [\alpha]_{\lambda_1})/[\alpha]_{\lambda'}; (\lambda_2 < \lambda' < \lambda_1)$$

wird relative Rotationsdispersion genannt, der Quotient aus den spezifischen Drehungen für zwei Wellenlängen

$$[\alpha]_{\lambda_2}/[\alpha]_{\lambda_1}; (\lambda_2 < \lambda_1)$$

ist der Dispersionskoeffizient. Über die Beziehungen zwischen den so definierten Größen und der Konstitution der optisch aktiven Verbindungen, sowie über ihre Temperaturabhängigkeit, sind von WALDEN<sup>2</sup> umfangreiche Untersuchungen angestellt worden.

Zur exakten Formulierung der Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Wellenlänge war von BIOT<sup>3</sup> eine Formel mit einer einzigen Konstanten  $[\alpha] = B/\lambda^2$  angegeben worden, die aber bald, weil sie die Beobachtungen bei weitem nicht ausreichend wiedergibt, durch Formeln mit mehreren Konstanten,  $[\alpha] = A + B/\lambda^2$  (STEFAN<sup>4</sup>) oder  $[\alpha] = A/\lambda^2 + B/\lambda^4$  (BOLTZMANN<sup>5</sup>) ersetzt wurden, wo den Konstanten lediglich die Funktion von empirischen Größen ohne irgendeine physikalische Bedeutung zukommt. Eine theoretisch begründete Formel, analog der Dispersionsformel, wurde von DRUDE<sup>6</sup> aufgestellt,

$$[\alpha] = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}, \quad (10)$$

wo  $\lambda_1$  die Wellenlänge des Maximums eines Absorptionsbandes ist, das aus Refraktionsdaten errechnet werden kann. Da meist mehrere Absorptionsbanden vorhanden sind, muß die Formel für jedes Band um ein weiteres Glied von derselben Form erweitert werden, so daß sich die allgemeine Formel

$$[\alpha] = \sum \frac{A_n}{\lambda^2 - \lambda_n^2} \quad (11)$$

<sup>1</sup> SCHÖNRÖCK: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1903, **53**, 650.

<sup>2</sup> WALDEN: Zeitschr. physikal. Chem. 1906, **55**, 1.

<sup>3</sup> BIOT: Ann. Chim. Phys. (2) 1819, **10**, 63.

<sup>4</sup> STEFAN: Wien. Ber. 1864, **50**, II, 88.

<sup>5</sup> BOLTZMANN: Poggendorfs Ann. 1874, Jubelband, 128.

<sup>6</sup> Siehe P. DRUDE: Lehrbuch der Optik, 3. Aufl. 1912.

ergibt. Die Formeln werden um so komplizierter, je größer das Wellenlängengebiet ist, das exakt wiedergegeben werden soll. So benutzten BRADSHAW und LIVENS<sup>1</sup> für die Darstellung der Dispersion des Quarzes unter der Annahme von drei Absorptionsbanden eine Formel mit drei verschiedenen  $\lambda_n^2$ -Werten, von denen eine einem Absorptionsband im Infrarot, die beiden anderen ultravioletten Banden entsprechen. Außerdem führen sie noch drei weitere Glieder mit  $(\lambda^2 - \lambda_n^2)^2$  ein und erhalten mit dieser Formel, die neun Konstanten enthält, eine einwandfreie Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und der Rechnung für das ganze Gebiet vom Infrarot ( $\lambda = 2,5 \mu$ ) bis zum äußersten Ultraviolett ( $\lambda = 0,185 \mu$ ). Für das sichtbare Gebiet genügt allerdings die oben angegebene Formel von BOLTZMANN vollständig.

Einfache und komplexe Rotationsdispersion unterscheiden LOWRY und DICKSON<sup>2</sup>, je nachdem zur Darstellung der Versuchsergebnisse eine eingliedrige DRUDESche Formel ausreicht oder eine mehrgliedrige erforderlich ist; meist genügt eine solche mit zwei Gliedern. Die einfache Rotationsdispersion ist dadurch gekennzeichnet, daß die graphische Darstellung mit  $1/[\alpha]$  und  $\lambda^2$  als Variablen eine Gerade ergibt, deren Schnittpunkt mit der Wellenlängenchse den Wert für die Konstante  $\lambda_1^2$  darstellt. Diese wird als Dispersions-, die im Zähler auftretende Konstante als Rotationskonstante bezeichnet.

Erhält man keine Gerade, so müssen mehrgliedrige Formeln, wie etwa

$$[\alpha] = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (12)$$

verwendet werden. Sind die Vorzeichen der Rotationskonstanten  $A_n$  gleich, und sind die Dispersionskonstanten  $\lambda_n^2$  wesentlich kleiner als die beobachteten  $\lambda$ -Werte, dann gibt die übliche graphische Darstellung der Rotationsdispersion —  $[\alpha]$  in Abhängigkeit von  $\lambda$  — wieder eine mit abnehmendem  $\lambda$  ansteigende Kurve, die sich in ihrem Verlauf nicht von der normalen Dispersion unterscheidet. Sind aber die Vorzeichen der Rotationskonstanten verschieden, und enthält das Glied mit den größeren Rotationskonstanten die kleinere Dispersionskonstante, dann ergibt die graphische Darstellung Kurven mit einem Wendepunkt und einem Maximum, außerdem ändert  $[\alpha]$  sein Vorzeichen.

Derartige Dispersionskurven sind schon frühzeitig bei vielen Substanzen beobachtet worden. Das Verhalten wurde als anomale Rotationsdispersion bezeichnet. Als Beispiel seien Weinsäure und Äpfelsäure genannt. Die Größe der Anomalie ist individuell verschieden. Die Kurve kann ein flaches Maximum aufweisen, oder es kann der Wert für  $[\alpha]$  über ein ganzes Wellenlängengebiet konstant bleiben, in extremen Fällen kann nach dem Durchlaufen des Maximums der Abfall so stark sein, daß eine Umkehrung des Vorzeichens erfolgt, wie es häufig bei absorbierenden Verbindungen der Fall ist. Ein anomaler Drehungsverlauf läßt sich künstlich hervorrufen, wenn man zwei Substanzen (von entgegengesetztem Drehungsvermögen und verschiedener Rotationsdispersion mischt Biotischer Typus der extramolekularen Dispersionsanomalie). Derselbe Effekt kann bei einer einheitlichen Substanz dadurch bedingt sein, daß diese zwei Asymmetriezentren enthält, die ebenfalls verschiedene Drehungsrichtung und verschiedene Rotationsdispersion besitzen. Faßt man die Gesamtdrehung als Summe der den beiden Zentren entsprechenden Einzeldrehungen auf (optische Superposition), so ist die Analogie mit dem vorhergehenden Fall durchaus verständlich (TSCHUGAEFFScher Typus der intramolekularen Dispersionsanomalie).

Cotton-Effekt. Bei der Untersuchung der Rotationsdispersion von Substanzen, die in dem zu messenden Gebiet eine Selektivabsorption besitzen, zeigt sich oft eine besondere Art der Anomalie. Sie äußert sich dadurch, daß an der langwelligen Seite des Absorptionsbandes, noch ehe die Absorption merkbare Beträge erreicht, die Dispersionskurve durch ein deutliches Maximum geht, dann, häufig unter Umkehrung des Vorzeichens ein Minimum erreicht und im Absorptionsgebiet selbst wieder stark ansteigt. Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden von COTTON<sup>3</sup> an alkalischen Lösungen von Tartraten des Kupfers und des Chroms gemacht. Nach ihm wird die Erscheinung, die er mit dem Zirkulardichroismus — dem verschiedenen Absorptionsvermögen für rechts- und für linkszirkuläres Licht — in Zusammenhang brachte, als COTTON-Effekt bezeichnet. Diese Anomalie der Rotationsdispersion, die der Anomalie bei der Brechungsdispersion parallel geht, ist nach der DRUDESchen Dispersionstheorie zu erwarten, denn in der eingliedrigen Formel  $[\alpha] = \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$  steigt der Wert für die spezifische Drehung stark an, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  sich dem  $\lambda_1$ -Wert der Eigenschwingung nähert.

<sup>1</sup> BRADSHAW u. LIVENS: Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 1929, 122, 245.

<sup>2</sup> LOWRY u. DICKSON: Journ. Chem. Soc. London 1913, 103, 1068.

<sup>3</sup> COTTON: Ann. Chim. Phys. (7) 1896, 8, 347.

In der Abb. 7 sind als Beispiel für anomale Rotationsdispersion die von WERNER aufgenommenen Dispersionskurven zweier Bromide des Dinitro-äthylendiaminpropylendiamin-Kobalts wiedergegeben. Die Kurven, die einen ausgesprochenen COTTON-Effekt zeigen, entsprechen Salzen mit einem aktiven Co-Atom als Zentralatom, das in diesem Gebiet ein Absorptionsband besitzt. Ein COTTON-Effekt tritt stets dann auf, wenn der die Absorption bedingende Chromophor das aktive Atom enthält<sup>1</sup>.

Da auch bei farblosen Verbindungen die Gruppe mit dem aktiven Atom im Ultraviolett ein ihrer Eigenschwingung entsprechendes Absorptionsband besitzt, in dessen Nähe ein COTTON-Effekt auftritt, ist dieser streng genommen nicht als Anomalie zu bezeichnen. Er wird sich im Absorptionsgebiet stets finden, nur in einem ausreichenden Abstände von diesem zeigen die Dispersionskurven ein der einfachen DRUDESCHEN Formel entsprechendes normales Verhalten<sup>2</sup>.

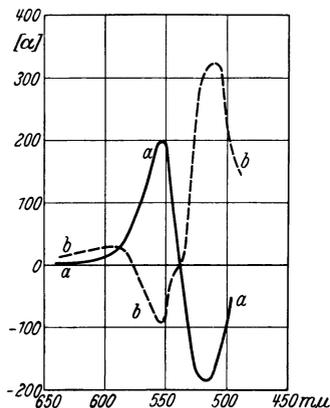


Abb. 7.  
Rotationsdispersionskurven  
des  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}^{\text{en}}\text{pn}] \text{ Br.}$   
en = Äthylendiamin,  
pn = Propylendiamin  
(optisch aktiv).  
a ——— d — Co, raz. pn,  
b - - - - l — Co, l — pn.

### III. Polarisationsapparate.

Die Bestimmung der Größe des Drehungsvermögens kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Man geht bei beiden von der Auslöschungsstellung aus, bei der Polarisator und Analysator gekreuzt sind, und mißt entweder den Winkel, um den man den Analysator nach dem Einbringen der aktiven Substanz drehen muß, damit das Gesichtsfeld wieder maximale Dunkelheit zeigt, oder man kompensiert bei feststehendem Analysator die Drehung durch Einschalten einer zweiten aktiven Substanz mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Apparate für die Bestimmung nach dem ersten Verfahren werden als Kreispolariometer bezeichnet. Sie sind dadurch charakterisiert, daß der Analysator drehbar um eine Längsachse angeordnet und mit einer

Vorrichtung zur Ablesung des Drehungswinkels fest verbunden ist. Die Messung des Winkels erfolgt mittels in Kreisgrade eingeteilter Kreisscheibe und Nonius. Die Polariometer müssen wegen der Rotationsdispersion mit monochromatischem Licht beleuchtet werden.

Das zweite Verfahren findet bei den Saccharimetern Anwendung, wie sie in der Technik zur Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen benutzt werden. Hier wird die Rechtsdrehung der Saccharose durch die Linksdrehung einer Quarzplatte von kontinuierlich veränderlicher Dicke aufgehoben, die aus zwei Quarzkeilen besteht (S. 383). Da Quarz und Saccharose annähernd gleiche Rotationsdispersion haben, kann die Beleuchtung mit weißem Licht erfolgen. Diese Möglichkeit hat überhaupt zur Konstruktion der Saccharimeter geführt, die mit Rücksicht auf rein technische Bedürfnisse entstanden sind. In der Zuckerindustrie gelangen häufig Rohsäfte und Lösungen zur Untersuchung, die infolge ihres Gehaltes an Verunreinigungen stark dunkel gefärbt sind. Es läßt sich in solchen Fällen mit monochromatischem Licht keine ausreichende Helligkeit des Gesichtsfeldes erreichen, da nur ein Teil der Gesamtintensität der Lichtquelle für die Beobachtung zur Verfügung steht; ferner tritt in den meisten Fällen noch eine weitere Schwächung durch die benutzten Lichtfilter ein. Bei weißen Lichtquellen dagegen wird die vorhandene Intensität viel besser ausgenutzt, so daß bei Anwendung sehr starker Lampen, wie z. B. der Wolframpunktlampen auch an sehr dunklen Lösungen Messungen mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden können.

<sup>1</sup> Vgl. hierzu I. LIFSCHITZ: Zeitschr. physikal. Chem. 1925, **114**, 485.

<sup>2</sup> Über die neueren Vorstellungen von den Beziehungen zwischen Absorption und Polarisation siehe z. B. W. KUHN: Naturwiss. 1931, **19**, 854. — W. KUHN: Ber. 1933, **66**, 166.

## A. Kreispolarimeter.

### 1. Allgemeiner Aufbau und Strahlengang.

Die wichtigsten Teile der Kreispolarimeter sind der Polarisator, der Analysator und die mit diesem fest verbundene Meßvorrichtung, die aus einer in Winkelgrade eingeteilten Kreisscheibe mit Nonius besteht. Zwischen Polarisator und Analysator befindet sich eine Auflegevorrichtung für die Polari-  
meterröhren mit der zu untersuchenden Substanz. Alle Teile können, wie es bei einfacheren Apparaten der Fall ist, fest miteinander verbunden sein, oder der Polarisator und der Analysator mit der Meßvorrichtung sind jeder für sich aufmontiert, so daß zwischen beiden Gefäße beliebiger Art oder Thermostaten untergebracht werden können. Bei der Meßvorrichtung sind entweder die Nonien mit dem Analysator drehbar, während die Kreisscheibe feststeht, oder



Abb. 8. Anordnung der optischen Teile eines Polarimeters.

*L* Lichtquelle, *K* Kondensator, *N*<sub>1</sub> Polarisator, *B*<sub>1</sub> Polarisatorblende, *R* Rohr mit aktiver Substanz, *B*<sub>2</sub> Analysatorblende, *N*<sub>2</sub> Analysator, *O*<sub>1</sub> Objektiv und *O*<sub>2</sub> Okular der Beobachtungseinrichtung, *B*<sub>3</sub> Gesichtsfeldblende, *A* Okulardeckel.

es bewegt sich bei feststehenden Nonien die ganze Kreisscheibe mit dem Analysator. In diesem Falle läßt sich eine größere Ablesegenauigkeit erreichen; diese Anordnung findet daher bei allen besseren Apparaten Anwendung.

Die Anordnung der optischen Teile mit den zugehörigen Blenden ist aus der Abb. 8 zu ersehen. Die von der Lichtquelle *L* gelieferten Strahlen durchsetzen nacheinander den Kondensator *K*, den Polarisator *N*<sub>1</sub>, den Analysator *N*<sub>2</sub> und die Beobachtungseinrichtung mit dem Objektiv *O*<sub>1</sub> und dem Okular *O*<sub>2</sub>. Nahe an den beiden Prismen *N*<sub>1</sub> und *N*<sub>2</sub> befinden sich die Polarisatorblende *B*<sub>1</sub> und die Analysatorblende *B*<sub>2</sub>, durch die alle durch den Apparat gehenden Strahlenbündel begrenzt sind. Das Beobachtungsfenster enthält zwischen Okular und Objektiv die Gesichtsfeldblende *B*<sub>3</sub>, es ist durch den Okulardeckel *A* abgeschlossen.

Die Brennweite des Kondensators wird meist gleich der halben Entfernung zwischen Kondensator und Analysatorblende gewählt, so daß ein Bild der Lichtquelle in natürlicher Größe in der Ebene der Analysatorblende erscheint, wenn der Abstand der Lichtquelle vom Kondensator ebenso groß ist. Zweckmäßig wird die Lichtquelle bis auf ein kleines Stück, das etwas größer ist als die Öffnung des Analysators, abgeblendet (s. S. 377). Zur Beleuchtung dient also lediglich ein Ausschnitt der leuchtenden Fläche, der gleich der Blendenöffnung *B*<sub>2</sub> ist. Es erhalten nun alle Punkte innerhalb der leuchtenden Fläche *B*<sub>1</sub> ihr Licht von Strahlenkegeln, deren Basis die Öffnung der Analysatorblende ist, d. h. sie erhalten ihr Licht von derselben Stelle der Lichtquelle, daher ist die Helligkeit in *B*<sub>1</sub> unabhängig von den Schwankungen innerhalb der Lichtquelle. Die Polarisatorblende *B*<sub>1</sub> wird vom Fernrohrobjektiv *O*<sub>1</sub> in der Gesichtsfeldblende *B*<sub>3</sub> abgebildet, die etwas größer sein muß als das Bild, damit keine Ausblendung stattfindet; das Okular *O*<sub>2</sub> wird auf die Gesichtsfeldblende und damit auf das Bild der Polarisatorblende scharf eingestellt. Durch das ganze Beobachtungssystem entsteht kurz vor dem Okular außerhalb des Okulardeckels ein weiteres Bild der Lichtquelle, in dessen Ebene die Augenpupille gebracht werden muß. Die Blenden sind kreisrund. Die Helligkeit des Gesichtsfeldes steigt mit zunehmender Öffnung der Analysatorblende, diese wird daher stets möglichst groß gewählt. Durch die Öffnung der Polarisatorblende ist die Größe des Gesichtsfeldes gegeben, sie ist nur durch die Dimensionen des Polarisators begrenzt, wenn Beobachtungsröhren von beliebiger nutzbarer Öffnung verwendet werden können. Die Öffnung der Röhren muß stets etwas größer sein als die Öffnung der Polarisatorblende, sonst wirken die Verschlusskappen der Röhren selbst als Blende. Müssen, wie etwa bei der Mikropolarisation, Röhren von geringer lichter Weite benutzt werden, so muß der Durchmesser der Polarisatorblende dem Röhrendurchmesser angepaßt werden.

## 2. Bedeutung und Entstehung des Halbschattens.

Die Einstellung auf maximale Dunkelheit oder Helligkeit ist mit einer ziemlich großen Unsicherheit behaftet, weil das Auge innerhalb eines bestimmten Intervalles keine Änderungen in der Intensität mehr festzustellen vermag. Wesentlich schärfer läßt sich eine Einstellung fassen, bei der zwei in einer scharfen Kante aneinanderstoßende, gleichgroße Flächen die gleiche Helligkeit besitzen. Von dieser größeren Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsunterschiede wird daher bei allen neueren Apparaten Gebrauch gemacht, indem das Gesichtsfeld in zwei — oder mehrere — Teile zerlegt wird, die auf gleiche Helligkeit bzw. Dunkelheit eingestellt werden müssen. Erreicht wird das dadurch, daß man das einheitlich polarisierte Licht aus dem Polarisator in irgendeiner Weise in zwei Lichtbündel zerlegt, deren Schwingungsebenen einen kleinen Winkel miteinander bilden.

Es sei (Abb. 9)  $MN$  parallel dem Hauptschnitt des Analysators, also der Schwingungsrichtung, die von ihm durchgelassen wird,  $OA$  und  $OB$  seien die Schwingungsrichtungen

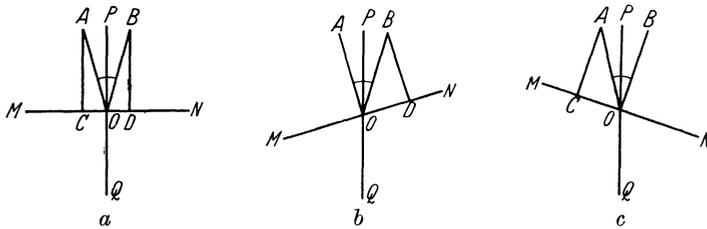


Abb. 9. Halbschattenwirkung, schematisch.

$\angle AOB$  Halbschattenwinkel,  $MN$  Hauptschnitt des Analysators,  $PQ$  Halbierungslinie des Halbschattenwinkels,  $OC$  bzw.  $OD$  vom Analysator durchgelassene Komponenten der polarisierten Strahlen  $OA$  bzw.  $OB$ .  $a$  Halbschattenstellung;  $b$  linke,  $c$  rechte Gesichtshälfte verdunkelt.

der beiden polarisierten Lichtbündel, deren Schwingungsebenen den Winkel  $AOB = \alpha$  miteinander bilden mögen, die Länge der Strecken  $OA$  und  $OB$  sei ein Maß für die Amplitude der Schwingung und damit für die Intensität. Ist  $OA$  gleich  $OB$  und die Winkelhalbierende  $OP$  senkrecht auf  $MN$ , dann werden vom Analysator die Komponenten  $OC$  gleich  $OD$  durchgelassen, das Gesichtsfeld ist gleichmäßig schwach erleuchtet. Dreht man den Analysator um den Winkel  $\frac{\alpha}{2}$ , daß  $OA$  senkrecht  $MN$  wird, dann wird die Komponente  $CO$  gleich

Null, die linke Hälfte des Gesichtsfeldes ist ganz dunkel, während die rechte heller geworden ist. Dreht man in der umgekehrten Richtung, bis  $BO$  senkrecht  $MN$  ist, so wird die rechte Hälfte beschattet. Gleicher Schatten in beiden Photometerhälften ist also vorhanden, wenn die Hauptebene des Analysators senkrecht zur Winkelhalbierenden steht. Eine Drehung des Analysators um  $180^\circ$  bringt seine Hauptebene in eine zur ursprünglichen parallele Richtung, so daß diese Stellung der Ausgangsstellung entspricht. Auch bei einer Drehung des Analysators um  $90^\circ$  läßt sich eine Einstellung erreichen, bei der beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmäßig erleuchtet sind. Bei einer Änderung der Stellung um den Winkel  $\frac{\alpha}{2}$  besitzt dann je nach der Drehungsrichtung die rechte bzw. die linke Hälfte die

maximale Helligkeit. Die Gleichheitsstellung in der Nähe der maximalen Helligkeit eignet sich nicht als Nullstellung, da die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges mit steigender Intensität nachläßt. Die Einstellung muß stets auf gleichen Schatten in den beiden Photometerfeldern erfolgen, sie wird als Halbschattenstellung bezeichnet und der Winkel, den die Schwingungsebenen miteinander bilden, als Halbschattenwinkel. Er läßt sich in einfacher Weise dadurch messen, daß man erst auf maximale Dunkelheit einer Photometerhälfte einstellt, dann den Analysator dreht, bis die andere Hälfte verdunkelt ist und den zwischen beiden Stellungen liegenden Winkel feststellt. Da mit abnehmendem Halbschattenwinkel die vom Analysator durchgelassenen Intensitäten immer geringer werden, sollte man wegen der dabei zunehmenden Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsunterschiede annehmen, daß mit abnehmendem Winkel auch die Genauigkeit der Ablesung immer größer würde. Das ist aber nur bis zu einer gewissen Grenze der Fall, denn unterhalb einer bestimmten Beleuchtungsstärke nimmt die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges wieder ab; es gibt für jede Intensität einen ganzen bestimmten Halbschattenwinkel,

bei dem die Ablesung am genauesten wird. Je größer die Intensität der Lichtquelle ist, desto kleiner kann der Halbschattenwinkel genommen werden. Es ist im vorhergehenden angenommen worden, daß die Intensität der beiden den Halbschatten bildenden Lichtbündel beim Auftreffen auf den Analysator die gleiche ist, so daß Gleichheit des Gesichtsfeldes auftritt, wenn die Winkelhalbierende des Halbschattenwinkels senkrecht zur Hauptebene des Analysators steht. Da aber bei manchen Halbschattenanordnungen — wie bei der LIPPICHSCHEN — der Halbschatten durch ein optisches Zusatzgerät hergestellt wird, entstehen infolge Absorption in diesem und durch Reflexion an der Eintrittsfläche Verluste, durch die eine geringere Intensität des einen Lichtbündels bedingt wird. Ist in der Abb. 10  $MN$  die Analysatorschwingungsebene,  $OA$  Schwingungsrichtung und Intensität des ungeschwächten,  $OB$  Schwingungsrichtung und Intensität des durch das Zusatzgerät geschwächten Lichtbündels, dann ist Gleichheit der Photometerfelder vorhanden, wenn  $OC = OD$  ist. Das läßt sich dadurch erreichen, daß die Analysatorebene durch Drehung in die Richtung  $M'N'$  gebracht wird. Es ist dann der Winkel  $POM'$  zwischen der Halbierungslinie des Halbschattenwinkels und dieser Ebene auf der Seite der größeren Intensität größer als ein rechter Winkel, auf der anderen Seite ist der Winkel  $PON'$  kleiner. Die Abweichungen sind meist nicht groß, da die Verluste nur gering, die Intensitäten daher nicht sehr verschieden sind. Wegen der Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge des benutzten Lichtes variiert die Nullstellung auch mit der gewählten Lichtart; sie ist also bei Änderung der Lichtquelle stets neu festzulegen.

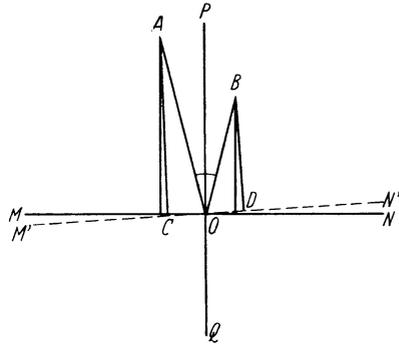


Abb. 10. Abweichung der Analysatorstellung von der zur Winkelhalbierenden Senkrechten beim LIPPICHSCHEN Halbschatten. Erklärung im Text.

### 3. Herstellung des Halbschattens.

Sie erfolgt entweder dadurch, daß man aus einem NICOLSCHEN Prisma in geeigneter Weise einen Keil, dessen Winkel dann gleich dem Halbschattenwinkel ist, herausnimmt (JELLET, SCHÖNROCK), oder man bringt hinter dem Polarisator eine Vorrichtung an, die ihn teilweise verdeckt und die imstande ist, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen, entweder eine passend geschnittene Quarzplatte (LAURENT) oder ein kleines Nicol (LIPPICH).

a) Nach JELLET<sup>1</sup> wird die eine Hälfte eines NICOLSCHEN Prismas parallel zum Hauptschnitt längs der kürzeren Diagonale des Rhombus gespalten. An den Spaltflächen wird ein kleiner Keil herausgeschliffen, so daß nach dem Zusammensetzen der beiden Stücke an den abgeschliffenen Flächen die Hauptschnitte miteinander einen Winkel gleich dem Keilwinkel bilden, der gleichzeitig den Halbschattenwinkel darstellt. Diese zusammengesetzte Prismahälfte wird mit der ursprünglichen Hälfte wieder in der üblichen Weise mit Canadabalsam verkittet und so im Apparat angebracht, daß die Grundfläche des zusammengesetzten Teiles dem Analysator zugewendet ist. Aus der unveränderten Hälfte des Nicols tritt der außerordentliche Strahl durch die Kittfläche hindurch und wird in der zweiten Hälfte in zwei Teile zerlegt, deren Schwingungsrichtung den durch den herausgenommenen Keil bedingten Winkel  $\alpha$  miteinander bilden. Der Analysator gibt gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften, wenn sein Hauptschnitt den Winkel, den die beiden polarisierten Strahlen miteinander bilden, halbiert. Die Anordnung hat den Nachteil, daß nur mit unveränderlichen Halbschatten gearbeitet werden kann; sie ist aber, wenigstens in ähnlicher Ausführung, bei den einfachen Apparaten nach MITTSCHERLICH noch viel in Gebrauch.

b) SCHÖNROCK<sup>2</sup> benutzt eine Kombination von zwei Polarisatoren, die sich dadurch auszeichnet, daß sie vollkommen symmetrisch gebaut ist. Sie wird aus einem Kalkspat-

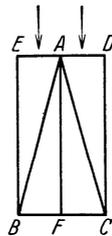


Abb. 11. Halbschattenpolarisator nach SCHÖNROCK.  $ED$  parallel oder senkrecht zur optischen Achse. Der Pfeil gibt die Richtung des einfallenden Strahles.

<sup>1</sup> JELLET: Rep. Brit. Assoc. 1860, 29, 13. Zit. nach LANDOLT, S. 307.

<sup>2</sup> SCHÖNROCK: Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 750. Berlin: Julius Springer.

prisma nach Art des GLAN-THOMPSONSchen mit geraden Endflächen hergestellt, indem dieses durch einen Schnitt senkrecht zur optischen Achse in zwei Teile zerlegt wird, von denen jeder in der aus der Abb. 11 ersichtlichen Form durch einen Schrägschnitt zu einem Polarisator gemacht wird. An der Schnittfläche  $AF$  wird beiderseits die Hälfte des gewünschten Halbschattens abgeschliffen, dann werden die beiden Stücke wieder zusammengefügt und die Endflächen eben geschliffen. Auch hier ist der Halbschatten unveränderlich, doch reicht nach SCHÖNROCK ein Satz von drei Prismen mit den Halbschattenwinkeln  $1^\circ$ ,  $2^\circ$  und  $5^\circ$  für die meisten Zwecke vollkommen aus.

c) Nach LAURENT<sup>1</sup> wird der Halbschatten dadurch erzeugt, daß hinter dem Polarisator in Richtung zum Analysator eine Glasplatte eingesetzt wird, die zur Hälfte mit einer dünnen parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte bedeckt ist. In der Quarzplatte wird das linear polarisierte Licht in zwei senkrecht zueinander schwingende Komponenten

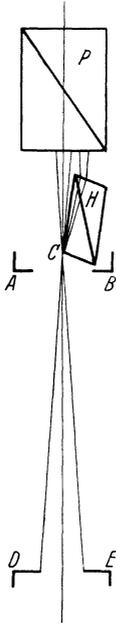


Abb. 12. Strahlengang im LIPPICHSchen Halbschatten.  
 P Polarisator,  
 H Halbprisma,  
 AB Polarisatorblende,  
 DE Analysatorblende.

zerlegt, die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben und die beim Austritt aus der Platte wieder zu einem geradlinig polarisierten Strahl vereinigt werden, wenn die Dicke der Platte ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge des benutzten Lichtes ist. Die Schwingungsrichtung ist gegenüber der ursprünglichen gedreht um einen Betrag, der von der Lage des Hauptschnittes des Polarisators zur Quarzplatte abhängt. Ist der Polarisator drehbar angebracht, so läßt sich dieser Betrag und damit der Halbschattenwinkel variieren. Ein Nachteil der LAURENTSchen Anordnung besteht darin, daß nur Licht von einer durch die Dicke der Platte bestimmten Wellenlänge benutzt werden kann. Außerdem hat LIPPICH darauf hingewiesen, daß die rein mechanischen Anforderungen an die Platte in bezug auf die erforderliche Dicke und auf Parallelität der Flächen zur optischen Achse sich nicht streng genug erfüllen lassen; die Platten liefern aus diesem Grunde stets auch elliptisch polarisiertes Licht, so daß sie zu exakten Messungen nicht zu gebrauchen sind und daher auch kaum benutzt werden.

d) Die meist angewandte Methode zur Erzeugung des Halbschattens ist von LIPPICH<sup>2</sup> angegeben worden. Sie bietet gegenüber allen vorher erwähnten den Vorteil, daß der Halbschattenwinkel beliebig eingestellt und damit der Intensität der Lichtquelle angepaßt werden kann, und daß beliebiges monochromatisches oder weißes Licht verwendbar ist. Wie aus der Abb. 12 zu ersehen ist, wird ein kleines NICOLSches Prisma, das die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt und das daher als Halbprisma bezeichnet wird, so zwischen Polarisator und Polarisatorblende angebracht, daß sein Hauptschnitt mit dem des Polarisators einen Winkel, den Halbschattenwinkel, bildet. Das Halbprisma ist fest eingestellt, weil seine Justierung gewisse Vorsichtsmaßnahmen erfordert, während der Polarisator um die Achse des Apparates drehbar ist, meist um Winkel bis zu  $10^\circ$  oder  $20^\circ$ ; eine Änderung der Stellung des Polarisators bedingt eine entsprechende Änderung des Halbschattens. Die Kante  $C$  des Halbprismas, die senkrecht zur Ebene der Zeichnung gedacht ist, bewirkt eine Halbierung des Gesichtsfeldes, die eine Hälfte erhält ihr Licht direkt aus dem Polarisator, die andere Hälfte erfolgt mit Strahlen, die das Halbprisma durch-

setzt haben. Ein einwandfreier Vergleich der beleuchteten Flächen ist nur dann möglich, wenn sie in einer scharfen Trennungslinie aneinander grenzen. Bei gleicher Beschattung der beiden Photometerhälften muß die Trennungslinie vollständig verschwinden. Zu diesem Zwecke muß die Kante  $C$  sehr sorgfältig gearbeitet sein und das Halbprisma etwas schräg zur Achse des Apparates gestellt werden. Eine gleichförmige Helligkeit in jeder Gesichtsfeldhälfte ist nur dann möglich, wenn alle Strahlenkegel, die von irgendeinem Punkte der freien Hälfte ausgehen und die die Analysatorblende zur Basis haben, zum Polarisator hin verlängert keine Ausblendung durch das Halbprisma erfahren oder dieses teilweise durchsetzen. Andererseits müssen alle entsprechenden Bündel auf der durch das Halbprisma bedeckten Seite vollständig durch das Halbprisma gehen, d. h. sie müssen das Halbprisma durch die dem Polarisator zugewandte Fläche verlassen. Beides läßt sich durch passende Wahl des Kantenwinkels an  $C$  und des Neigungswinkels der Prismenfläche  $CE$  gegen die Achse des Apparates erreichen. Bei einwandfreier optischer

<sup>1</sup> LAURENT: Dingers polytechn. Journ. 1877, 223, 608. Zit. nach LANDOLT, S. 308.

<sup>2</sup> LIPPICH: Naturwissenschaftliches Jahrbuch „Lotos“, N. F., Bd. 2. Prag 1880; Zeitschr. Instrumentenkunde 1882, 2, 167; Wien. Sitzungsber. 1885, II, 91, 1081. Zit. nach LANDOLT, S. 314.

Anordnung beträgt der mittlere Fehler einer Einstellung bei genügender Helligkeit bei einem Halbschattenwinkel von  $1^\circ$  nach SCHÖNROCK<sup>1</sup> etwa  $15''$ .

Im allgemeinen wird das kreisrunde Gesichtsfeld durch die Halbschatten-  
vorrichtung in zwei halbkreisförmige Hälften zerlegt. Bei Verwendung der  
LAURENTSchen Quarzplatte lassen sich die Vergleichsfelder auch konzentrisch  
anordnen<sup>2</sup>, wie die Abb. 13 zeigt. Die  
runde Platte wird auf einer Glasplatte so  
befestigt, daß sie den mittleren Teil der  
Polarisatorblende bedeckt; durch diese An-  
ordnung wird zwar die Ablesegenauigkeit  
gesteigert, es bleiben aber selbstverständlich  
die vorher erörterten Mängel des LAURENT-  
schen Halbschattens bestehen.

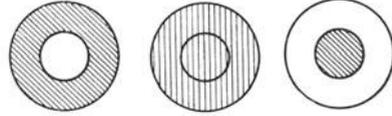


Abb. 13. Gesichtsfeld beim Halbschatten  
nach HEELE.  
In der Mitte Gleichschattenstellung.

Drittelschattenapparate. Eine Erhöhung der Ablesegenauigkeit bei  
Verwendung von Halbprismen läßt sich nach LIPPICH<sup>3</sup> dadurch erreichen, daß  
man mittels zweier Halbprismen das Gesichtsfeld in drei Teile zerlegt (Abb. 14).

Vor dem großen Polarisator  $N_1$  werden die beiden Halbprismen  $N_2$  und  $N_3$  so angebracht,  
daß die Mitte des Gesichtsfeldes durch Strahlen erleuchtet wird, die nur das Prisma  $N_1$   
durchsetzt haben, während das Licht für die beiden Seiten auch durch die Halbprisma  
gehen muß; es sind also drei Vergleichsfelder vorhanden, die in parallelen  
Linien aneinanderstoßen. Sind die Halbprismen symmetrisch ange-  
ordnet und liegen ihre Hauptschnitte genau parallel, so ist die Hellig-  
keit der beiden äußeren Felder stets gleich; durch Drehung des Analy-  
sators ändert sich nur das Verhältnis der Helligkeit zwischen dem  
mittleren und den beiden äußeren Feldern, die Nullstellung ist erreicht,  
wenn beide Trennungslinien gleichzeitig verschwinden und das ganze  
Gesichtsfeld gleichförmig beschattet ist. Durch die Vergrößerung der  
Zahl der Vergleichsfelder und der Trennungslinien ergibt sich schon  
eine bessere Ablesegenauigkeit; diese läßt sich aber noch weiter  
steigern, wenn man die Halbprismen nicht ganz parallel einstellt.  
Geht man von der Nullstellung bei streng parallelen Halbprismen  
aus, so kann man die Analysatorstellung nach beiden Seiten um einen  
ganz geringen Betrag ändern, ohne daß das Auge die entsprechende  
Intensitätsänderung feststellen kann, wenn nämlich die Helligkeits-  
differenz unterhalb der Unterschiedsschwelle des Auges bleibt. Der  
Winkel, der zwischen den beiden Einstellungen liegt, bei denen das  
Auge gerade einen Intensitätsunterschied feststellen kann, bedingt den  
Ablesefehler. Er ist abhängig von der Farbe des Lichtes, der Hellig-  
keit der zu vergleichenden Flächen, der Größe der Vergleichsfelder,  
der Form und Länge der Trennungslinien und dem Adaptationszustand  
des Auges. Beim Drittelschattenapparat läßt sich nun dieser Fehler  
unter sonst vergleichbaren Bedingungen auf die Hälfte verkleinern.  
Das erreicht man auf folgendem Wege: Es sei eine Einstellung des  
Analysators gegeben, von der aus man durch eine kleine Rechtsdrehung  
zur Nullstellung kommen kann; man dreht den Analysator nur gerade  
soweit, daß das Auge keinen Unterschied zwischen den drei Feldern  
mehr feststellen kann, also bis zur Unterschiedsschwelle. Bei weiterer  
Drehung würde man dann innerhalb eines kleinen Winkelbereiches  
keine Änderung der Helligkeit wahrnehmen können. Ändert man aber  
bei der Einstellung an der Schwelle die Lage des einen Halbprismas, etwa  $N_3$ , durch eine  
Rechtsdrehung soweit, daß die Unterschiedsschwelle zwischen dem mittleren und dem  
rechten Vergleichsfeld von der anderen Seite her erreicht wird, so wird jetzt bei einer  
kleinen Drehung des Analysators nach rechts ein Unterschied zwischen den Feldern 2  
und 3, bei Drehung nach links zwischen den Feldern 1 und 2 feststellbar sein.

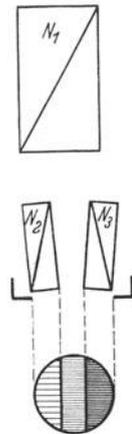


Abb. 14. Drittelschattenapparat.  
 $N_1$  Polarisator,  
 $N_2$  und  $N_3$  Halb-  
prismen. Darunter  
das kreisförmige  
Gesichtsfeld.  
(Nach MÜLLER-  
POUILLET: Lehr-  
buch der Physik,  
Bd. 2.)

Bei der Nullstellung sind die drei Flächen nicht vollständig gleichmäßig erhellt, sondern  
die Intensität nimmt entweder von rechts nach links oder von links nach rechts zu, nur

<sup>1</sup> SCHÖNROCK: LANDOLT, S. 317.

<sup>2</sup> HEELE: Zeitschr. Instrumentenkunde 1896, 16, 269.

<sup>3</sup> LIPPICH: Zeitschr. Instrumentenkunde 1894, 14, 326; Wien. Sitzungsber. 1896, II, 105, 317. Zit. nach MÜLLER-POUILLETs Lehrbuch der Physik, Bd. 2, S. 1025. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1909.

liegen die Unterschiede unterhalb der Empfindlichkeitsschwelle des Auges. Diese unsymmetrische Änderung in der Intensität läßt sich noch deutlicher machen, wenn man den Winkel, den die beiden Halbprismen miteinander bilden, vergrößert. Durch Drehung des Analysators läßt sich dann Gleichheit zwischen dem mittleren Feld und dem Feld 2 oder 3 herstellen. Der Winkel, um den man den Analysator zu diesem Zwecke drehen muß, ist um so kleiner, je kleiner der Winkel zwischen den Halbprismen ist. Dieser ist am günstigsten, wenn bei Gleichheit zweier benachbarter Felder die geringste Änderung in der Analysatorstellung einen Helligkeitsunterschied zwischen dem mittleren und dem dritten Feld hervorruft. Man kann die Wirkungsweise des Drittelschattens auch so verdeutlichen, daß man von der theoretisch geforderten Nullstellung mit streng parallelen Halbprismen aus das eine bis zu einem eben sichtbaren Helligkeitsunterschied nach rechts, das andere ebenso weit nach links dreht.

Die Ablesegenauigkeit ist bei Drittelschattenapparaten gegenüber den Halbschattenapparaten auf das Doppelte gesteigert, sie finden daher stets Anwendung, wenn es sich um große Genauigkeit handelt.

#### 4. Beschreibung der Apparate.

Von den zahlreichen, im Handel erhältlichen Typen von Polarisationsapparaten sollen hier einige genauer beschrieben werden, wobei von älteren Bauarten ganz abgesehen wird; im übrigen sei auf die meist sehr gut ausgestatteten Kataloge der einschlägigen Firmen verwiesen.

a) Die handlichen Taschen-Polarisationsapparate, die vor allem für medizinische Zwecke wie Zuckeruntersuchung im Harn bestimmt sind, lassen keine große Genauigkeit zu. Sie sind mit festem Halbschatten versehen; die Beleuchtung erfolgt mit weißem Licht, das durch Gelbfilter gereinigt wird, entweder direkt oder durch einen Spiegel. Diese Reinigung ist nur für sehr kleine Drehungswinkel ausreichend. Der Analysator wird durch eine Rändelschraube betätigt, die Ablesung erfolgt durch eine mit diesem meist fest verbundene Lupe.

Die Beobachtungsröhren sind entweder 10 cm lang, oder es werden Spezialröhren benutzt, deren Länge so gewählt ist, daß man aus dem abgelesenen Drehungswinkel durch eine einfache Rechnung den Prozentgehalt an Zucker bekommt, für die Bestimmung von Glucose im Harn Rohre von 94,7 mm Länge, es ist dann ein Kreisgrad gleich 2% Traubenzucker; für die Bestimmung von Saccharose solche von 75,2 mm Länge; auch dann entspricht ein Kreisgrad einem Zuckergehalt von 2%.

b) Die Askania-Werke liefern einen solchen Taschenapparat<sup>1</sup> mit abgekürzter Skala von  $-10^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}$ , ein von der Firma Zeiß hergestellter besitzt ein dreiteiliges Gesichtsfeld, das mittels einer LAURENTSchen Platte erzeugt wird; die Einstellung ist dadurch wesentlich erleichtert.

c) Eine doppelt so große Empfindlichkeit besitzt der Handapparat<sup>1</sup> der Askania-Werke, weil Rohre von doppelter Länge benutzt werden können. Die Skala reicht von  $-20^{\circ}$  bis  $+70^{\circ}$ , mit einer Einteilung in  $0,1^{\circ}$ . Da die Skala mit einer Feineinteilung versehen ist, läßt sich durch die Lupe eine Ablesung auf  $0,05^{\circ}$  ermöglichen.

d) Ebenso groß ist die Ablesungsgenauigkeit bei dem Zeißschen Kreispolarmeter auf Säulenstativ<sup>2</sup>. Auch dieses besitzt wie der Zeißsche Taschenapparat ein dreiteiliges Gesichtsfeld mit unveränderlichem Halbschatten. Die Kreisscheibe ist in ganze Grade geteilt, von  $0-360^{\circ}$ ; die Ablesung mittels zweier Nonien ermöglicht die direkte Feststellung der Drehung auf  $0,05^{\circ}$ . Bei Drehungswinkeln unter  $5^{\circ}$  kann die Beleuchtung mit weißem Licht (elektrische Mattbirne) erfolgen, die Reinigung des Lichtes erfolgt durch ein orangerotes Glasfilter; bei größeren Drehungswinkeln muß Natriumlicht verwendet werden.

<sup>1</sup> W. EWALD: Zeitschr. Instrumentenkunde 1926, 46, 536.

<sup>2</sup> K. SEILER: Schweiz. Apoth.-Ztg. 1930, 68, 629; C. 1931, I, 972. — ZEISS: Druckschrift MED 89/II und 255/IV.

Die optische Ausrüstung ist aus der Abb. 15 ersichtlich und ohne weiteres verständlich. Da der Apparat für die Benutzung von Röhren bis zu 200 mm Länge eingerichtet ist, ist er für viele Zwecke brauchbar; er besitzt aber den Nachteil des unveränderlichen Halbschattens, wie die einfachen

e) Apparate nach MITSCHERLICH. Diese werden von der Firma Schmidt & Haensch mit einem Polarisator nach Art des SCHÖNROCKSchen (S. 371)-in

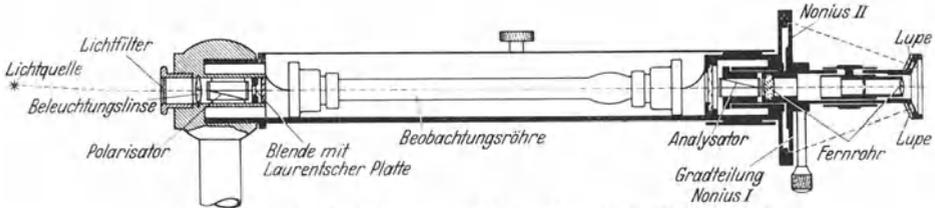


Abb. 15. Kreispolariometer von Zeiß (aus Druckschrift Med. 255).

verschiedenen Typen hergestellt; der Halbschatten beträgt je nach der Intensität der benutzten Lichtquelle  $14^{\circ}$  oder  $7^{\circ}$ ; zur Beleuchtung dienen Natriumbrenner (S. 389), deren Licht bei Drehungswinkeln von mehr als  $3^{\circ}$  durch Einschalten eines Kaliumbichromatfilters gereinigt werden muß.

f) Ein Apparat, der für alle Zwecke brauchbar ist, ist in der Abb. 16 dargestellt, die Anordnung der optischen Teile in Abb. 17. Der Polarisator ist ein

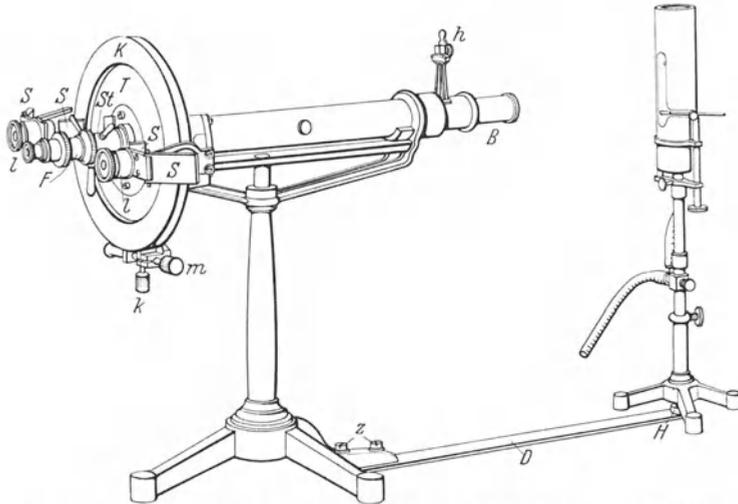


Abb. 16. Polarisationsapparat nach LIPPICH auf Säulenstativ und Natriumbrenner. S Spiegel für die Ablesvorrichtung, l Lupe, F Fernrohr, T Teilkreis, K Kreisschutzkappe, k Klemmschraube für die Grobeinstellung, m Mikrometerschraube für die Feineinstellung, h Einstellvorrichtung für den Halbschattenwinkel, B Beleuchtungseinrichtung, D Leiste zur Fixierung der Lampenstellung. (Hersteller: Schmidt & Haensch.)

Halbschattenpolarisator nach LIPPICH, der Halbschattenwinkel kann mit dem Hebel  $h$  meßbar geändert werden von  $0-20^{\circ}$ , an der Rückseite des Hebels (sitzt eine Schraube, durch die der gewählte Halbschatten fixiert wird.

Bei B befindet sich ein Flüssigkeitsfilter in einer abschraubbaren Cuvette mit parallelen Wänden, als Filterflüssigkeit dient eine 6% ige Kaliumbichromatlösung. Der Teilkreis T ist drehbar angebracht, die feststehenden Nonien sind in der Abbildung durch die Spiegel S verdeckt. Die Teilung ist mit einer Schutzkappe K versehen, in der sich neben den beiden Nonien Öffnungen für die Ablesung befinden. Die Beleuchtung der Skala erfolgt durch

die Spiegel  $S$  von der Beleuchtungslampe aus. Für die Grobeinstellung wird die Kreisscheibe mittels der Schraube  $k$  gedreht und durch Anziehen dieser Schraube fixiert, zur Feineinstellung dient die Mikrometerschraube  $m$ . Die Ablesung erfolgt mit den an einem drehbaren Arm befindlichen Lupen  $l$ ; das Fernrohr  $F$  ist durch Schneckenführung einstellbar. Die Kreisscheibe besitzt bei der abgebildeten Type einen Durchmesser von 175 mm. Die Skala ist in  $1/4$  Grade eingeteilt, und von  $0-350^{\circ}$  oder von  $0-170-0^{\circ}$  beziffert, die Nonien ermöglichen eine direkte Ablesung der  $0,01$ -Grade. Zur Fixierung des richtigen



Abb. 17. Optische Einrichtung eines Halbschattenapparates.

$A'$  Eintrittsöffnung,  $K$  Kondensator,  $N_1$  Polarisator,  $N_2$  Halbprisma,  $D$  Polarisatorblende,  $A$  Analysatorblende,  $N_3$  Analysator,  $O$  Fernrohr,  $D'$  Gesichtsfeldblende,  $A''$  Austrittspupille des Okulars.

Abstandes der Lampe vom Apparat dient die Schiene  $D$ . Es können Flüssigkeitsröhren bis zu 220 mm Länge benutzt werden, welche in die durch einen Deckel verschließbare Kreisschiene im mittleren Teil des Apparates eingelegt werden.

g) Einen Polarisationsapparat nach LANDOLT, in der Ausführung von Schmidt & Haensch zeigt Abb. 18. Er ist für Makro- und Mikropolarisationsbeobachtungen eingerichtet.

Analysator mit Meßvorrichtung und Polarisator sind freistehend auf Böcke montiert, die Stellung beider Teile zueinander ist durch eine stabile eiserne Grundplatte fixiert. Der

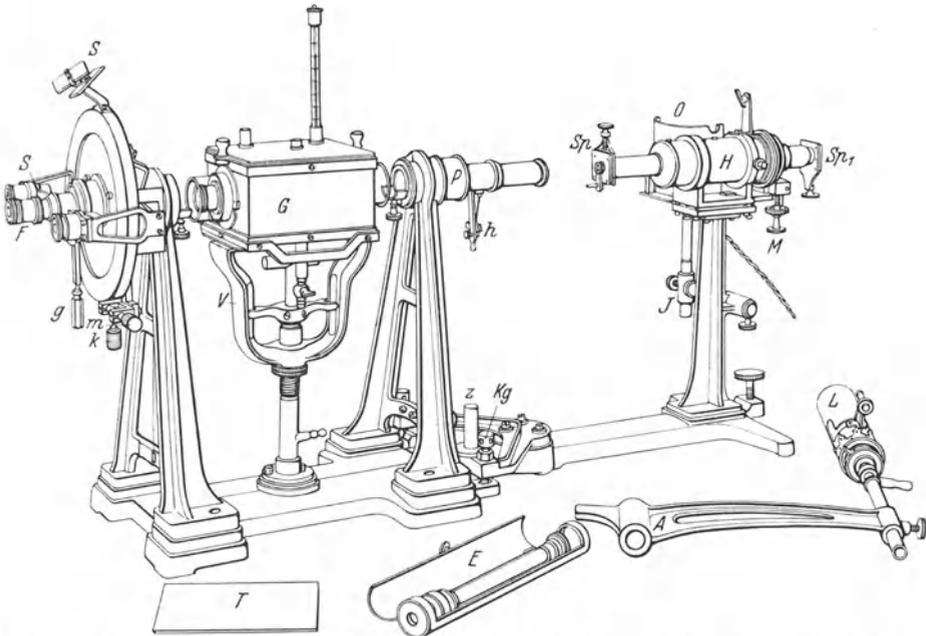


Abb. 18. Polarisationsapparat nach LANDOLT, mit Monochromator und Thermostaten nach LANDOLT. Erklärung s. im Text. (Hersteller: Schmidt & Haensch.)

zwei- oder dreiteilige Polarisator  $P$  (nach LIPPICH) ist bei  $h$  durch einen Hebel verstellbar. Vor dem Polarisator befindet sich ein Segment mit drei Blendenöffnungen verschiedener Größe, eine von 5 mm Durchmesser dient für die Makro-, die beiden anderen von 3 bzw. 1 mm Durchmesser für die Mikropolarisation. Die Bezeichnungen der Meßvorrichtung sind dieselben wie bei der vorigen Abbildung.  $S$  sind die etwas anders angeordneten Spiegel für die Beleuchtung der Kreisteilung,  $F$  ist das Fernrohr, zur Grobeinstellung dient der Hebel  $g$ , die Stellung wird mit der Schraube  $k$  fixiert, die Feineinstellung mit der Schraube  $m$ . Die getrennte Aufstellung von Analysator und Polarisator ermöglicht die Benutzung von

Thermostaten für die Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen, der dargestellte Thermostat nach LANDOLT (S. 399) kann durch die eiserne Platte *T* ersetzt und nach Entfernung des Thermostatenstativs kann für die Benutzung der üblichen Flüssigkeitsröhre das Kreisrohr *E* eingelegt werden.

Für die Beobachtung mit Natriumlicht kann die Lampe *L* mit der Hülse *A* auf den Zapfen *Z* aufgesetzt werden. Der auf einem besonderen Stativ angebrachte Monochromator ermöglicht es, die Beobachtung mit Licht beliebiger Wellenlänge durchzuführen. Da die Beschreibung der Lichtquellen an anderer Stelle (S. 389) erfolgt, sollen hier nur die Bezeichnungen der Abbildung erläutert werden. Bei *H* befindet sich ein gradsichtiges Spektroskop. *Sp I* ist der Eintrittspalt, *Sp* der horizontal gestellte Austrittspalt, *M* ist die Mikrometerschraube mit Trommel- und Lineareinteilung, an der die Wellenlängen eingestellt und abgelesen werden können. Bei *O* befindet sich die elektrische Beleuchtungslampe, die bei *I* nach allen Richtungen einstellbar ist.

## 5. Handhabung der Apparate.

### a) Einstellung und Nullpunktsbestimmung.

Voraussetzung für die gleichmäßige Ausleuchtung des Gesichtsfeldes ist die richtige Aufstellung der Lichtquelle. Da der eingebaute Kondensator deren reelles Bild in der Ebene der Analysatorblende entwerfen soll, ist der Abstand

der Lichtquelle vom Apparat durch die Brennweite des Kondensators gegeben. Er beträgt bei den meisten Apparaten, die für Röhren bis zu 220 mm Länge eingerichtet sind, 22 cm. Eine Kontrolle besitzt man dadurch, daß man das Bild der Lichtquelle in der Nähe der Analysatorblende auf einer Zentrierscheibe, die mit einem

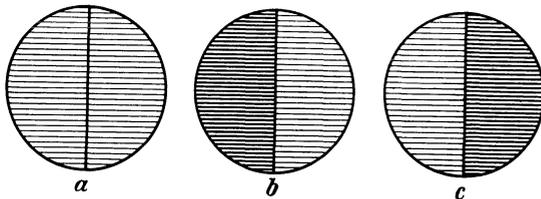


Abb. 19. Gesichtsfeld bei Halbschattenapparaten.  
a Halbschattenstellung, b linke, c rechte Gesichtshälfte verdunkelt.

Kreuz versehen ist, auffängt. Es wird im richtigen Abstand die Lampe so lange seitlich verschoben, bis das Bild der Lampe mitten auf der Scheibe erscheint. Es ist darauf zu achten, daß die Analysatorblende ganz vom Licht ausgefüllt ist, damit eine möglichst große Helligkeit erzielt wird. Ob die Entfernung der Lichtquelle richtig ist, sieht man daran, daß ein dicht vor der Lichtquelle angebrachter, angespitzter Draht in der Analysatorblende scharf abgebildet wird. Man kann zum gleichen Zwecke nach Entfernung des Okulars das Bild in der Analysatorblende durch das Objektiv des Beobachtungssystems (s. Abb. 17) anvisieren, oder bei aufgesetztem Okular das davor im Okularkreis entstehende Bild mit einer Lupe betrachten; in allen Fällen muß eine scharfe Abbildung der Drahtspitze zu sehen sein. Nach dem Einstellen der Lampe darf weder diese noch das Polarimeter irgendwie von seinem Platze bewegt werden. Sehr vorteilhaft sind die neueren Apparate, bei denen die Lampe durch einen festen Arm direkt mit dem Polarimeter verbunden ist. Der Abstand der Lampe ist durch die Länge des Armes festgelegt, die Einstellung beschränkt sich auf geringe seitliche Verschiebungen.

Zur Festlegung der Nullstellung wird die Polarisatorblende durch das Okular anvisiert und dieses bei Halbschattenapparaten scharf auf die Trennungslinie der beiden Felder eingestellt. Diese Einstellung erfolgt am sichersten in einiger Entfernung von der Nullstellung, wenn zwischen der Helligkeit der Gesichtsfeldhälften ein ziemlich großer Kontrast besteht, analog verfährt man bei Drittelschattenapparaten. Dann wird durch Hebel oder durch Drehen der Kreisscheibe mit der Hand grob auf gleichen Schatten eingestellt und nach der Fixierung dieser Stellung mittels einer Klemmschraube (S. 376) durch Betätigung der Feinstellschraube der Punkt gesucht, bei dem die Trennungslinie

gerade verschwindet. Die Abb. 19 zeigt in der Mitte das Aussehen des Gesichtsfeldes bei der Nullstellung. Rechts und links sind die beiden nicht weit davon abliegenden Einstellungen eingezeichnet, bei denen einmal die rechte, das andere Mal die linke Gesichtsfeldhälfte völlig verdunkelt ist. Als Einstellungskriterium kann man entweder den Punkt nehmen, wo gerade ein Schatten von der dunkleren Hälfte über die Trennungslinie huscht, oder man geht durch langsames Drehen der Feinstellschraube an den Punkt heran, bei dem das Gesichtsfeld einheitlich dunkel erscheint. Man erhält dadurch nicht die Einstellung, bei der die Gesichtsfeldhälften objektiv gleich sind, sondern man bleibt dort stehen, wo die Unterschiede unter die Empfindlichkeitsschwelle des Auges kommen. Dreht man dann den Analysator über die Gleichheitsstellung hinaus und nimmt die Einstellung von der anderen Seite aus vor, so wird man eine etwas andere Einstellung erhalten. Die Differenz hängt von der Helligkeit des Gesichtsfeldes und damit vom Halbschatten ab. Durch wiederholte Einstellung von beiden Seiten her und Mittelwertbildung lassen sich die besten Resultate erzielen.

Das Auge des Beobachters muß zwischen den Ablesungen möglichst dunkel adaptiert bleiben und darf nie direkt von intensiven Strahlen getroffen werden. Wird durch stärkeres Licht die Adaption vorübergehend aufgehoben, so fällt die Unterschiedempfindlichkeit des Auges sehr stark ab und es dauert einige Zeit, bis der Zustand maximaler Empfindlichkeit wieder erreicht ist. Es ist daher dafür zu sorgen, daß der Beobachtungsraum gut verdunkelt und die Lichtquelle möglichst weitgehend abgeblendet ist. Das zur Ablesung der Skala und Protokollierung der Versuchsergebnisse erforderliche Licht soll so schwach sein, daß es gerade noch eine genaue Ablesung gestattet. Brauchbar sind kleine Taschenlampen mit Mattglasbirnen, oder es muß durch Seidenpapier das Licht diffus gemacht werden. Die besseren Apparate sind meist mit Vorrichtungen versehen, durch die mit Spiegeln oder reflektierenden Mattglasflächen die Skala indirekt von der Beobachtungslampe aus beleuchtet wird. Bei längeren Beobachtungsreihen macht sich oft eine Ermüdung des Auges durch größere Streuung in den abgelesenen Werten bemerkbar, es muß dann eine Pause eingelegt werden.

Nach dem Einlegen eines leeren oder mit Wasser gefüllten Beobachtungsrohres muß das Fernrohr von neuem auf die Trennungslinie scharf eingestellt werden. Hat sich nach dem Einlegen des Rohres die Nullstellung geändert, so ist das meist auf eine durch zu starkes Anziehen der Verschraubungen hervorgerufene Doppelbrechung in den Verschlußplatten zurückzuführen, die dann entsprechend gelockert werden müssen. Bei trüben Lösungen, die sich nicht durch Filtrieren klären lassen, und bei gefärbten Lösungen tritt zuweilen eine derartige Schwächung in der Photometerhelligkeit ein, daß eine sichere Ablesung unmöglich ist. Man kann dann entweder die Rohrlänge auf die Hälfte verringern, oder man muß, wenn das nicht ausreichend ist, bei verstellbarem Halbschatten den Halbschattenwinkel vergrößern. Es muß dann selbstverständlich unter allen Umständen die Nullstellung von neuem festgelegt werden.

Die Füllung der Röhren wird S. 396 näher beschrieben werden. Die Teilungsfehler der Kreisscheibe lassen sich dadurch beseitigen, daß man bei zwei um  $180^\circ$  voneinander abweichenden Stellungen des Analysators die Ablesungen macht. Meist ist der Analysator unabhängig von der Kreisscheibe drehbar, so daß man die Nullstellung der Kreisteilung mit der Nullstellung des Analysators in Übereinstimmung bringen kann. Man kann dann auch den Nullpunkt an eine beliebige Stelle der Kreisteilung verlegen und hat dadurch die Möglichkeit, die Exaktheit der Teilung zu kontrollieren; es ist aber nur in Ausnahmefällen von dieser Möglichkeit Gebrauch zu machen.

## b) Ablesung der Kreisteilung.

Sie erfolgt mit Nonien; die Genauigkeit hängt von der Größe der Unterteilung der Hauptskala und der des Nonius ab. Da die Teilungen verschieden sind, soll an einigen Beispielen die Ablesung des Drehungswinkels erläutert werden.

Ist die Skala, was für die Ablesung von Rechts- und Linksdrehungen sehr bequem ist, von 0—90—0 beziffert und in ganze Grade eingeteilt, so wird meist ein sog. Doppelnonius angebracht, der nach beiden Seiten von einer mit 0 bezeichneten Stelle aus in 10 gleiche Teile geteilt ist, die 9 Teilstrichen der Hauptskala entsprechen; man hat so die Möglichkeit, die  $0,1^\circ$  direkt abzulesen. Der Nullpunkt des Nonius gibt den eingestellten Winkel, der letzte Teilstrich der Hauptskala vor dem Nullpunkt des Nonius entspricht den vollen Graden, die Zehntelgrade sind gegeben durch die Zahl der Teilstriche auf dem Nonius zwischen 0 und dem Teilstrich, der mit einem Teilstrich der Hauptskala konincidiert. Bei einer Rechtsdrehung zählt man dabei von rechts nach links, bei einer Linksdrehung in umgekehrter Richtung. In der Abb. 20 a liegt 0 des Nonius jenseits von  $2^\circ$ , der 8. Teilstrich des Nonius deckt sich mit dem 10. der Kreisteilung, der abzulesende Winkel ist also, da von rechts nach links gedreht ist,  $+2,8^\circ$ . Die einfachen Nonien, bei denen die Teilstriche sich vom Nullpunkt aus nur nach einer Seite erstrecken, und zwar von links nach rechts, lassen direkt nur die Ablesung von Rechtsdrehungen zu, wenn die Kreisteilung von 0— $350^\circ$  beziffert ist. In der Abb. 20 b ist der Hauptkreis wieder in volle Grade geteilt, auf 19 Teilstriche der Kreisteilung entfallen 20 Teilstriche des Nonius, die Genauigkeit beträgt also  $0,05^\circ$ .

Die Ablesung der Hauptskala ergibt  $36^\circ$ , der 7. Teilstrich des Nonius deckt sich mit einem Teilstrich der Hauptskala; es ist also zu der Ablesung auf der Kreisteilung von  $36^\circ$  der Betrag  $7 \text{ mal } 0,05 = 0,35^\circ$  zu addieren. In der Abbildung sind die Teilstriche des Nonius derart beziffert, daß sich dieser Wert direkt ablesen läßt. Von weiteren Kreisteilungen seien noch die erwähnt, bei denen die Hauptskala in  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{1}{4}$  Grade unterteilt ist. Entsprechen bei der ersteren 29 Teilstriche 30 Teilstrichen des Nonius, so läßt sich die Ablesung auf  $\frac{1}{30}$  eines halben Grades, d. h. auf eine Winkelminute genau in der oben gegebenen Art durchführen. Für sehr genaue Messungen auf  $0,01^\circ$  ist der Kreis in  $\frac{1}{4}$  Grade eingeteilt. In der Abb. 20 c kommen auf 24 Teilstriche der Hauptskala 25 Teile des Nonius; es läßt sich also  $\frac{1}{25}$  der Hauptteilung,  $0,25 : 25 = 0,01^\circ$  ablesen. Der Nullpunkt des Nonius liegt oberhalb  $351,75^\circ$ , die Ablesung des Nonius ergibt 13 Teilstriche, der Drehungswinkel beträgt also  $+351,88^\circ$ .

Zur Bestimmung von Linksdrehungen mit einfachen Nonien verfährt man am besten so, daß man die Ablesung in der angegebenen Weise ausführt, als ob es sich um eine Rechtsdrehung handelte und den erhaltenen Wert von  $360^\circ$  abzieht.

Aus dem abgelesenen Winkel läßt sich weder die absolute Größe der Drehung direkt angeben, da bei einer Rechtsdrehung um  $\alpha^\circ$  die Einstellung auch jeder Drehung von  $n \cdot 180^\circ + \alpha^\circ$  entspricht, noch die Drehungsrichtung, da die Einstellung für eine Rechtsdrehung um  $\alpha^\circ$  identisch ist mit der Einstellung für Linksdrehungen von  $n \cdot 180^\circ - \alpha^\circ$ . Drehungswinkel, für die  $n$  größer ist als 1, kommen bei den üblichen Rohrlängen allerdings nur selten vor. Zur Feststellung, ob eine links- oder rechtsdrehende Substanz vorliegt, mißt man dieselbe Substanz in einem Rohr von halber Länge; die Winkel müssen sich dann verhalten wie 2:1. Man kann auch bei der gleichen Rohrlänge eine Messung mit rotem Licht vornehmen. Ist die Rotationsdispersion normal, und das wird sie bei farblosen Flüssigkeiten in diesem Spektralgebiet stets sein, dann wird der abgelesene Drehungswinkel für die größere Wellenlänge kleiner. Benutzt man weißes Licht, das durch ein rotes Kupferüberfangglas filtriert ist, dann verhalten sich die Drehungswinkel rot:gelb etwa wie 4:5.

## 6. Anwendung der Kreis-Polarimeter.

## a) Bestimmung der spezifischen Drehung.

Bei homogenen, optisch aktiven Flüssigkeiten ist die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^t$  nach Gleichung (2) gegeben durch die Beziehung

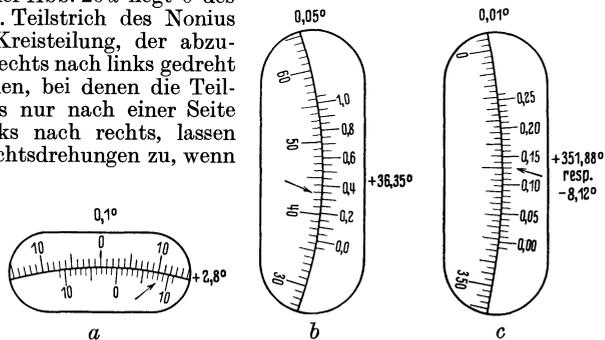


Abb. 20. Kreisteilungen mit Nonius.  
Ablesegenauigkeit bei  $a - 0,1^\circ$ ,  $b - 0,05^\circ$ ,  $c - 0,01^\circ$ .  
(Katalog von Schmidt & Haensch.)

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha_t^\lambda}{l_t \cdot d_t}.$$

Sie läßt sich errechnen aus der beobachteten Drehung, der Schichtdicke und der Dichte der Substanz bei der Versuchstemperatur, bezogen auf Wasser von 4°; als Versuchstemperatur wird meist 20° gewählt.

Es soll die spezifische Drehung des Nicotins für die *D*-Linie mit einem Kreispolari-  
meter bestimmt werden. Die erforderlichen Daten<sup>1</sup> sind:  $d_t^{20} = 1,01101$ ;  $l = 0,99923$  *dm*,  
Versuchstemperatur 20°. Der Nullpunkt des Polarimeters liegt bei +0,543°; die Bestimmung  
der Drehung ergibt bei einer Rechtsdrehung des Analysators die Gleichschattenstellung  
bei 17,339°, unter Berücksichtigung der Nullpunktskorrektur ist  $\alpha = 16,796^\circ$ . Dieser  
Stellung entspricht aber auch eine Linksdrehung von  $180^\circ - \alpha = 163,204^\circ$ . Zur Feststellung,  
ob eine solche vorliegt, wird das Nicotin unter gleichen Bedingungen in einem Rohr von  
etwa halber Länge gemessen, es ergibt sich ein Drehungswinkel von etwa 98,9°, unter  
Berücksichtigung der Nullpunktskorrektur 98,4°. Da der beobachtete Winkel mit ab-  
nehmender Schichtdicke größer geworden ist, muß eine Linksdrehung vorliegen und es  
müssen sich die Supplementwinkel der beiden Ablesungen  $(180 - 16,796)^\circ$  und  $(180 - 98,4)^\circ$   
zueinander verhalten wie 2:1. Die beobachtete Drehung ist eine Linksdrehung von  
163,204° für das längere Rohr. Die spezifische Drehung ist somit

$$-[\alpha]_{20}^D = \frac{163,204}{0,99923 \cdot 1,01101} = 161,55^\circ.$$

Die spezifische Drehung der Lösung einer aktiven Substanz in einem inaktiven Lösungs-  
mittel ist nach Gleichung (3)

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{100 \alpha_t^\lambda}{l \cdot p \cdot d_t} = \frac{100 \alpha_t^\lambda}{l \cdot c_t}.$$

Es soll die spezifische Drehung für die *D*-Linie einer Rechtsweinsäurelösung in  
Wasser bestimmt werden, deren Dichte<sup>2</sup>  $d_t^{20} = 1,04905$  ist, mit einer Konzentration  
 $c = 11,421$ ; daraus errechnet sich der Prozentgehalt an aktiver Substanz zu 10,887%.  
Der Nullpunkt liegt bei +0,135°, die beobachtete Drehung beträgt, im 10-cm-Rohr bei  
20° gemessen, 1,641°, korrigiert um die Nullpunktsabweichung 1,506°. Durch Einsetzen  
in die Gleichung erhält man

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{100 \cdot 1,506}{1 \cdot 11,421} = 13,19^\circ.$$

#### b) Bestimmung des Zuckergehaltes von Lösungen.

Für Saccharose ist die spezifische Drehung  $[\alpha]_{20}^D = 66,540^\circ$ . Es soll die  
Konzentration einer Zuckerlösung aus der Messung des Drehungswinkels  
errechnet werden.

Die Nullstellung sei gegeben bei -1,28°, die Polarisation im 20-cm-Rohr ergibt den  
Winkel 15,26°; da Saccharose rechtsdrehend ist, muß die Nullpunktskorrektur addiert  
werden, der wahre Winkel ist also 16,54°. Aus der Definition der spezifischen Drehung  
von Lösungen ergibt sich durch Umformen der Gleichung

$$c = \frac{100 \cdot \alpha_t^D}{l \cdot 66,540} = 1,5029 \frac{\alpha_t^D}{l} \quad (14)$$

oder für das 20-cm-Rohr  $c = 0,7514 \cdot \alpha_{20}^D$ , im vorliegenden Falle  $c = 0,7514 \cdot 16,54 = 12,428$  g  
Zucker in 100 ccm Lösung.

Handelt es sich um die Bestimmung des Prozentgehaltes  $p$  einer zuckerhaltigen Sub-  
stanz an reiner Saccharose, so wägt man eine bestimmte Menge  $a$  der Probe ab und löst  
zu 100 ccm. Die Konzentration  $c$  der Lösung an reiner Saccharose ist dann  $= \frac{a \cdot p}{100}$ . Setzt  
man diesen Wert für  $c$  in die oben angegebene Gleichung

$$c = 1,5029 \frac{\alpha_{20}^D}{l} = \frac{a \cdot p}{100} \quad (15)$$

ein, so erhält man

$$p = \frac{150,29 \cdot \alpha_{20}^D}{l \cdot a} \quad (16)$$

<sup>1</sup> LANDOLT: Liebigs Ann. 1896, 189, 319.

<sup>2</sup> R. PRIBRAM u. C. GLÜCKSMANN: Monatsh. Chem. 1898, 19, 126.

oder für das 20-cm-Rohr:

$$p = \frac{75,14 \cdot \alpha_{20}^D}{a} \quad (17)$$

Die Gleichung läßt sich noch weiter vereinfachen, wenn man für  $a$  stets denselben Wert nimmt. In der Saccharimetrie ist es üblich,  $a = 26,000$  g zu nehmen. Man bezeichnet diese Menge, in Luft mit Messinggewichten gewogen, als Normalgewicht (S. 387). Die Reduktion dieses Gewichts auf den luftleeren Raum gibt  $a = 26,016$  g. Setzt man diesen Wert in die Gleichung für  $p$  ein, so erhält man

$$p = 2,8883 \cdot \alpha_{20}^D. \quad (18)$$

Benutzt man statt der 20-cm-Rohre solche von 1,9256 dm Länge, so wird  $p = 3 \cdot \alpha_{20}^D$ .

### 7. Bestimmung der Rotationsdispersion.

Sie erfordert die Angabe der spezifischen Drehung für Licht verschiedener Wellenlängen. Die Methoden beruhen auf den im Kapitel über Filter (S. 394) und Monochromatoren (S. 395) erörterten Möglichkeiten, monochromatisches oder wenigstens annähernd monochromatisches Licht zur Beleuchtung von Polarimetern herzustellen. Sie lassen sich demnach in zwei Gruppen einteilen:

a) Methoden mit Hilfe von Strahlungsfiltren, bei denen aus einem kontinuierlichen oder auch diskontinuierlichen Spektrum mittels geeigneter Filter annähernd monochromatisches Licht isoliert wird.

b) Methoden, die mit Hilfe von Monochromatoren das Licht spektral zerlegen und aus dem Spektrum bei kontinuierlichen Lichtquellen durch den Austrittsspalt mehr oder minder breite Spektralgebiete herauschneiden und zur Beleuchtung verwenden, oder aus einem diskontinuierlichen Spektrum einzelne Wellenlängen isolieren.

Die Filtermethode  $a$  ist von LANDOLT<sup>1</sup> eingeführt worden. Sie ist ziemlich unvollkommen und hat lediglich den Vorteil der Billigkeit. Die Schwierigkeit bei der Verwendung von Filtren besteht darin, daß maßgebend für die Größe der Drehung der optische Schwerpunkt (S. 391) des Filters ist, und daß dieser wieder von der benutzten Lichtquelle abhängig ist. Es müssen daher die Filterlösungen sehr genau nach der Vorschrift angefertigt werden, weil sich sonst mit einer möglichen Verschiebung der Absorption der Filterflüssigkeit auch der optische Schwerpunkt ändert. Um sicher zu gehen, bestimmt man am besten jedesmal den optischen Schwerpunkt der benutzten Kombination von Lichtquelle und Filter in der S. 395 angegebenen Form mit Hilfe einer Quarzplatte und bezieht die Angabe der spezifischen Drehung auf die Wellenlänge des so erhaltenen optischen Schwerpunktes.

Weit bessere Resultate erhält man mit der auf LIPPICH zurückgehenden Methode  $b$ . LIPPICH<sup>2</sup> benutzte zur Zerlegung des Lichtes ein gewöhnliches Spektroskop nach KIRCHOFF-BUNSEN, bei dem das Okular durch einen zweiten Spalt ersetzt war, in Verbindung mit einem Halbschattenpolarimeter. Das Spektroskop wurde so aufgestellt, daß die Beleuchtungslinse des Polarimeters ein scharfes Bild des Austrittsspaltens in der Blende des Analysators entwarf. Die Anordnung hat verschiedene Nachteile. Die Zentrierung des unabhängig vom Polarimeter aufgestellten Spektroskopes bietet ziemliche Schwierigkeiten. Wichtiger ist, daß die senkrechte Anordnung der Spalte bei sehr geringer Spaltbreite keine ausreichend gleichmäßige Beleuchtung der Vergleichsfelder nach beiden Seiten der Trennungslinie hin gestattet, andererseits muß bei sehr starker Rotationsdispersion der Spalt sehr eng genommen werden, weil sonst das Licht aus dem Spalt nicht mehr genügend homogen ist. Alle diese Fehler werden bei den neueren Monochromatoren, die fest mit dem Polarimeter verbunden

<sup>1</sup> LANDOLT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1894, 27, 2872.

<sup>2</sup> LIPPICH: Wien. Sitzungsber. 1885, II, 91, 1070.

sind, vermieden. Es sind Spektroskope mit gerader Durchsicht und horizontal gestellten Spalten. Dann hängt die gleichmäßige Ausleuchtung des Gesichtsfeldes nur von der Länge des Spaltes ab, der stets ausreichend groß gewählt werden kann. Das Schema einer solchen Anordnung ist in der Abb. 21 dargestellt.

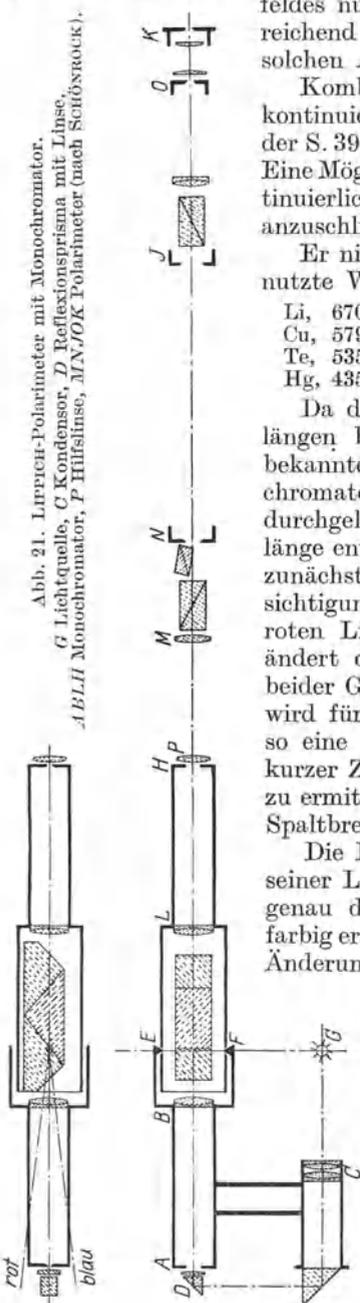


Abb. 21. Lippich-Polarimeter mit Monochromator.  
G Lichtquelle, C Kondensator, D Reflexionsprisma mit Linse,  
A, B, L, H Monochromator, P Hilfslinse, M, N, J, O, K (nach SCHÖNRÖCK).

Kombiniert man einen Monochromator mit einer diskontinuierlichen Lichtquelle, so erhält man bei Benutzung der S. 394 erwähnten Filter die einwandfreiesten Resultate. Eine Möglichkeit, Messungen mit Monochromator und kontinuierlichem Spektrum an die so erhaltenen Resultate anzuschließen, ist von BENCOWITZ<sup>1</sup> angegeben worden.

Er nimmt folgende, für derartige Messungen viel benutzte Wellenlängen als Grundlage:

Li, 6708 (rot);	Cd, 6438 (rot);	Zn, 6364 (rot);
Cu, 5790 (gelb);	Hg, 5700 (gelb);	Hg, 5461 (grün);
Te, 5351 (grün);	Cd, 5086 (grün);	Cd, 4800 (blau);
Hg, 4359 (violett).		

Da die Drehungswinkel des Quarzes für diese Wellenlängen bekannt sind, läßt sich mit einer Quarzplatte bekannter Dicke diejenige Prismenstellung des Monochromators ermitteln, bei der das vom Monochromatorspalt durchgelassene Spektralgebiet die einer gegebenen Wellenlänge entsprechende effektive Wellenlänge hat. Man stellt zunächst die Kreisteilung des Polarimeters unter Berücksichtigung der Nullpunktkorrektur auf den, etwa der roten Li-Linie entsprechenden Drehungswinkel ein und ändert die Stellung des Prismas solange, bis Gleichheit beider Gesichtsfeldhälften erreicht ist. In analoger Weise wird für die übrigen Linien verfahren und es ergibt sich so eine einfache Möglichkeit, die Rotationsdispersion in kurzer Zeit über das ganze sichtbare Spektralgebiet hin zu ermitteln, wenn stets dieselbe Lichtquelle und dieselbe Spaltbreite benutzt wird.

Die Länge des zulässigen Spektralgebietes hängt von seiner Lage im Spektrum ab. Die Messungen lassen sich genau durchführen, solange die Vergleichsfelder gleichfarbig erscheinen. Die Empfindlichkeit des Auges gegenüber Änderungen des Farbtones ist im Rot, Grün und Violett geringer als in den Übergangsbereichen; es läßt sich daher in diesen „unempfindlichen“ Gebieten mit größerer Spaltbreite, also größerer Intensität arbeiten, d. h. bei kleinerem Halbschatten; damit ist eine größere Meßgenauigkeit gegeben.

## B. Saccharimeter.

### 1. Prinzip der Keilkomensation.

Das Prinzip der Keilkomensation, wie es bei den Saccharimetern Anwendung findet, besteht darin, daß man die von einer zu untersuchenden Substanz erzeugte Drehung durch die Drehung einer zweiten Substanz, deren Drehungsvermögen bekannt und von entgegengesetztem Vorzeichen ist, wieder

<sup>1</sup> BENCOWITZ: Journ. phys. Chem. 1928, 32, 1163.

rückgängig macht oder kompensiert. Das Verfahren hat lediglich für die Bestimmung der Konzentration von Saccharoselösungen Anwendung gefunden, weil sich die Rechtsdrehung einer Zuckerlösung in einfacher Weise durch die Drehung einer Platte aus Linksquarz von geeigneter Dicke aufheben läßt. Auf den großen Vorteil, daß man wegen der annähernd gleichen Rotationsdispersion von Saccharose und Quarz von der Wellenlänge des benutzten Lichtes weitgehend unabhängig ist und sogar mit weißem Licht arbeiten kann, ist (S. 368) bereits hingewiesen worden. Die Möglichkeit, Meßinstrumente nach dem Kompensationsprinzip zu bauen, ergibt sich, wenn man eine Quarzplatte von kontinuierlich veränderlicher Dicke konstruieren kann. SOLEIL stellte eine solche her, indem er eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene, planparallele Platte aus linksdrehendem Quarz durch einen Schrägschnitt in zwei Keile zerlegte. Verschiebt man in der aus der Abb. 22 ersichtlichen Weise den langen Keil, so ändert sich die Schichtdicke kontinuierlich, während die Planparallelität der Hauptflächen erhalten bleibt. Stellt man den einen Keil fest und verschiebt den zweiten in der angegebenen Weise, so ist die Verschiebung des zweiten Keiles ein direktes Maß für die Dicke der Keilkombination und damit für die Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang von linear polarisiertem Licht durch die Kombination; es wird die Messung des Drehungswinkels auf eine Längenmessung zurückgeführt. Da die Quarzkeile das wesentliche dieser Meßeinrichtung sind, wird das Verfahren als Keilkompensation bezeichnet. Im übrigen ist die optische Anordnung bei den Saccharimetern im Prinzip dieselbe wie bei den Kreispolarimetern. Sie sind stets als Halb- oder Drittelschattenapparate gebaut, der Halbschattenwinkel, meist etwa  $8^\circ$ , ist unveränderlich, Polarisator und Analysator sind in der Halbschatten- oder Nullstellung fixiert. Ehe das vom Polarisator kommende Licht in den Analysator eintritt, geht es durch die Kompensationseinrichtung, die sich dicht vor dem Analysator befindet.

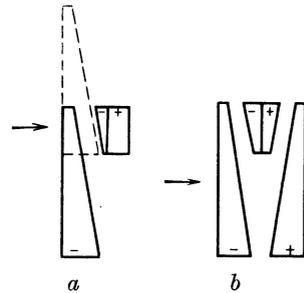


Abb. 22. Keilkompensation, schematisch. *a* einfache, *b* doppelte Kompensation.

## 2. Einfache und doppelte Keilkompensation.

Eine für Meßzwecke brauchbare Anordnung ist aus Abb. 22 *a* zu ersehen. Sie besteht aus einer planparallelen Platte von Rechtsquarz, die fest angeordnet ist, daneben befinden sich die beiden Keile von gleichem Keilwinkel, aber verschiedener Länge, aus Linksquarz. Der Pfeil gibt die Richtung der optischen Achse wieder, parallel dazu erfolgt der Durchgang des Lichtes. Der kleinere Keil ist fest mit der Platte verbunden, der größere läßt sich in der Keilrichtung verschieben und befindet sich in einem geringen Abstand vom kleinen Keil, damit die Verschiebung senkrecht zur Pfeilrichtung erfolgen kann. Ist die Einstellung des längeren Keiles so, daß die Dicke der Keilkombination gleich der der rechtsdrehenden Platte ist, dann heben, da die spezifischen Drehungen für Rechts- und Linksquarz die gleichen sind, die Drehungen sich auf, bei dieser Stellung liegt die Nullstellung der Meßvorrichtung. Verschiebt man den Keil in der Richtung, daß die Keilkombination eine größere Dicke hat als die feststehende Platte, so resultiert eine Linksdrehung, durch die eine Rechtsdrehung kompensiert werden kann. Da Saccharose rechts dreht, wird die Dicke der feststehenden Platte gewöhnlich so gewählt, daß sie etwas größer ist als die durch Verschiebung des langen Keiles erreichbare geringste Dicke der Keilkombination. Bei der angegebenen Wahl der Vorzeichen für Platte und Keile lassen sich dann im wesentlichen Rechtsdrehungen kompensieren. Zur Messung von größeren

Linksdrehungen müssen die Vorzeichen vertauscht werden; es besteht dann die Platte aus Linksquarz und die Keile sind rechtsdrehend. Die beschriebene Anordnung, die aus Platte und einem Keilpaar besteht, wird als einfache Keilkompensation bezeichnet.

Die Möglichkeit, Rechts- und Linksdrehungen mit der gleichen Anordnung zu messen, erhält man durch die doppelte Keilkompensation. Bei dieser ist, wie die Abb. 22 *b* zeigt, die Quarzplatte durch ein dem ersten analoges Keilpaar ersetzt, die längeren Keile sind wieder beweglich, die kürzeren sind miteinander verbunden und fest angebracht. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß man durch geeignetes Verschieben beider Keile den Nullpunkt an verschiedene Stellen legen kann. Man kann daher für die Messung verschiedene Stellen der Quarzkeile benutzen, so etwaige Keilfehler ausgleichen und die Meß-

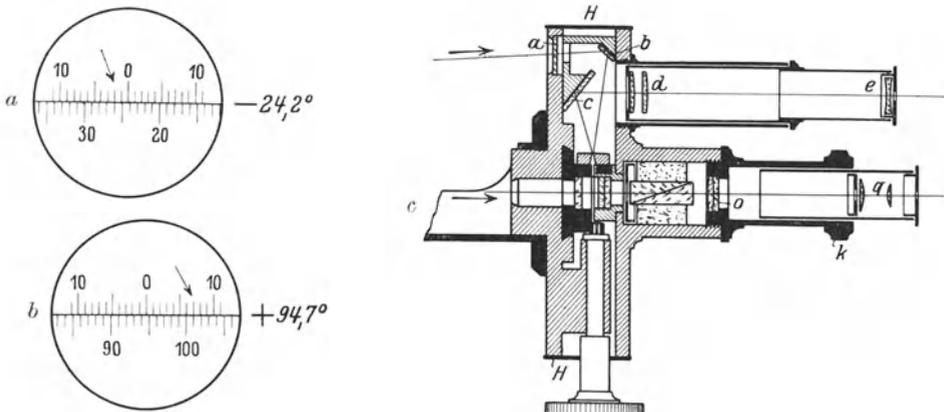


Abb. 23. Optische Einrichtung eines Saccharimeterkopfes mit Keilkompensation. Erklärung im Text. *a* und *b* Skalenablesung (nach Löwe).

genauigkeit erheblich steigern, was aber nur in seltenen Fällen für rein wissenschaftliche Arbeiten in Frage kommt. Der längere Keil aus Linksquarz wird als Arbeitskeil, der aus Rechtsquarz als Kontrollkeil bezeichnet.

Die konstruktive Durchführung eines Analysators mit einfacher Keilkompensation zeigt Abb. 23 *c*. Im oberen Teile befindet sich eine Ablesevorrichtung, die durch eine besondere Einrichtung von der Polarimeterlampe aus beleuchtet wird. Der Lichtstrahl tritt bei *a* durch eine Schutzscheibe ein und wird vom Spiegel *b* auf die Skalenfläche geworfen, deren Bild nach Reflexion am Spiegel *c* in der Ableselupe mit den Linsen *d* und *e* erscheint. Die Lupe ist zur Scharfeinstellung beweglich. Die Verschiebung des mit einem Nonius oder mit der Skala fest verbundenen Keiles geschieht durch die unten befindliche Schraube. Die Länge der Skala beträgt meist etwa 30 mm, sie ist in 100 gleiche Teile geteilt, so daß mit dem Nonius  $\frac{1}{10}$  Teilstriche genau abgelesen und etwa  $\frac{2}{100}$  geschätzt werden können (Abb. 23 *a* und *b*). Das polarisierte Lichtbündel gelangt durch Keil- und Quarzplatte (schraffiert gezeichnet) in das Analysatornicol (punktiert) und von dort in das Ablesefernrohr mit den Linsen *o* und *q*. Die Scharfeinstellung auf die Polarisatorblende erfolgt durch die Rändelschraube *k*. Die Analysatoren mit Doppelkeilkompensation sind ähnlich gebaut; sie besitzen unten eine weitere Schraube zur Betätigung des zweiten Keiles. Die angegebene Art der Beleuchtung der Meßeinrichtung erfordert auch eine besondere Beleuchtungseinrichtung. Näheres ist aus dem Katalog Ic der Firma Schmidt & Haensch zu ersehen.

### 3. Beschreibung und Handhabung der Saccharimeter.

Ein vollständiger Apparat mit doppelter Quarzkeilkompensation ist in der Abb. 24 wiedergegeben. Die Beleuchtungslampe befindet sich an einem fest mit dem Bockstativ verbundenen Arm, so daß die Entfernung von der Kondensorlinse der Beleuchtungseinrichtung *B* festgelegt ist, die Lampe läßt sich in einer Führung in der Höhenlage verstellen, kleine Änderungen in der Seitenrichtung erfolgen durch die Schraube *J*. Im Blendschirm befindet sich das zur Beleuchtung der Meßvorrichtung *M* erforderliche Prisma *G*, *F* ist das Beobachtungsfernrohr; bei *P* liegt der Polarisator. Die ganze Kompensationseinrichtung befindet sich in einer Schutzhülle, die an der rechten Seite einen Schieber trägt, durch den eine zur Korrektur der Nullpunktstellung dienende Schraube verdeckt wird. Die Triebknöpfe für die beiden Quarzkeile befinden sich unterhalb

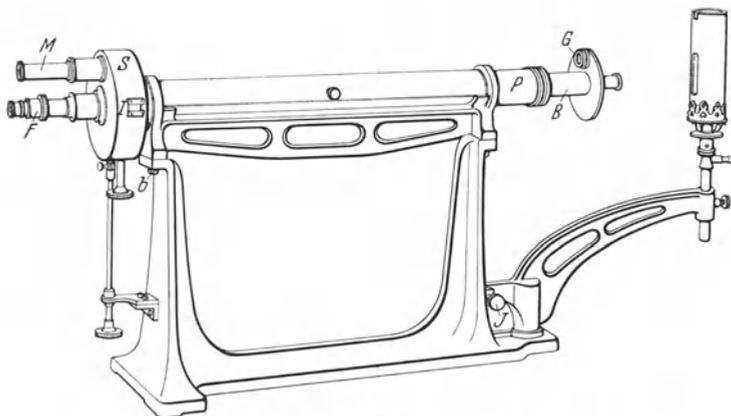


Abb. 24. Polarisationsapparat mit doppelter Quarzkeilkompensation.  
Erklärung im Text. (Hersteller: Schmidt & Haensch.)

der Schutzhülle; sie sind von ganz verschiedener Länge für den Arbeits- und Kontrollkeil, um Verwechslungen zu vermeiden.

Zur Feststellung der Temperatur der Kompensationseinrichtung ist die Schutzhülle oft mit einer Vorrichtung zum Anbringen eines Thermometers versehen. In der Beleuchtungseinrichtung *B* befindet sich ein Glasgefäß von 1,5 cm Länge mit planparallelen Wänden, zur Aufnahme der Filterflüssigkeit. Wird keine Filterlösung benutzt, so muß das Gefäß mit Wasser gefüllt werden, damit keine Störung im Strahlengang innerhalb des Apparates auftritt. Die Filterflüssigkeit besteht aus 6%iger Kaliumbichromatlösung. Sie dient zur Beseitigung der blauen und violetten Strahlen, denn wenn auch die Rotationsdispersionen für Quarz und Saccharose annähernd gleich sind, so machen sich doch die Unterschiede zwischen beiden bei großen Drehungswinkeln durch Aufhellung und verschiedene Färbung der Photometerhälften bemerkbar. Nach SCHÖNROCK ist es zu empfehlen, das Filter stets zu benutzen, da sich nur so Differenzen zwischen den Ablesungen verschiedener Beobachter vermeiden lassen.

Die Ablesung der Skala, deren nutzbare Länge etwa 30 mm beträgt, geschieht in VENTZKE-Graden (s. S. 386). Bei einfacher Keilkompensation lassen sich Werte von  $-25^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}$  VENTZKE ablesen, der Nonius gibt direkt die  $\frac{1}{10}$  Grade. Bei doppelter Keilkompensation lassen sich mit dem Arbeitskeil Rechtsdrehungen von  $0-100^{\circ}$  VENTZKE, mit dem Kontrollkeil Linksdrehungen von  $0-100^{\circ}$  VENTZKE kompensieren, doch muß, wenn der eine Keil betätigt wird, der andere in der Nullstellung fixiert bleiben. Die Bestimmung des

Gehaltes einer Zuckerlösung mit Arbeits- und Kontrollkeil geschieht so, daß man zuerst bei feststehendem Kontrollkeil mit dem Arbeitskeil die Drehung der Lösung kompensiert und abliest, dann fixiert man den Arbeitskeil, entfernt das Rohr mit der Lösung aus dem Apparat, stellt mit dem Kontrollkeil die Nullstellung wieder her und liest ab. Man erhält so zwei voneinander unabhängige Ablesungen desselben Drehungswinkels, die bei exakter Einstellung und einwandfreier Skala miteinander übereinstimmen müssen.

Die Unterschiede in den einzelnen Apparatetypen sind verhältnismäßig gering; es wechseln die Art des Polarisators, — Halbschatten- oder Drittelschattenapparate —, die Kompensationseinrichtung — einfache oder doppelte — und die Länge der Quarzkeile. So werden für die Untersuchung des Rübensaftes Apparate mit abgekürzter Skala von 0—40° VENTZKE geliefert, bei denen manchmal die Bewegung des Quarzkeiles durch Zahnräder auf einen Zeiger übertragen wird, der das Ergebnis auf einer stark vergrößerten Skala anzeigt.

Für genaue Messungen ist zu beachten, daß der an der Saccharimeterskala abgelesene Gradwert von der Temperatur abhängig ist. Im allgemeinen sollen die Messungen auf 20° reduziert werden, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Die Reduktionsgleichungen sind von SCHÖNROCK<sup>1</sup> auf Grund sehr exakter Untersuchungen aufgestellt worden. Der Drehungswert in Kreisgraden irgendeines Punktes auf der Skala nimmt infolge der Temperaturabhängigkeit des Brechungsexponenten des Quarzes und wegen des Unterschiedes in dem Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur optischen Achse mit steigender Temperatur ab; andererseits nimmt er wegen des Ausdehnungskoeffizienten der Nickelinskala und der mit steigender Temperatur wachsenden Drehung des Quarzes zu. Der zweite Einfluß überwiegt, es nimmt der irgendeinem Punkte der Skala entsprechende Drehungswert  $w$  mit steigender Temperatur zu nach der Formel

$$w_t = w_{20} + w_{20} \cdot 0,000148 (t - 20). \quad (19)$$

Zur Reduktion der Ablesung an der Saccharimeterskala in VENTZKE-Graden auf 20° dient bei annähernd normalen Zuckerlösungen, d. h. in der Nähe des Hundertpunktes die Gleichung

$$v_{20} = v_t + v_t \cdot 0,000609 (t - 20). \quad (20)$$

Die Gleichung ist gültig, wenn die Zuckerlösung, die durch ihren Prozentgehalt definiert ist, dieselbe bleibt; außerdem müssen Zuckerlösung und Kompensationseinrichtung die gleiche Temperatur haben.

#### 4. VENTZKE-Skala.

Die vorher wiederholt erwähnte Einteilung der Saccharimeterskala in VENTZKE-Grade hat den Vorteil, daß sich direkt die Zuckerprozentage der untersuchten Substanz ablesen lassen. An sich ließe sich die lineare Skala der Kompensationseinrichtung auch in Kreisgrade einteilen, jedoch würde dann die Bestimmung der Zuckerprozentage, auf die es ja bei den Arbeiten mit Saccharimetern in der Hauptsache ankommt, eine zwar einfache, so doch zeitraubende Umrechnung erfordern. Das Prinzip der Saccharimerteilung ist folgendes: Hat eine Lösung von reinem Zucker, die  $a$  g in 100 ccm Lösung enthält, bei einer Schichtdicke von 20 cm die Drehung  $\alpha_1$ , hat eine zweite Lösung mit ebenfalls  $a$  g eines unreinen Zuckers, der  $p$  % Reinzucker in 100 ccm Lösung enthält, bei der gleichen Schichtdicke die Drehung  $\alpha_2$ , dann verhält sich, wenn die Drehungen den Konzentrationen streng proportional sind,  $\alpha_1 : \alpha_2 = a : \frac{a \cdot p}{100}$  und es ist  $p = \frac{100 \cdot \alpha_2}{\alpha_1}$ .

<sup>1</sup> SCHÖNROCK: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1904, 41, 521.

Bezeichnet man den Punkt  $\alpha_1$ , der einem 100%igen Zucker entspricht, als 100-Punkt und teilt die Skala zwischen 0 und 100 in 100 gleiche Teile, dann ergibt die Ablesung von  $\alpha_2$  den Gehalt der abgewogenen Substanz an Zucker in Prozenten. Die diesem 100-Punkt entsprechende Menge  $a$  wird als Normalgewicht, die Lösung von  $a$  g in 100 ccm als Normallösung bezeichnet, dabei muß der Zahlenwert für  $a$ , der an sich beliebig gewählt werden kann, festgelegt werden.

VENTZKE<sup>1</sup> hat zuerst diese Art der Skaleneinteilung vorgeschlagen; daher werden die in Deutschland und allen anderen Ländern mit Ausnahme von Frankreich üblichen Skalen als VENTZKE-Skalen bezeichnet, die Unterteilungen von 1—100 als VENTZKE-Grade. Er wählte als Normallösung eine solche, die bei 17,5° ein spezifisches Gewicht von 1,1000 besitzt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Bei zuckerhaltigen Substanzen lassen sich jedoch keine übereinstimmenden Resultate erzielen, da die Art der Beimengungen wegen ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes die Dichte der Lösung zu sehr beeinflußt; richtige Resultate erhält man nur bei reinen Zuckerlösungen. Man bestimmte daher die Konzentration der VENTZKESchen Normallösung und kam damit zu einem Normalgewicht. Es wurde gefunden, daß die Normallösung in 100 ccm 26,048 g Saccharose enthält, mit Messinggewichten in Luft gewogen; die Angabe bezieht sich wohl auf wahre Kubikzentimeter. In der Folge traten Unstimmigkeiten dadurch auf, daß statt der wahren die MOHRschen Kubikzentimeter eingeführt wurden; das MOHRsche Liter ist um 2,34 ccm größer als das wahre. Um zu einer eindeutigen Grundlage zu kommen, wurde im Jahre 1900 von der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen die Normallösung, wie folgt, definiert<sup>2</sup>:

Man wägt 26,00 g reinen Zucker in der Luft mit Messinggewichten bei 20° ab, und füllt in einem Kolben mit Wasser auf 100 metrische (wahre) Kubikzentimeter auf. In einem Rohr von 200 mm Länge ergibt diese Lösung bei 20° eine Drehung von 100° VENTZKE. Sämtliche Arbeiten, auch die Herstellung der Lösungen, sollen bei einer Temperatur von 20° erfolgen.

Für die Messung der Drehung sollen nur Halbschattenapparate verwendet werden. Es ist notwendig, daß der Stand der Apparate während der Messung nicht verändert wird, und daß die Lichtquelle so weit entfernt steht, daß der Polarisator durch sie nicht merklich erwärmt wird. Um jede Beeinflussung der Messung durch Temperaturschwankungen zu vermeiden, ist es notwendig, die Temperatur des Untersuchungszimmers wenigstens 2 Stunden vor der Messung auf die Temperatur von 20° zu bringen. Die Möglichkeit, mit der so definierten Normallösung den Hundertpunkt festzulegen, hängt davon ab, wieweit es gelingt, eine absolut reine und trockene Saccharose herzustellen. Zu diesem Zwecke sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Die Differenzen in den Resultaten sind sicher in der unterschiedlichen Reinheit der benutzten Zucker begründet. Für die Praxis kommt daher die Eichung der Skala mit Normallösungen nicht in Betracht. Man benutzt zu diesem Zwecke vielmehr sog. Normalquarzplatten, das sind Platten aus rechtsdrehendem Quarz, deren Dicke so gewählt ist, daß ihre Drehung gleich der der oben definierten Zuckerlösung ist. Aus der Drehung einer allen Anforderungen entsprechenden Normallösung bei gegebener Temperatur und Wellenlänge und aus der bekannten spezifischen Drehung des Quarzes bei gleicher Temperatur und Wellenlänge läßt sich die Dicke der Normalplatte zu etwa 1,5950 mm berechnen. Man definiert nunmehr den Hundertpunkt nicht mehr durch die Drehung der Normallösung, sondern durch

<sup>1</sup> VENTZKE: Journ. prakt. Chem. 1842, 25, 84; 1843, 28, 111. Zit. nach LANDOLT, S. 334.

<sup>2</sup> Nach SCHÖNRÖCK: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1904, 41, 523.

die Drehung der Normalquarzplatte und bezieht alle Saccharimeterskalen auf die gleiche Platte. Den in Deutschland gebräuchlichen Zuckerskalen liegen Untersuchungen von SCHÖNRÖCK-HERZFELD zugrunde. Nach SCHÖNRÖCK entspricht der durch die Vereinbarung von 1900 festgelegten Normallösung eine Normalquarzplatte von  $34,657^{\circ}$  Drehungsvermögen für spektral gereinigtes Natriumlicht. Daraus ergibt sich der Umrechnungsfaktor für VENTZKE-Grade in Kreisgrade zu

$$1^{\circ} \text{ VENTZKE} = 0,3466 \text{ Kreisgrade.}$$

Ist die Drehung einer allen Anforderungen entsprechenden Zuckerlösung in Kreisgraden bekannt, ebenso die spezifische Drehung des Quarzes bei der gleichen Wellenlänge und Temperatur, so läßt sich die Dicke der Normalplatte aus diesen Werten berechnen. Es empfiehlt sich, dann die Drehung der Normallösung durch die der Normalplatte zu definieren und auf diese alle Saccharimeterskalen zu beziehen. Bei der älteren VENTZKE-Skala (MOHRsches Liter) entsprach der Hundertpunkt  $34,69$  Kreisgraden, die durch die Vereinbarung von 1900 festgelegte Normallösung entspricht nach SCHÖNRÖCK einer Normalquarzplatte von  $34,657^{\circ}$  Drehungsvermögen für spektral gereinigtes Natriumlicht bei  $20^{\circ}$ . Dieser Wert ist den in Deutschland gebräuchlichen Zuckerskalen zugrunde gelegt. Eine Kontrolle des SCHÖNRÖCKschen Wertes wurde von BATES und JACKSON<sup>1</sup> mit aller erdenklichen Sorgfalt durchgeführt. Nach ihren Untersuchungen beträgt die Drehung der Normal-Zuckerlösung bei  $20^{\circ}$  für Natriumlicht von der Wellenlänge  $5892,5 \text{ \AA.E.}$   $34,617^{\circ}$ . Als Lichtquelle wurde ein Auerbrenner mit Bichromatfilter (15 mm einer 6%igen Kaliumbichromatlösung) verwendet, da diese Lichtquelle vom Kongreß für einheitliche Methoden in der Zuckeruntersuchung im Jahre 1912 offiziell angenommen worden ist. Der Drehungswinkel der Normal-Quarzplatte weicht wegen des Unterschiedes in der Rotationsdispersion von diesem Wert ein wenig ab und beträgt  $34,620^{\circ}$ , ebenfalls bei  $20^{\circ}$  für  $\lambda = 5892,5 \text{ \AA.E.}$  Für die Richtigkeit dieses Wertes spricht die Übereinstimmung des aus der beobachteten Drehung berechneten Wertes der spezifischen Drehung der Normal-Zuckerlösung

$$[\alpha]_{20}^{5892,5} = 66,529^{\circ} \quad (21)$$

mit dem allgemein angenommenen Wert des spezifischen Drehungsvermögens von  $66,502^{\circ}$ , während sich mit dem SCHÖNRÖCK-HERZFELDSchen Wert hierfür  $66,627^{\circ}$  ergibt.

In Untersuchungen, die in der physikalisch-technischen Reichsanstalt im Jahre 1927 zum Abschluß gebracht wurde, konnte gute Übereinstimmung mit dem Resultat von BATES und JACKSON erzielt werden. Die sehr reinen Saccharoseproben waren vom Institut für Zuckerindustrie des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie geliefert worden. Es ist demnach der neue Hundertpunkt definiert durch die Quarzplatte, welche Natriumlicht um  $34,620$  Kreisgrade bei  $20^{\circ}$  dreht. Aus der Differenz gegenüber dem SCHÖNRÖCK-HERZFELDSchen Wert von  $34,657^{\circ}$  ergibt sich durch Umrechnung, daß der bisher gültige Hundertpunkt um  $0,13^{\circ}$  VENTZKE heruntersetzt werden muß. Jedoch kommt diese Korrektur nach SCHÖNRÖCK<sup>2</sup> nur für wissenschaftliche Messungen in Frage. In der Zuckerpraxis kommt es in der Hauptsache nur auf die Rohzucker mit  $90\text{--}97^{\circ}$  VENTZKE Polarisation an, deren Lösungen vor dem Polarisieren stets erst mit Bleiessig oder ähnlichem geklärt und dann filtriert werden; in diesem Fall liefert die bisherige Skala die richtigen Werte für den Zuckergehalt. Es dürfte daher kein Grund vorliegen, von dem allgemeinen gebräuchlichen Hundertpunkt abzugehen. Nur hat man zu beachten, daß bei der Prüfung reiner Zucker,

<sup>1</sup> BATES u. JACKSON: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1917, **67**, 347.

<sup>2</sup> SCHÖNRÖCK: Zeitschr. Instrumentenkunde 1925, **45**, 231.

sog. Weißzucker, zu den beobachteten Polarisationen in der Nähe von  $100^{\circ}$  VENTZKE noch  $0,13^{\circ}$  hinzugezählt werden müssen, um den wahren Zuckergehalt zu bekommen. Nach dieser Neubestimmung ist nunmehr zu setzen:

$$1^{\circ} \text{ VENTZKE} = 0,3462 \text{ Kreisgrade.}$$

Die französische Skala, die als SOLEIL-Skala bezeichnet wird, weicht infolge einer anderen Definition des Normalgewichtes von der sonst international angenommenen VENTZKE-Skala ab. Zur Herstellung der französischen Normallösung werden 16,29 g Zucker in Luft mit Messinggewichten gewogen, zu 100 französischen ccm gelöst; das Volumen entspricht 100,106 wahren ccm. Der Umrechnungsfaktor ist

$$1^{\circ} \text{ SOLEIL} = 0,21666 \text{ Kreisgrade.}$$

Der Hundertpunkt entspricht ungefähr der Drehung von 1 mm Quarz für die *D*-Linie bei  $20^{\circ}$ .

Nach SCHÖNROCK<sup>1</sup> werden jetzt auch in der Zuckerpraxis Frankreichs nur noch metrische Kubikzentimeter benutzt; das Normalgewicht von 16,29 g ist nicht geändert, ebenso wie die Drehung von  $21,67$  Kreisgraden. Es ist also zu setzen

$$1^{\circ} \text{ SOLEIL} = 0,2167 \text{ Kreisgrade (D-Linie) bei } 20^{\circ}.$$

Die Kenntnis des Umrechnungsfaktors macht es möglich, auch die Drehung anderer Stoffe im Saccharimeter zu bestimmen, nur muß, wenn die Rotationsdispersionen des Quarzes und der Substanz stark voneinander abweichen, monochromatisches Licht benutzt werden. Um die Umrechnungen überflüssig zu machen, hat man „Normalgewichte“ auch für andere Substanzen bestimmt, d. h. die Gewichtsmengen, welche zu 100 ccm gelöst und im 2-dm-Rohr polarisiert, eine Drehung ( $\lambda = 5892,5$ ) um  $34,66$  Kreisgrade =  $100^{\circ}$  VENTZKE ergeben. So ist nach JACKSON<sup>2</sup> das Normalgewicht der Glucose, bezogen auf die SCHÖNROCK-HERZFELDSche Skala  $32,264$  g mit Messinggewichten in Luft gewogen. Bei geringeren Konzentrationen als Normal ergeben sich Abweichungen.

Zur Kontrolle der Saccharimeterteilungen werden Quarzplatten in genau definierter Dicke benutzt. Wichtig ist eine vollkommen spannungslose Lagerung dieser Platten in besonderen Fassungen, da auch schon bei geringem Druck die Drehung des Quarzes sich stark ändert. Mit diesen Platten lassen sich nur einige Punkte der Skala kontrollieren. Eine vollständige Nacheichung Punkt für Punkt ist bei Verwendung der Kontrollbeobachtungsröhren (S. 398) möglich, bei denen jeder Teilstrich durch Einstellung der entsprechenden Schichtdicke an der Röhre kontrolliert werden kann.

## IV. Zubehörteile der Polarisationsapparate.

### 1. Lichtquellen.

#### a) Natriumlampen.

Da der Zahlenwert der spezifischen Drehung einer Substanz infolge der Dispersion des Drehungsvermögens von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängig ist, müssen bei Apparaten mit Kreisteilung die Messungen mit monochromatischem Licht durchgeführt werden. Die Anforderungen, die an die spektrale Reinheit des Lichtes zu stellen sind, sind um so größer, je größer der zu messende Drehungswinkel und je größer die Rotationsdispersion der zu beobachtenden Substanz ist, denn bei nicht genügend gereinigtem Licht tritt in beiden Fällen eine bei der Messung sehr störende verschiedene Färbung der beiden Gesichtsfeldhälften auf, die unter Umständen eine genaue Ablesung unmöglich machen kann.

Als monochromatisches Licht wird in den meisten Fällen das gelbe Natriumlicht, bzw. die *D*-Linie, benutzt und die Angabe der spezifischen Drehung auf

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN: Phys.-chem. Tabellen, 2. Erg.-Bd., S. 880, 1931.

<sup>2</sup> JACKSON: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1920, 70, 632.

diese Wellenlänge bezogen, weil das Natriumlicht sich in einfachster Weise durch Einführung der Dämpfe von Natriumchlorid, -bromid, -carbonat oder -hydroxyd in die nichtleuchtende Bunsenflamme herstellen läßt. Speziell für die Beleuchtung von Polarimetern ist eine große Reihe von Konstruktionen solcher Gasnatriumlampen beschrieben worden, die sich im wesentlichen nur durch die Art der Salzzuführung unterscheiden und das gemeinsam haben, daß die Flamme innerhalb eines Kamins oder Kastens brennt, um eine direkte Beleuchtung des verdunkelten Beobachtungsraumes und damit eine Störung der Dunkeladaptation des Beobachters möglichst zu verhindern. In dem Kamin befindet sich eine kleine Öffnung, durch die das zur Beleuchtung des Polarimeters erforderliche Lichtbündel austreten kann. Die Abb. 24 zeigt eine derartige Lampe in Verbindung mit dem Polarisationsapparat; der Brenner befindet sich auf einem in der Höhe

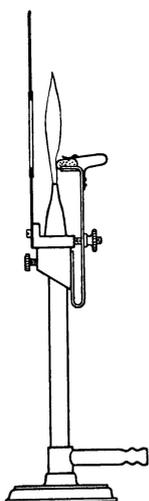


Abb. 25.  
Natriumbrenner  
nach WEIGERT.

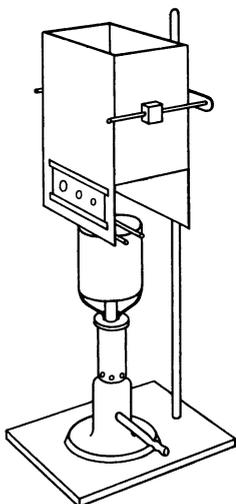


Abb. 26. Natriumlampe  
nach LANDOLT.

verstellbaren Stativ, der Kamin hat an der Seite einen Schlitz neben der Öffnung, durch den der zur Aufnahme des Salzes dienende Platin- oder Porzellanring in die Flamme eingeführt werden kann. Dieser Ring befindet sich an einer seitlich angebrachten drehbaren Messingstange, und kann so zum Nachfüllen von Substanz aus der Flamme entfernt werden. Die Öffnung des Kamins läßt sich durch eine Blechtür bis auf einen kleinen Spalt abschließen. Analoge Konstruktionen sind für Spiritus- bzw. Petroleumbrenner erhältlich.

WEIGERT<sup>1</sup> beschreibt eine Lampe (Abb. 25), bei der mit einer besonderen Haltevorrichtung ein mit der Salzlösung getränktes Bimssteinstück in die Flamme gebracht wird, wodurch eine breite, leuchtende Fläche erhalten wird.

LANDOLT<sup>2</sup> benutzt einen MÜENCKE-Brenner, über den er einen viereckigen Blechkasten setzt; die vordere Seite besitzt eine große runde Öffnung, vor der sich ein Messingstreifen mit drei

verschieden großen Löchern bewegen läßt (Abb. 26). Die Einführung der Substanz erfolgt in der Weise, daß kleine aufgerollte Stücke von Nickeldrahtnetz in geschmolzenes Natriumchlorid gebracht und mit Nickeldrähten über dem Brenner befestigt werden.

Einfacher läßt sich die gelbe Flamme dadurch herstellen, daß man nach REED<sup>3</sup> über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner ein Stück Asbestpappe mit einer großen Öffnung anbringt. Auf diese Pappe legt man ein Stück Asbestpapier, in das mit einem Korkbohrer ein kreisförmiges Loch geschnitten ist; auf den Rand dieses Loches streut man Natriumchlorid oder -carbonat, das in der Flamme schmilzt und sich in das Papier einsaugt.

In allen Fällen, in denen Natriumchlorid in die Flamme eingeführt wird, muß dieses vorher auf Rotglut erhitzt werden, um die eingeschlossene Mutterlauge zu beseitigen; sonst dekrepitiert das Salz in der Flamme und durch versprühende Teilchen kann die Apparatur beschädigt werden. Statt des Natriumchlorids ist die Benutzung von entwässertem Natriumbromid empfohlen worden, das zwar wegen seiner stärkeren Verdampfung in der Bunsenflamme ein wesentlich helleres Licht gibt, aber den Nachteil hat, daß aus der Flamme Bromdämpfe austreten, so daß man nur unter einem gut ziehenden Abzuge arbeiten kann.

Ein sehr helles Licht liefern nach GÜMLICH<sup>4</sup> auch aus geschmolzenem Natriumcarbonat gegossene Stäbchen von etwa 6 mm Dicke und 15 cm Länge in der Gebläseflamme; sie brennen aber ziemlich schnell ab.

<sup>1</sup> WEIGERT: OSTWALD-LUTHER, Physikochemische Messungen, S. 685. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1925. Hersteller: Zeiß.

<sup>2</sup> LANDOLT: Zeitschr. Instrumentenkunde 1884, 4, 390. Zit. nach LANDOLT, S. 357.

<sup>3</sup> REED: Zeitschr. Instrumentenkunde 1895, 12, 165.

<sup>4</sup> GÜMLICH: Zeitschr. Instrumentenkunde 1896, 16, 111.

α) Reinigung des Natriumlichtes. Das Licht der Natriumlampen genügt nur bei geringer Ablesegenauigkeit bzw. kleinen Drehungswinkeln den Anforderungen, die an die Monochromasie gestellt werden müssen, da der Bunsenbrenner außer den beiden Natriumlinien noch weitere Linien und vor allem infolge des Vorhandenseins glühender fester Teilchen auch ein, wenn auch nur schwaches, kontinuierliches Spektrum liefert. Für genauere Messungen muß daher noch eine Reinigung des Lichtes von den fremden Beimengungen durch geeignete Lichtfilter erfolgen. In vielen Fällen genügt die Einschaltung einer 3 cm dicken Schicht einer 3–6%igen Kaliumbichromatlösung, durch die das blauviolette Ende des Spektrums unschädlich gemacht wird, jedoch wird Rot von diesem Filter durchgelassen. Derartige Bichromatfilter oder auch Bichromatkrystalle werden bei vielen einfacheren Apparaten, die nur zur Messung mit der *D*-Linie verwendet werden können, mitgeliefert und sind im Apparat hinter der Eintrittspupille angebracht.

Eine weitergehende Reinigung, bei der, allerdings auf Kosten der Helligkeit, auch das rote Licht entfernt wird, erreicht man mit dem LIPPICHSchen Natriumfilter<sup>1</sup>, das aus zwei hintereinandergeschalteten Flüssigkeitsfiltern besteht, einer Lösung von Kaliumbichromat und einer Lösung von Uransulfat. Da die Uransulfatlösung nicht sehr beständig ist und häufig erneuert werden muß, soll die Vorschrift für die Herstellung der Lösung nach LANDOLT<sup>2</sup> hier wiedergegeben werden: Das LIPPICHSche Lichtfilter ist eine Absorptionszelle, bestehend aus zwei Kammern, die das Licht nacheinander durchsetzt, und die durch Planplatten geschlossen sind. Die größte der Kammern hat eine Länge von 10 cm, die kleinere eine Länge von 1,5 cm. Die größere Kammer wird mit einer 6%igen und filtrierten Lösung von Kaliumdichromat in Wasser gefüllt. In die kleinere Kammer kommt eine Uransulfatlösung,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ . Diese ist tief grün und muß erst durch Reduktion aus dem entsprechenden Uranylalz  $\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4$  hergestellt werden. Da die Uransulfatlösung an der Luft wieder durch Oxydation in die gelbe Uranylalzlösung übergeht, so muß man für guten, luftdichten Verschuß der Absorptionszelle Sorge tragen und ihre Füllung von Zeit zu Zeit erneuern. Die Herstellung der Uransulfatlösung hat folgendermaßen zu geschehen: 5 g Uranum sulfuricum purissimum werden in 100 ccm Wasser gelöst und 2 g reines Zink in Pulverform zugefügt. Sodann werden 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure in drei Partien zugesetzt und immer abgewartet, bis die Reaktion nahe vorüber ist; die Flasche bleibt hierbei verschlossen. Nach dem Zusetzen der letzten Partie bleibt die verschlossene Flasche etwa 6 Stunden stehen, dann wird die Flüssigkeit filtriert und sogleich in die Kammer gefüllt, und zwar so, daß eine möglichst kleine Luftblase zurückbleibt. Nach einem Tage etwa ist die Lösung zur Ruhe gekommen; sie hält sich 1–2 Monate hindurch konstant. Die unten angegebenen Gewichte und Volumen müssen bis auf 1% ihres Betrages genau eingehalten werden.

β) Tröge für Filterflüssigkeiten. Als Filtertröge für das LIPPICH-Filter dienen Glasringe von etwa 40 mm Durchmesser, deren Länge der gewünschten Filterdicke entspricht, und die an den Enden senkrecht zur Achse abgeschliffen sind. Die Enden werden mit kreisrunden Glasplatten verschlossen. Im Rohr befindet sich zum Einfüllen der Lösung eine Öffnung, die durch einen Glasstopfen verschlossen werden kann. Um eine stabile Aufstellung zu ermöglichen, werden diese runden Cüvetten in mit einem Schlitz versehene Metallrohre geschoben. Die Metallrohre besitzen an beiden Enden viereckige Platten, als Abschluß, oder sie werden in geeigneter Weise auf ein Stativ montiert. Für Filterflüssigkeiten werden auch häufig die LEYBOLDSchen Tröge benutzt, viereckige Glascüvetten; die Glasplatten der Wände sind mit einer Emaillemasse miteinander verkittet, einander gegenüberliegende Wände sollen parallel sein.

γ) Optischer Schwerpunkt des durch Filter gereinigten Natriumlichtes. Durch die beschriebenen Filteranordnungen läßt sich das Natriumlicht soweit reinigen, daß auch bei großen Drehungswinkeln das Auge trotz des Einflusses der Rotationsdispersion keinen Unterschied in der Färbung der Vergleichsfelder feststellen kann. Trotzdem ergeben die verschiedenen Lichtquellen und Filter bei sehr genauen Messungen an der gleichen Substanz verschiedene Drehungswinkel. Der Grund ist folgender:

Die Natriumbrenner emittieren, wie oben erwähnt, außer der *D*-Linie, die bekanntlich aus zwei Komponenten besteht, wegen der in den Salzen immer vorhandenen Verunreinigungen noch Linien anderer Elemente. Außerdem liefern sie ein kontinuierliches Spektrum, das durch den in der Bunsenflamme glühenden Kohlenstoff hervorgerufen wird. Wird

<sup>1</sup> Zeitschr. Instrumentenkunde 1892, 12, 340.

<sup>2</sup> LANDOLT: S. 362.

aus diesem Spektrum durch ein Filter ein so schmaler Wellenlängenbereich  $\lambda_1$  bis  $\lambda_2$  herausfiltriert, daß das Auge keinen Farbunterschied mehr feststellen kann, so müssen doch die Grenzwellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , wenn sie jede für sich als streng monochromatische Lichtquellen für Messungen benutzt würden, wegen der Rotationsdispersion verschiedene Drehungswerte  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  ergeben. Die Messung mit dem ganzen Wellenlängenbereich ergibt einen Drehungswinkel  $\alpha_3$ , der zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  liegt; dieser Wert entspricht einer Wellenlänge  $\lambda_3$  zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , die, als streng monochromatische Lichtquelle benutzt, eben diesen Drehungswert  $\alpha_3$  ergeben würde. Diese Wellenlänge  $\lambda_3$  bezeichnet man als effektive Wellenlänge des benutzten Spektralbereiches. Bei gegebenem Wellenlängengebiet  $\lambda_1$  bis  $\lambda_2$  hängt die Lage dieser effektiven Wellenlänge nur von der Energieverteilung im Spektrum der Lichtquelle ab, d. h. sie ist abhängig von der Art und Temperatur der Lichtquelle, aber unabhängig von der zu untersuchenden Substanz, solange diese für das ganze Gebiet  $\lambda_1$  bis  $\lambda_2$  das gleiche Absorptionsvermögen besitzt. Andernfalls würde während des Durchganges des Lichtes durch die Substanz infolge der verschiedenen Absorption für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  das Intensitätsverhältnis von  $\lambda_1$  zu  $\lambda_2$  geändert werden. Die Abhängigkeit der Energieverteilung im Spektrum von der Art der Lichtquelle zeigt sich bereits bei den beiden Komponenten der *D*-Linie, deren Intensitätsverhältnis stark abhängig ist von der Art, wie die Natriumflamme erzeugt wird, vor allem von der Temperatur des benutzten Brenners.

Würden die für die Reinigung des Lichtes benutzten Filter scharfe Absorptionsgrenzen haben, d. h. würde das von den Filtern durchgelassene Spektralgebiet überall völlig ungeschwächt das Filter passieren, während der Rest des Spektrums völlig absorbiert wird, so würde die effektive Wellenlänge dieselbe sein, als wenn dasselbe Wellenlängengebiet aus einem Spektrum der gleichen Lichtquelle mit einem Monochromator herausgeschnitten würde; es würde die Lage der effektiven Wellenlänge lediglich abhängig sein von der Breite des Spektralgebietes und von der Energieverteilung in der Lichtquelle. Da es aber Filter mit so scharfen Absorptionsgrenzen nicht gibt — es fällt die Menge des durchgelassenen Lichtes von einer Stelle größter Durchlässigkeit nach beiden Seiten hin ab —, so ist die Energieverteilung im filtrierten Licht eine andere als in der ursprünglichen Lichtquelle, und damit verschiebt sich auch die Lage der effektiven Wellenlänge. Man kann das filtrierte Licht gewissermaßen als neue Lichtquelle mit anderer Energieverteilung ansehen, für die sich wiederum wie oben eine effektive Wellenlänge angeben läßt, die hier als „optischer Schwerpunkt“ des Filters<sup>1</sup> bezeichnet wird, die aber, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, keineswegs identisch mit dem Durchlässigkeitsmaximum des Filters zu sein braucht. Die Angabe des optischen Schwerpunktes eines Filters hat nur Wert in Verbindung mit der Angabe der benutzten Lichtquelle. SCHÖNRÖCK<sup>2</sup> gibt für eine Reihe der üblichen Anordnungen folgende Tabelle 3.

Tabelle 3. Optische Schwerpunkte.

Lichtquelle	Reinigung	Optischer Schwerpunkt in $\mu$
Bunsenflamme mit NaCl	10 cm Schicht einer 9%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in Wasser + 1 cm Schicht einer $CuCl_2$ -Lösung mit 1 g Salz auf 6,35 ccm Wasser	0,588 86
Intensiv-Natriumbrenner	Vollkommen spektral gereinigt	0,589 24
Bunsenflamme mit NaCl oder NaBr	10 cm Schicht einer 6%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung + 1,5 cm einer tiefgrünen $U_2O_8$ -Lösung	0,589 27
Weißes Licht	Spektral zerlegt und auf die Mitte der beiden <i>D</i> -Linien eingestellt	0,589 30
Bunsenflamme mit NaCl	10 cm Schicht einer 9%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung	0,589 44
Bunsenflamme mit NaBr	10 cm Schicht einer 9%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung	0,589 92

<sup>1</sup> SCHÖNRÖCK: Über die Theorie des optischen Schwerpunktes. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1907, 57, 217.

<sup>2</sup> SCHÖNRÖCK: Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 755.

δ) Elektrische Natriumlampen. Neuerdings sind von der Osram-Gesellschaft auch elektrische Natriumlampen in den Handel gebracht worden, die vor den Gaslampen den Vorzug haben, daß sie ein sehr reines Licht geben, bei dem vor allem der kontinuierliche Untergrund fehlt; ferner wird die Entwicklung von Salzdämpfen und das Nachfüllen von Substanz vermieden. Die Lampe (Abb. 27) besteht aus einer evacuierten Röhre aus einem Spezialglas, welches von den Natriumdämpfen nicht angegriffen wird. In dieser Röhre sind zwei Glühelktroden, zwischen den Zuleitungen 1 und 2 bzw. 3 und 4. Die Zuleitungen befinden sich mit samt dem Sockel in einem besondern Schutzgehäuse, das durch einen Isolator abgeschlossen wird. Die Benutzung der Lampe ergibt sich aus dem Schaltungsschema. Zwischen den Drähten 2 und 4 befindet sich ein Taster, durch den der Strom so geschlossen werden kann, daß er die beiden Glühelktroden nacheinander durchfließt. Diese kommen zum Glühen, wodurch der Dampfdruck in der Lampe so weit gesteigert wird, daß nach kurzer Zeit, etwa nach 20 Sekunden, bei Öffnung des Tasters der Strom zwischen den beiden Elektroden durch die Lampe geht. Diese gibt anfangs ein bläuliches Licht, das aber bald in ein intensives gelbes Licht umschlägt. Die Lampen sind für Gleichstrom und Wechselstrom der üblichen Spannungen, bei Benutzung entsprechender Vorschaltwiderstände, lieferbar.

Das emittierte Licht enthält<sup>1</sup> außer dem Natriumdublett noch rote und grüne, sowie eine Reihe blauer und violetter Linien, deren Intensität jedoch etwa 10000mal geringer ist als die der Natriumlinien. Trotzdem ist bei Stoffen mit starker Rotationsdispersion noch eine Reinigung durch Filter oder Monochromatoren erforderlich. Bichromatlösung von 6% in Schichtdicken von 1—2 cm läßt noch grüne Linien bei 5683 und 5688 ÅE durch, die erst durch eine Schicht von 10—15 cm zurückgehalten werden. Das LIPPICHSche Natriumfilter gibt ein genügend reines Licht, ebenso das feste Glasfilter OG 2 der Firma Schott & Gen. in Jena. Eine praktisch vollständige Monochromasie erreicht man durch spektrale Zerlegung. Ein Monochromator für gelbes Licht in Verbindung mit der elektrischen Natriumlampe, bei der beide Teile fest mit dem Polarimeter verbunden werden können, wird von der Firma Schmidt & Haensch hergestellt. Die Verwendung dieser Einrichtung ist aber nur von Vorteil bei Kreisapparaten, während bei der Messung mit Keilpolarimetern kein ersichtlicher Nutzen vorhanden ist.

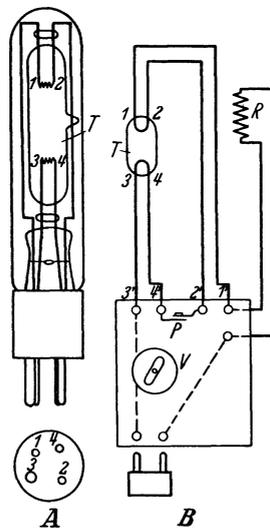


Abb. 27.  
Elektrische Natriumlampe.  
A) Lampe *T* mit Schutzgehäuse und Sockel.  
B) Schaltungsschema, *R* Widerstand, *V* Schalter, *P* Taster.

### b) Quecksilberdampflampen<sup>2</sup> und sonstige Lichtquellen.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens bei anderen Wellenlängen als der des Natriumlichtes kommt als Lichtquelle, die ein diskontinuierliches Spektrum liefert, fast ausschließlich die Quecksilberdampflampe in Frage. Die intensivsten Linien, die für polarimetrische Messungen benutzt werden können, liegen im Gelb bei 577/579, im Grün bei 546, im Blau bei 435/36 und im Violett bei 405 m $\mu$ . Um die Zahl der Linien im Sichtbaren zu vergrößern, können dem Quecksilber in den sog. Amalgamlampen andere Metalle wie Zink, Cadmium, Blei und Wismut zugesetzt werden, deren intensivste Linien neben den Quecksilberlinien auftreten. Die Abbildung des Spektrums einer Amalgamlampe ist in Abb. 19, S. 312 wiedergegeben. Die Ausblendung der einzelnen Linien aus

<sup>1</sup> M. STANĚK u. K. ŠANDERA: Zeitschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 1931, 55, 307.

<sup>2</sup> Vgl. S. 319.

dem Spektrum kann durch spektrale Zerlegung mit Monochromatoren (S. 395) vorgenommen werden. RÖSCH<sup>1</sup> benutzt für die Quecksilberdampfampe die in der Tabelle 4 angegebenen Glasfilterkombinationen.

Tabelle 4. Glasfilter für die Quecksilberdampfampe.

Farbe	$\lambda$ $\mu$	Hersteller
Rot . . . . .	625	Steeg u. Reuter Nr. 25
Gelb . . . . .	578	Steeg u. Reuter Nr. 26 + Ostwald Nr. 1
Grün . . . . .	546	Steeg u. Reuter Nr. 8 + Ostwald Nr. 4
Blaugrün . . . .	491	Steeg u. Reuter Nr. 18 + 18
Violett . . . . .	436	Ostwald Nr. 3a

## c) Lichtfilter.

WINTHER<sup>2</sup> gibt zur Isolierung der blauen Quecksilberlinie 436  $\mu$  ein Filter folgender Zusammensetzung an: 0,0075 g Rhodamin B (Höchst) + 2 g Chininsulfat + 6 ccm N.-Schwefelsäure je 100 ccm wäßrige Lösung.

Das Filter läßt 38% der Linie 436  $\mu$  durch und unmeßbare Spuren der Linien 405 und 366  $\mu$  (im Ultraviolett). Für die violette Linie 405  $\mu$  empfiehlt er eine Lösung von 0,03 g Diamantfuchsin I, grobe Krystalle (Badische Anilin- und Sodafabrik) + 4 g Chininhydrochlorid in 100 ccm 96%igem Alkohol. Dieses Filter läßt 34% der Linie 405  $\mu$  durch und eine Spur von 436  $\mu$ .

Tabelle 5. Flüssigkeitsfilter zur Herstellung von annähernd monochromatischem Licht aus weißem Licht.

Farbe	Schicht- dicke in mm	Farbstoffe	g-Substanz in 100 ccm Lösung	Optischer Schwerpunkt		Literatur
				AUER- Licht	NERNST- Brenner	
Rot . . . . .	20	Krystallviolett 5 BO Kaliummonochromat	0,005	665,9	665,3	LANDOLT, S. 388
	20		10,00			
Gelb . . . . .	70	Kaliumbichromat	6,00	589	589,4	LANDOLT, S. 377
	20		0,25 60,00			
Grün . . . . .	20	Viktoriagelb Kupferchlorid, 2 H <sub>2</sub> O	0,25	533,2—8	549,0	WINTHER: Zeitschr. phys. Chem. 1902, 41, 169
	20		60,00			
Hellblau . . . .	20	Doppelgrün S.F. Kupfersulfat, 5 H <sub>2</sub> O	0,02	488,5	495,8	LANDOLT, S. 389
	20		15,00			
Dunkelblau . . .	20	Krystallviolett 5 BO Kupferchlorid, 2 H <sub>2</sub> O	0,0025	465,5	474,6	WINTHER: Zeitschr. phys. Chem. 1902, 41, 169
	20		25,00			
Violett . . . . .	20	Krystallviolett 5 BO Kupfersulfat, 5 H <sub>2</sub> O	0,005	448,2	449,7	LANDOLT, S. 389
	20		15,00			

Annähernd monochromatische Spektralgebiete lassen sich auch aus weißem Licht durch geeignete Filter isolieren. Nähere Angaben finden sich bei LANDOLT<sup>3</sup>, bei WINTHER<sup>4</sup> und GROSSMANN und LANDAU<sup>5</sup>. GROSSMANN gibt

<sup>1</sup> S. RÖSCH: Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. u. Petrogr. 1929, 13, 73.

<sup>2</sup> WINTHER: Zeitschr. Elektrochem. 1913, 19, 389.

<sup>3</sup> LANDOLT: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1894, 27, 2872.

<sup>4</sup> WINTHER: Zeitschr. physikal. Chem. 1902, 41, 166.

<sup>5</sup> GROSSMANN u. LANDAU: Zeitschr. physikal. Chem. 1911, 75, 138.

folgende Zusammenstellung der von ihm benutzten Filter (Tabelle 5). Die optischen Schwerpunkte, die für AUER-Licht und für den NERNST-Brenner angegeben sind, liegen ziemlich gleichmäßig über das ganze Spektrum verteilt.

Bestimmung des optischen Schwerpunktes der Lichtfilter. Wie bei der Besprechung der Natriumlampen angegeben ist und wie sich auch aus der Tabelle 5 ergibt, hängt die Lage des optischen Schwerpunktes der Lichtfilter weitgehend von der Intensitätsverteilung in der benutzten Lichtquelle ab. Es muß der Schwerpunkt daher bei der Anwendung von Filtern stets vorher bestimmt werden. Das geschieht in verhältnismäßig einfacher Form durch Messung des Drehungswinkels einer normalen Quarzplatte, d. h. einer Platte von 1 mm Dicke. Da die Rotationsdispersion des Quarzes nach BOLTZMANN<sup>1</sup> durch eine Formel von der Form

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (13)$$

dargestellt wird, läßt sich aus dem gemessenen Winkel  $\alpha$  bei Kenntnis der Konstanten  $A$  und  $B$  die zugehörige Wellenlänge sehr genau bestimmen. GÜMLICH<sup>2</sup> hat aus Messungen an einer Quarzplatte von 1 mm Dicke im Wellenbereich von  $\lambda = 2,14$  bis  $\lambda = 0,21935 \mu$  die Konstanten errechnet und findet  $A = +7,12045$  und  $B = +0,146687$ . Setzt man in der BOLTZMANNschen Formel  $\lambda^2 = c$ , ferner  $\frac{A}{\alpha} = a$  und  $\frac{B}{\alpha} = b$ , so erhält man durch Auflösung der Gleichung nach  $c$

$$c = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{\alpha^2}{4} + b}$$

und die gesuchte Wellenlänge ist, ausgedrückt in  $m\mu$

$$\lambda = 10^3 \sqrt{c}.$$

SCHULZ<sup>3</sup> weist darauf hin, daß man bei der Verwendung von Filtern nicht zu starke Lichtquellen und zu kleine Halbschattenwinkel nehmen darf. Beide sind innerhalb bestimmter, durch die Größe des zu messenden Drehungswinkels und durch die Größe der Rotationsdispersion der zu untersuchenden Substanz gegebenen Grenzen zu halten. Es muß stets der Dispersionswinkel, d. h. die Winkeldifferenz zwischen dem Drehungswinkel der Grenzwellenlängen des Filterlichtes, klein sein gegenüber dem Halbschattenwinkel, da sonst Farbunterschiede im Photometerfeld auftreten.

Diese Bedingung ist im Gelbgrün und Blaugrün wegen der großen Farbunterschiedsempfindlichkeit des Auges in diesen Gebieten nur durch Verringerung der Intensität zu erfüllen. Als Beispiel für den Einfluß der Lichtintensität auf das Resultat führt er Vergleichsmessungen mit der sehr hellen Wolframpunktlampe und einer gewöhnlichen Glühlampe an. Während bei dieser ein Halbschatten von etwa  $10-12^\circ$  erforderlich war, damit merkliche Farbdifferenzen für eine Zuckerlösung mit  $7^\circ$  Drehung auftraten, wobei die Messung des Drehungswinkels mit einer Fehlergrenze von etwa 1% durchführbar war, konnte bei Verwendung der Wolframpunktlampe und  $0,5^\circ$  Halbschatten keine Stelle angenäherter Farbgleichheit mehr gefunden werden.

#### d) Monochromatoren.

Die einwandfreieste Reinigung des Lichtes für polarimetrische Zwecke erreicht man durch spektrale Zerlegung mit Monochromatoren. Man versteht darunter möglichst lichtstarke Spektroskope, die statt des Fernrohrökulars einen zweiten Spalt besitzen, durch den je nach der Breite des Spaltes ein mehr oder weniger breites Stück aus dem Spektrum herausgeschnitten wird. Bilateral-spalte<sup>4</sup>, deren Backen sich symmetrisch zu der Spaltmitte bewegen, sind den gewöhnlichen Spalten vorzuziehen. Die Einstellung für die verschiedenen Spektralgebiete erfolgt meist durch eine meßbare Änderung der Prismenstellung, die Wellenlänge des austretenden Lichtes ist an einer Skala abzulesen. Da bei

<sup>1</sup> BOLTZMANN: POGGENDORFS Annalen, Jubelband, S. 128, 1874. Genauere Formeln mit einer größeren Zahl von Konstanten brauchen für die meisten Zwecke nicht berücksichtigt zu werden. Vgl. die Zusammenstellung bei BRADSHAW u. LIVENS: Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 1929, 122, 245.

<sup>2</sup> GÜMLICH: WIEDEMANNs Ann. 1898, 64, 333.

<sup>3</sup> SCHULZ: Zeitschr. Instrumentenkunde 1925, 45, 468.

<sup>4</sup> Über Spektroskopspalte vgl. S. 301.

einem gewöhnlichen Spektroskop die Zentrierung zum Polarisator und die gleichmäßige Ausleuchtung des Photometerfeldes Schwierigkeiten machen, werden Spezialkonstruktionen für Polarimeter hergestellt. Es sind stets Spektroskope mit gerader Durchsicht, deren optische Teile so gelagert sind, daß die Spalte horizontal stehen, d. h. senkrecht zur Trennungslinie des Halbschattenfeldes. Nur dann läßt sich, wenn der Spalt genügend lang ist, die Trennungslinie vollständig zum Verschwinden bringen. Vor dem Austrittsspalt befindet sich meist eine Hilfslinse, mit der ein Bild des Spaltrohrobjektivs auf der Kondensorlinse des Polarimeters entworfen wird. Es wird dadurch eine größere Helligkeit erzielt. Der Austrittsspalt vertritt bei den Monochromatoren die Stelle der Lichtquelle; ein Bild des Spaltes entsteht also in der Ebene der Analysatorblende.

Bei der Beleuchtung des Monochromators mit diskontinuierlichen Lichtquellen, etwa der Quecksilberlampe, genügt ein einfacher Monochromator in den meisten Fällen. Bei Verwendung von weißem Licht, wie Mattglasbirnen, Wolframlampen, muß entweder eine weitere Reinigung durch einen zweiten Monochromator erfolgen, oder man muß geeignete Filtergläser einschalten. Es tritt nämlich infolge der vielfachen Reflexionen innerhalb des Monochromators außer dem Licht, für das er eingestellt ist, noch anderes diffuses Licht aus dem Spalt aus, durch das die Messungen erheblich verfälscht werden können. SCHÖNROCK empfiehlt für die einzelnen Farben eine Reihe von Farbgläsern, bei deren Anwendung man ausreichend homogenes Licht der verschiedenen Wellenlängen bekommt. In der Tabelle 6 sind die Farben der Gläser mitsamt dem Spektralgebiet, für das sie benutzt werden, und der erforderlichen Glasdicke angegeben. Die Filtergläser werden vom Jenaer Glaswerk Schott und Gen. hergestellt.

Tabelle 6.

Farbe	Bezeichnung des Farbglases	Dicke in mm	Farbglas, benutzbar im Spektralbereich in $\mu$
Rot . . . . .	F 4512 Rotfilter	3,8	0,770—0,620
Gelb . . . . .	F 5899 Gelbglas, dunkel	7,0	0,620—0,573
Grün . . . . .	F 4930 Grünfilter	2,7	0,573—0,495
Blau . . . . .	F 3873 Blaufilter	2,0	0,495—0,430
Violett . . . . .	F 3653 Blau-Uviolglas	4,0	0,430—0,390

## 2. Beobachtungsrohre.

Die Beobachtungsrohre bestehen gewöhnlich aus Glas, seltener aus Quarz oder Messing, das, um es gegen den chemischen Angriff der Lösungen widerstandsfähig zu machen, innen vergoldet oder versilbert wird. Die übliche Form ist in Abb. 28 dargestellt. Die Enden des etwa 2 mm starken Glasrohres müssen planparallel und senkrecht zur Achse abgeschliffen sein. Auch müssen sie etwas über die Messingfassung hinausragen, damit nach dem Aufschrauben der ebenfalls planparallelen Verschlußplättchen diese direkt auf dem Glasrand aufliegen und so die durch die Länge des Rohres gegebene Schichtdicke tatsächlich gewährleisten. Statt der Messingverschlüsse werden auch solche aus Hartgummi hergestellt.

Zur Füllung der Rohre verschließt man das erweiterte Rohrende nach dem Auflegen der Glasplatte mit der Messingkappe, in die zum Druckausgleich ein dünner Ring von weichem Gummi oder Leder eingelegt ist. Dann gießt man von der anderen Seite die Flüssigkeit ein, bis sie mit dem oberen Rand der Messingfassung etwa gleich steht, legt die kleinere Deckplatte auf und schließt das Gefäß durch Aufschrauben des Deckels. Beim Anziehen der Schrauben

ist ein starker Druck zu vermeiden, da sonst in den Verschlussplatten Doppelbrechung auftreten kann, wodurch die Messungen erheblich gefälscht werden können. Eine Kontrolle für die einwandfreie Füllung des Rohres hat man dadurch, daß sich nach dem Einlegen des Rohres in das Polarimeter und nach erfolgter Einstellung keine Ungleichmäßigkeit im Gesichtsfeld und keine Änderung des Einstellpunktes zeigen darf, wenn das Rohr um seine Achse gedreht wird. Um den durch zu starkes Anziehen der Schraube möglichen Fehler zu vermeiden, werden die Rohre auch mit dem LANDOLTSchen Schiebeverschluss versehen, bei dem die Deckplatte durch einen federnden Deckel gegen das Rohrende gedrückt wird. Das abgebildete Rohr zeigt an der einen Seite eine Erweiterung, in welche die beim Füllen entstandene Luftblase beim Horizontallegen des Rohres eintritt, so daß sie aus dem Gesichtsfeld verschwindet und die Beobachtung nicht stört. Benutzt man Rohre ohne eine solche Erweiterung, so ist darauf zu achten, daß beim Füllen keine Luftblase zurückbleibt. Das Rohr wird wie vorher einseitig geschlossen;

jetzt aber soweit gefüllt, daß ein flacher Meniscus über das freie Ende des Rohres hinausragt, dann wird das Deckglas von der Seite übergeschoben, wobei die überstehende Flüssigkeit abgestrichen wird,

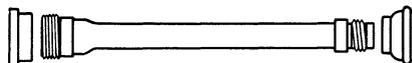


Abb. 28. Polarimeterröhre mit Erweiterung zur Aufnahme der Luftblase.

und die Kappe aufgeschraubt. Sollte hierbei die Deckplatte von der Flüssigkeit benetzt worden sein, so muß sie wieder abgenommen, gereinigt und getrocknet und dann die Füllung wiederholt werden. Bequem zu behandeln sind Rohre mit seitlich angesetztem Einfülltubus, der gleichzeitig zum Einführen eines Thermometers dienen kann, doch darf die Thermometerkugel nur so weit eintauchen, daß das Gesichtsfeld nicht beeinträchtigt wird.

Sind nur geringe Flüssigkeitsmengen vorhanden, so benutzt man Rohre gleicher Konstruktion, die nur aus wesentlich dickerem Glase bestehen, so daß der Innendurchmesser etwa 2—5 mm beträgt, gegenüber 6—12 mm bei den gewöhnlichen Röhren. Mikrorohre mit einem Innendurchmesser von 1,6 mm von 50 bzw. 100 mm Länge werden nach Angaben von E. FISCHER<sup>1</sup> hergestellt; sie bestehen aus Glas und sind ganz von einem Hartgummimantel umgeben. Die Füllung, zu der 0,1-ccm-Lösung bei 50 mm Länge, bzw. 0,2 ccm bei 100 mm erforderlich sind, geschieht durch eine sehr feine Capillare, die bis zum Boden des einseitig geschlossenen Rohres geführt werden muß<sup>2</sup>. NAUMANN<sup>3</sup> benutzt analoge Rohre aus schwarzem, innen matt geätztem Glase, um die störenden Reflexe zu vermeiden. Bei der Mikropolarisation darf wegen der engen Röhren die Polarisatorblende nur 1 mm Durchmesser haben. Es sind daher nur Apparate mit auswechselbaren Polarisatorblenden verwendbar. Die gebräuchlichen Rohrlängen sind 50, 100, 200 und 220 mm, für besondere Zwecke werden auch längere Rohre von 400, 600 und 1000 mm benutzt.

Bei Serienbestimmungen bestimmter Stoffe sind Rohre besonderer Längen im Gebrauch, sog. Normalrohre, die so bemessen sind, daß sich der Prozentgehalt der untersuchten Lösung in einfachster Weise aus dem abgelesenen Drehungswinkel ergibt. Bei der Untersuchung von Glucose gibt der abgelesene Winkel direkt die Zuckerprozentage an, wenn das Rohr eine Länge von 189,4 mm besitzt, bei Saccharose muß die Länge 150,4 mm betragen. Verwendet man halb so lange Rohre, wie es oft bei der Untersuchung von trüben oder gefärbten Lösungen nötig ist, um eine ausreichende Helligkeit zu erzielen, so muß zur Errechnung des Prozentgehaltes der abgelesene Winkel natürlich mit 2 multipliziert werden.

<sup>1</sup> E. FISCHER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1911, 44, 129.

<sup>2</sup> Näheres über die Herstellung so geringer Lösungsmengen und die Bestimmung ihrer Dichte siehe in der angegebenen Arbeit von E. FISCHER.

<sup>3</sup> NAUMANN: Biochem. Zeitschr. 1930, 220, 217; 221, 407, 425; 222, 269. Dort auch nähere Angaben über die Polarimetrie schwach drehender Lösungen.

Um während der Messung bestimmte Temperaturen einhalten zu können, werden die Rohre mit einem Messingmantel versehen, durch den man mittels zweier Zuleitungen Wasser von der gewünschten Temperatur strömen läßt. Diese Rohre besitzen meist einen seitlich angebrachten Tubus zur Aufnahme eines Thermometers. Eine genauere Kontrolle der Temperatur ist bei Inversionsuntersuchungen erforderlich. Zu diesem Zwecke ist bei den Inversionsröhren

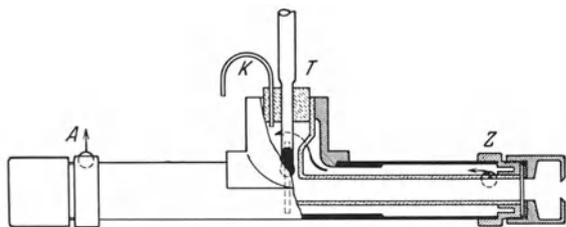


Abb. 29. Inversionsröhre.  
Z Zulauf, A Ablauf, K Überlauf, T Thermometer.  
(Schmidt & Haensch.)

(Abb. 29) der Tubus mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehen, der eine Durchföhrung für das Thermometer *T* besitzt und eine kleine Capillare *K*, durch die bei der Ausdehnung der Flüssigkeit der Überschuß austreten kann. Die Wasserföhrung im Mantel ist derart, daß auch der Tubus vollständig umspült wird,

damit das Thermometer, dessen Kugel sich im Tubus befindet, die richtige Temperatur anzeigt.

Bei der Untersuchung von Rübensäften in der Zuckerindustrie werden die PELLET-schen Röhren<sup>1</sup> für ununterbrochene Polarisation benutzt. Sie bestehen aus Messing, sind innen vernickelt und an den Enden seitlich mit zwei Ansätzen für den kontinuierlichen Durchfluß des zu untersuchenden Saftes versehen. Die Zuföhrung erfolgt entweder durch einen Eingußtrichter, der an der einen Seite aufgesetzt werden kann, oder durch Schläuche.

An dieser Stelle sollen auch die an Apparaten mit Keilkomensation zur Kontrolle der Saccharimeterteilung dienenden Kontrollbeobachtungsröhren mit variabler Schichtdicke besprochen werden.

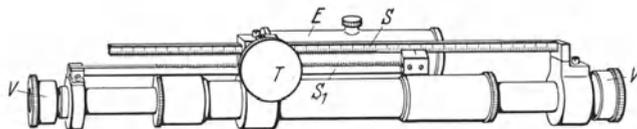


Abb. 30. Kontrollbeobachtungsröhre.  
V Verschlusskappe, T Trieb, S und S<sub>1</sub> Skalen, E Überlaufrohr. (Schmidt & Haensch.)

Sie bestehen aus zwei innen vernickelten Messingröhren von verschiedenem Durchmesser, das dünnere ist genau in das weitere eingepaßt. Die Verschlussplatten befinden sich an den äußeren Rohrenden, die Änderung der Schichtdicke wird durch Ineinanderschieben der beiden Rohre bewirkt. Die Verschiebung erfolgt durch Trieb- und Zahnstange, letztere ist mit einer Millimeterteilung versehen, die an einem feststehenden Nonius vorbeigleitet; dadurch wird eine Ablesung der Schichtdicke auf 0,1 mm ermöglicht. Die Aufnahme der bei der Verringerung der Schichtdicke austretenden Lösung erfolgt durch einen auf die Einfüllöffnung aufsetzbaren Trichter. Bei dieser Anordnung ist die kleinste Schichtdicke durch die Länge des Gefäßes bei ganz zusammengeschobenem Rohr gegeben. Bringt man an dem engeren Rohr die Verschlussplatte an der innen befindlichen Öffnung an, wie bei den für Absorptionsmessungen verwendeten Balygefäßen (S. 334), so läßt sich die Schichtdicke bis auf 0 verringern. Das in der Abb. 30 wiedergegebene Rohr mit Doppeltriebverstellung ermöglicht die Beobachtung über zwei Meßbereiche, von 0—210 bzw. 210—420 mm. Sie besteht aus drei ineinanderschiebbaren Rohren, besitzt dementsprechend zwei Zahnstangen *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> mit Millimeterteilung, wodurch der größere Meßbereich erreicht wird. *E* ist ein fest mit den Röhren verbundener Hohlzylinder zur Aufnahme der bei Kürzung verdrängten Zuckerlösung.

<sup>1</sup> Zeitschr. Rübenzuckerind. 1891, 41, 338. Zit. nach LANDOLT, S. 394.

### 3. Thermostaten.

Thermostaten lassen sich bei Apparaten mit getrennt montierten Polarisator- und Analysatoreinrichtungen verwenden. LANDOLT<sup>1</sup> benutzt einen mit Asbest umkleideten, viereckigen Kasten aus Messing, durch den ein Beobachtungsrohr aus Glas oder innen vergoldetem Messing geht. Dieses Rohr ragt an zwei gegenüberliegenden Wänden des Kastens aus der Wand hervor, so daß es von außen in der üblichen Art durch Deckplatten oder Überwurfschrauben geschlossen werden kann. Im Deckel des Kastens befinden sich Öffnungen für den Rührer, das Thermometer und für ein zum Druckausgleich an die Beobachtungsrohre angesetztes enges Röhrchen. Die Heizung des mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten Thermostaten erfolgt durch einen untergestellten Brenner, wobei durch Asbestschirme dafür Sorge getragen werden muß, daß die optischen Teile des Apparates nicht miterwärmt werden. Derselbe Thermostat läßt sich auch zur Messung bei tieferen Temperaturen benutzen, wenn er mit einer Kältemischung gefüllt wird. Um dabei ein Beschlagen der Verschußplatten zu verhindern, müssen über die Verschußkappen Glaszylinder geschoben werden, die an der einen Seite mit planparallelen Glasplatten verschlossen sind und die etwas wasserfreies Chlorcalcium enthalten. Ein derartiger Thermostat in Verbindung mit einem Polarisator ist in Abb. 18 dargestellt.

Eine viel größere Temperaturkonstanz, auch bei höheren Temperaturen innerhalb einiger hundertstel Grade, läßt sich mit dem Thermostaten von PAUL<sup>2</sup> erreichen, bei dem sich das Beobachtungsrohr mit seinen beiderseitigen Verschraubungen ganz innerhalb des Thermostaten befindet.

#### Anhang.

#### Spezifische Drehung einiger chemischen Verbindungen.

Zum Schluß sollen die Zahlenwerte des spezifischen Drehungsvermögens einiger wichtiger Substanzen angegeben werden. Sie sind zum Teil dem Artikel über Polarisation von SCHÖNRÖCK<sup>3</sup> entnommen, zum Teil den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN. Auf das sehr reichhaltige Zahlenmaterial in diesem Werk, besonders im zweiten Ergänzungsband, sei verwiesen.

#### Saccharose.

Die spezifische Drehung der Normallösung (S. 387) verschieden gereinigter Zucker schwankt nach SCHÖNRÖCK um  $\pm 0,05\%$ . Der Prozentgehalt  $p$  dieser Lösung ist gleich 23,7038.

Spezifische Drehung: SCHÖNRÖCK gibt bei Verwendung der Normallösung den Wert

$$[\alpha]_{20}^D = 66,540. \quad (22)$$

Lichtquelle: Spektral gereinigtes Natriumlicht, das mit gegossenen Natriumcarbonatstangen in LINNEMANNschen Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ohne Abtropfen von Natriumcarbonat erzeugt wurde.

Nach BATES und JACKSON<sup>4</sup> beträgt der Wert für die Normallösung

$$[\alpha]_{20}^D = 66,529. \quad (23)$$

Lichtquelle: AUER-Brenner mit Kaliumbichromatfilter (15 mm einer 6%igen Lösung).

Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration: Nach SCHÖNRÖCK ist

$$[\alpha]_{20}^D = 66,473 + 0,00870 \cdot c - 0,000235 \cdot c^2. \quad (24)$$

<sup>1</sup> LANDOLT: S. 322.

<sup>2</sup> PAUL: Zeitschr. physikal. Chem. 1916, **91**, 745.

<sup>3</sup> SCHÖNRÖCK: Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 721.

<sup>4</sup> BATES u. JACKSON: Bull. Bur. Stand. 1916, **13**, 67.

Die Gleichung ist gültig für  $c_{20} = 0$  bis 65. Anwendung der Gleichung: Aus der Definitionsgleichung für die spezifische Drehung

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{100 \cdot \alpha_{20}}{l \cdot c_{20}} \quad \text{oder} \quad c_{20} = \frac{100 \cdot \alpha_{20}}{[\alpha]_{20}^D \cdot l} = \frac{100 \cdot \alpha_{20}}{66,540} = \frac{1,5029 \cdot \alpha_{20}}{l}$$

berechnet man den Wert für  $c$ , setzt diesen in die Gleichung (32) ein und erhält so einen Wert für  $[\alpha]_{20}^D$  mit dem man aus der Definitionsgleichung den genauen Wert für  $c$  ermittelt.

Direkt läßt sich die Konzentration nach folgender Gleichung errechnen:

$$c_{20} = 1,5043 \frac{\alpha_{20}}{l} - 0,0002959 \left( \frac{\alpha_{20}}{l} \right)^2 + 0,00001201 \left( \frac{\alpha_{20}}{l} \right)^3. \quad (25)$$

Rechnet man mit Prozenten  $p$ , so ist in wäßriger Lösung, für  $p = 2$  bis 66, nach SCHÖNRÖCK:

$$[\alpha]_{20}^D = 66,495 = 0,0131 p - 0,0003545 p^2, \quad (26)$$

nach JACKSON<sup>1</sup>

$$[\alpha]_{20}^D = 66,412 + 0,012673 \cdot p - 0,0003766 \cdot p^2. \quad (27)$$

Die Unterschiede sind wahrscheinlich durch Benutzung verschiedener Lichtquellen bedingt [siehe Gleichungen (22) und (23)].

Der Prozentgehalt  $P$  einer zuckerhaltigen Substanz errechnet sich bei Verwendung der Normallösung (26,000 g, in Luft gewogen, bei 20° gelöst zu 100 ccm, entsprechend 26,016 g reduziert auf das Vakuum) nach

$$[\alpha]_{20}^D = 66,540 = \frac{100 \cdot \alpha_{20}}{l \cdot 0,26016 \cdot P}, \quad (28)$$

für  $l = 2$  ist

$$P = 2,8883 \cdot \alpha_{20}.$$

Bei Verwendung eines Rohres von 1,9256 dm Länge wird

$$P = 3 \cdot \alpha_{20}.$$

Abhängigkeit von der Temperatur: Für die Normallösung in einem Glasrohr mit dem Ausdehnungskoeffizienten 0,000008 gilt für  $t = 9^\circ$  bis  $31^\circ$ :

$$\text{bei} \quad \left. \begin{array}{ll} \lambda = 0,4359 \mu & \alpha_{20} = \alpha_t + \alpha_t \cdot 0,000419 (t - 20) \\ \lambda = 0,5461 \mu & \alpha_{20} = \alpha_t + \alpha_t \cdot 0,000457 (t - 20) \\ \lambda = 0,5893 \mu & \alpha_{20} = \alpha_t + \alpha_t \cdot 0,000461 (t - 20) \end{array} \right\}. \quad (29)$$

In der Nähe von  $t = 20^\circ \text{C}$  ist

$$[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D \cdot 0,000184 (t - 20). \quad (30)$$

Rotationsdispersion: In dem Wellenlängengebiet von  $\lambda = 0,460$  bis  $0,650 \mu$  ergibt sich für die wäßrige Lösung mit  $p = 15,4$  die Formel ( $\lambda$  in  $m\mu$ ):

$$[\alpha]_{15}^2 = [\alpha]_{15}^D \cdot \left( \frac{0,325483}{\lambda^2} + \frac{0,00757003}{\lambda^4} \right)^2. \quad (31)$$

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der zusammenhängenden Werte von  $\lambda$  und  $[\alpha]_{18}$  für eine Lösung mit  $p = 3,45$ :

$\lambda$	= 0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500	0,589
$[\alpha]_{18}$	= 543,0	297,7	192,9	149,9	122,2	99,8	66,8.

### Sonstige Zuckerarten.

Die spezifische Drehung  $[\alpha]_{20}^D$  einiger Zucker (wäßrige Lösungen) in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  ( $g$  Substanz in 100 ccm Lösung) oder dem Prozentgehalt  $p$  an aktiver Substanz bzw. dem Prozentgehalt  $q$  an inaktivem Lösungsmittel ist in folgender Zusammenstellung angegeben:

$$\text{Glucose } [\alpha]_{20}^D = 52,50 + 0,0188 \cdot p + 0,000517 \cdot p^2. \quad ^3$$

$$\text{Fructose } [\alpha]_{20}^D = -113,96 + 0,2589 \cdot q. \quad ^4$$

$$= -91,90 - 0,111 \cdot p. \quad ^3$$

$$\text{Maltose} = 138,475 - 0,01837 \cdot p. \quad ^3$$

$$\text{Lactose} = 52,53 \text{ (für } p = 2 \text{ bis } 37 \text{ auf das Hydrat berechnet)} \quad ^5.$$

<sup>1</sup> JACKSON: Bull. Bur. Stand. 1916, **13**, 67.

<sup>2</sup> PELLAT: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1901, **51**, 835.

<sup>3</sup> OST: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1891, **24**, 1638.

<sup>4</sup> SCHMOEGER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1880, **13**, 1927.

<sup>5</sup> GUBBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, **18**, 2214.

$$\begin{aligned} \text{Invertzucker} &= -19,447 - 0,06068 p + 0,000221 p^2. \\ &= -23,30 + 0,01612 q + 0,0002239 q^2 \quad (q = 31 \text{ bis } 91). \quad 1 \\ &= -19,66 - 0,03611 c \quad (c = 9 \text{ bis } 35). \quad 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Xylose} &= 18,10 + 0,06986 p \quad (p = 3 \text{ bis } 34). \quad 2 \\ &= 23,09 - 0,1827 p + 0,00312 p \quad (p^2 = 34 \text{ bis } 62). \quad 2 \end{aligned}$$

Für Glucose ergeben Messungen<sup>3</sup> mit der Quecksilberlinie 0,5461  $\mu$  für  $c = 6$  bis 32, entsprechend  $p = 4$  bis 30, folgende Werte:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{20}^{0,5461} &= 62,032 + 0,0422 \cdot p + 0,0001897 \cdot p^2 \\ &= 62,032 + 0,04257 \cdot c. \end{aligned}$$

Die Dichte der Lösungen,  $d_{20}$ , berechnet sich aus dem Prozentgehalt nach der Formel:

$$d_{20} = 0,99840 + 0,003788 \cdot p + 0,0000142 \cdot p^2.$$

Von Formeln, welche die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration und der Temperatur enthalten, sollen folgende angegeben werden:

$$\text{Fructose: } [\alpha]_t^D = -100,3 - 0,108 \cdot c + 0,56 \cdot t \quad (\text{für } c = 4 \text{ bis } 40; t = 0^\circ \text{ bis } 40^\circ \text{ C}). \quad 4$$

$$\text{Galaktose: } [\alpha]_t^D = 83,88 + 0,0785 \cdot p - 0,209 \cdot t \quad (\text{für } p = 4 \text{ bis } 36; t = 10^\circ \text{ bis } 30^\circ \text{ C}). \quad 5$$

$$\text{Maltose: } [\alpha]_t^D = 140,4 - 0,01837 \cdot p - 0,095 \cdot t \quad (\text{für } p = 4 \text{ bis } 35; t = 15^\circ \text{ bis } 35^\circ \text{ C}). \quad 5$$

$$\text{Invertzucker: } [\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D + 0,3041 (t - 20) + 0,001654 (t - 20)^2 \quad (\text{für } p = 9 \text{ bis } 30; t = 3^\circ \text{ bis } 30^\circ \text{ C}). \quad 6$$

$$[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D + 0,3246 (t - 20) - 0,0002105 (t - 20)^2 \quad (\text{für } p = 9 \text{ bis } 30; t = 20^\circ \text{ bis } 90^\circ \text{ C}). \quad 6$$

Rotationsdispersion der Glucose<sup>7</sup>.

$\lambda$	0,447	0,479	0,508	0,535	0,589	0,650
$[\alpha]_{20}$	96,62	83,88	73,61	63,35	52,76	41,89

Mutarotation. Tabelle 7 gibt eine Zusammenstellung der Zucker, die Mutarotation zeigen, z. T. nach C. S. HUDSON und E. YANOVSKY<sup>8</sup>; angegeben sind die spezifischen Drehungen  $[\alpha]_{20}^D$ , und zwar die Anfangsdrehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form und die Enddrehung.

Tabelle 7. Mutarotationen  $[\alpha]_{20}^D$ .

	$\alpha$ -Form	Enddrehung	$\beta$ -Form
d (+) Glucose . . .	+ 113,4	+ 52,2	+ 19
d (+) Galaktose . . .	+ 144,0	+ 80,27	+ 52
d (+) Mannose . . .	+ 34,0	+ 14,6	- 17
d (-) Fructose . . .	- 21,0	- 92,0	- 133,5
d (+) Xylose . . .	+ 92,0	+ 19,0	- 20
l (+) Arabinose . . .	+ 54,0	+ 105,0	+ 175
l (-) Rhamnose . . .	- 7,7	+ 9,43	+ 54
Lactose . . . . .	+ 90,0	+ 55,3	+ 35
Maltose . . . . .	+ 168,0	+ 136,0	+ 118

**Säuren.**

l-Äpfelsäure. Nach THOMSEN<sup>9</sup> ist für

$$\begin{aligned} p &= 21,65 & 28,67 & 40,44 & 53,75 & 64,00 \\ [\alpha]_{20}^D &= -0,90 & -0,35 & +0,54 & +1,73 & +2,72. \end{aligned}$$

WINTHER<sup>10</sup> gibt für die Temperaturabhängigkeit von  $t = 15$  bis  $60^\circ$  und  $p = 59,72$  die Formel

$$[\alpha]_t^{589} = 0,557 - 0,0655 (t - 40) + 0,000141 (t - 40)^2.$$

<sup>1</sup> SCHULZE u. TOLLENS: Liebigs Ann. 1892, 271, 44.

<sup>2</sup> SCHULZE u. TOLLENS: Liebigs Ann. 1892, 271, 44.

<sup>3</sup> JACKSON: Bull. Bur. Stand. 1917, 13, 633.

<sup>4</sup> JUNGFLIECH u. GRIMBERT: Compt. rend. Paris 1888, 107, 393.

<sup>5</sup> MEISL: Journ. prakt. Chem. (2) 1880, 22, 100.

<sup>6</sup> GUBBE: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, 18, 2214.

<sup>7</sup> GROSSMANN u. BLOCH: Zeitschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 1912, 62, 41.

<sup>8</sup> HUDSON u. YANOVSKY: Journ. Amer. Chem. Soc. 1917, 39, 1013.

<sup>9</sup> THOMSEN: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1882, 15, 443.

<sup>10</sup> WINTHER: Zeitschr. physik. Chem. 1902, 41, 193.

d-Weinsäure in  $H_2O$ <sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{20}^D &= 17,20 - 1,735 p \quad (p = 0,2 \text{ bis } 1,1) \\ &= 15,61 - 0,315 p \quad (p = 1,2 \text{ bis } 4,7) \\ &= 14,83 - 0,149 p \quad (p = 4,7 \text{ bis } 18,0) \\ &= 14,849 - 0,144 p \quad (p = 18,0 \text{ bis } 36,0) \\ &= 15,615 - 0,165 p \quad (p = 36,0 \text{ bis } 50,0) \end{aligned}$$

### Alkaloide.

Nicotin (homogen)<sup>2</sup>:

$$[\alpha]_{20}^D = -168,6; \quad [\alpha]_{20}^{D,5461} = -203,1.$$

Nicotin in Wasser<sup>3</sup>:

$p$	=	100	15,59	10,26	8,307	5,700	1,061
$[\alpha]_{20}^D$	=	-164,0	-77,59	-76,89	-76,84	-76,96	-77,66

Nicotin in Äthylalkohol<sup>4</sup>:

$$[\alpha]_{20}^D = -160,8 + 0,2224 q \quad (\text{für } q = 9 \text{ bis } 86).$$

Chinin (Anhydrid) in Äthylalkohol<sup>4</sup>:

$c$	=	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_{20}^D$	=	-168,2	-166,6	-164,8	-163,2	-161,6	-159,8

Chininsulfat<sup>5</sup>:  $C_{20}H_{24}N_2O_2H_2SO_4 + 7 H_2O$ ; 0,324 g freies Chinin in 20 ccm Lösung.  
 $[\alpha]_{17}^D = -213,7$  (in  $H_2O$ ),  $= -134,5$  (in abs. Alkohol) berechnet auf das Salz.

$[\alpha]_{17}^D = -278,1$  (in  $H_2O$ ),  $= -227,6$  (in abs. Alkohol) berechnet auf freies Alkaloid.

l-Cocain in Chloroform<sup>6</sup>:

$$[\alpha]_{20}^D = -15,827 - 0,005848 q \quad (\text{für } q = 74 \text{ bis } 91).$$

Coniinhydrochlorid in verdünntem Alkohol<sup>6</sup>:

$$[\alpha]_{20}^D = -67,982 + 0,15827 c.$$

l-Coniin, homogen<sup>7</sup>:

$$[\alpha]_{19}^D = 15,7.$$

### Buch-Literatur.

G. BRUHAT: *Traité de Polarimétrie*. Paris 1930. — H. GROSSMANN u. B. LANDAU: Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie* von A. STÄHLER, Bd. 3. Leipzig 1914. — H. GROSSMANN u. M. WRESCHNER: Die anomale Rotationsdispersion. *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*. Stuttgart 1922. — F. LÖWE: *Optische Messungen*. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von LUNGE-BERL, Bd. 1. Berlin: Julius Springer 1931. — H. LANDOLT: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen, 2. Aufl. Braunschweig 1898. — H. SCHEIBLER: Bestimmung des Drehungsvermögens (Polarisation). *Die Methoden der organischen Chemie* von H. HOUBEN u. TH. WEYL, 3. Aufl. Bd. 3. Leipzig 1924. — O. SCHÖNROCK: *Polarimetrie*. *Handbuch der Physik*, Bd. 19. Berlin 1928. — H. SCHULZ: *Polarisation des Lichtes*. *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 18. Leipzig 1929. — H. SCHULZ u. A. GLEICHEN: *Polarisationsapparate und ihre Verwendung*. Stuttgart 1919.

<sup>1</sup> PŘIBRAM: *Monatsh. Chem.* 1898, **19**, 136.

<sup>2</sup> LOWRY u. SINGH: *Compt. rend.* Paris 1925, **181**, 909.

<sup>3</sup> HEIN: *Zit. nach LANDOLT*, S. 174.

<sup>4</sup> LANDOLT: *Liebigs Ann.* 1871, **189**, 321.

<sup>5</sup> OUDEMANS: *Liebigs Ann.* 1876, **182**, 49.

<sup>6</sup> ANTRICK: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1887, **20**, 321, 318.

<sup>7</sup> WOLFFENSTEIN: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1894, **27**, 2612.

# Colorimetrie und Nephelometrie.

Von

DR. H. FREUND-Wetzlar.

Mit 15 Abbildungen.

Die Farbe einer gefärbten Flüssigkeit kommt dadurch zustande, daß bestimmte Teile des einfallenden weißen Lichtes von ihr absorbiert werden, und zwar so, daß das Licht verschiedener Wellenlängen beim Durchgang durch die Flüssigkeitsschicht verschieden stark ausgelöscht wird. Die Lichtabsorption durch gefärbte Stoffe kommt im Spektrum durch dunkle Streifen bzw. Banden zum Ausdruck, die zur Erkennung von Farbstoffen (Blut-, Harn- und Gallenfarbstoffen) benutzt werden. Die Lichtabsorption läßt sich nicht nur zur qualitativen Ermittlung heranziehen, sie dient vielmehr dazu, quantitativ die Farbstoffmenge zu bestimmen. Diese Art der Messung ist die Spektrophotometrie. Sie erfordert eine gewisse Geschicklichkeit und Übung und ist daher für laufende Laboratoriumsarbeiten vielfach weniger geeignet. Bei stark gefärbten Stoffen, die selbst bei starker Verdünnung einen Teil des Spektrums fast ganz auslöschen, kann man an Stelle der zeitraubenden spektrophotometrischen Messung ohne weiteres die bedeutend einfachere direkte Vergleichung der Farbstärke bei Beleuchtung mit nicht spektral zerlegtem, also weißem Licht treten lassen; dieses Verfahren ist die Colorimetrie. Das colorimetrische Meßverfahren besteht darin, daß man zwei Lösungen desselben Farbstoffes, von denen man eine ihrem Gehalte an färbendem Stoff nach genau kennt, in solchen Schichtdicken miteinander vergleicht, daß die Helligkeiten des durchgelassenen Lichtes gleich werden. Die rechnerische Auswertung der colorimetrischen Messung beruht auf der aus dem BEERSchen Gesetz<sup>1</sup> abgeleiteten Formel; das BEERSche Gesetz besagt, daß bei gleicher Farbstärke Konzentration und Schichtdicke umgekehrt proportional sind.

Im allgemeinen vergleicht man eine künstlich aus bekannten Stoffmengen hergestellte Färbung (Vergleichslösung) mit einer solchen aus unbekanntem Stoffmengen (Untersuchungsflüssigkeit) in der Weise, daß man die beiden Flüssigkeiten unter verschiedenen Schichtdicken vergleicht oder aber auch so, daß man bei gleichen Schichtdicken die Vergleichsflüssigkeit so lange verändert, d. h. entweder verdünnt oder konzentriert, bis sie mit der Untersuchungsflüssigkeit von unbekannter Konzentration übereinstimmt. Normalerweise und vom optischen Standpunkt richtig stellt man die Vergleichsflüssigkeiten z. B. für die Kupfer-, Benzoesäure-, Jod- und Kreatininbestimmung dadurch her, daß man diese Substanzen in reiner Form unter Zusatz der die Färbung gebenden Reagenzien in bekannten Mengen der Vergleichsflüssigkeit zugrunde legt. Geringere Genauigkeit weisen dagegen diejenigen colorimetrischen Methoden auf, die sich solcher Vergleichsflüssigkeiten bedienen,

<sup>1</sup> BAUR: Spektroskopie und Colorimetrie, S. 89f. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1907. — LIFSCHITZ: Spektroskopie und Colorimetrie, S. 297f. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1927. — WEIGERT: Optische Methoden der Chemie, S. 284f. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1927.

die aus Farbstoffen (Anilinfarbstoffen) hergestellt sind und niemals vollkommene Farbenübereinstimmung mit der Untersuchungsflüssigkeit ergeben, weil beide unter Umständen ein ganz verschiedenes Absorptionsvermögen besitzen. Aus denselben Gründen sind Colorimeter abzulehnen, die mit einem Satz von Farbscheiben verschiedener Farbtöne ausgestattet sind. Trotzdem sind lange Jahre zur Bestimmung der Farbe von Zuckerlösungen, des Bieres usw. derartige behelfsmäßige Mittel angewendet worden. Eine Änderung hier selbst ist erst in den letzten Jahren durch ein neuartiges photometrisches Verfahren eingetreten, das C. PULFRICH<sup>1</sup> entwickelt und zuerst näher beschrieben hat. Der eingehenderen Darstellung sei vorweg genommen, daß es sich hierbei um ein abgekürztes spektrophotometrisches Verfahren handelt, bei dem die Lichtabsorption in drei großen Spektralgebieten gemessen wird, die die Mitte und die beiden Enden des Spektrums umfassen.

Zur Colorimetrie im weiteren Sinne gehört aber auch noch die Tyndallmetrie bzw. Nephelometrie, die aus der Trübung einer Lösung, ebenso wie die Colorimetrie aus ihrer Farbe, auf den Gehalt an trübender Substanz zu schließen ermöglicht. An Hand einiger Meßinstrumente ist später noch näher auf diese Methodik der analytischen Chemie zurückzukommen. Einstweilen sei auf die Darstellung von H. KLEINMANN<sup>2</sup> „Colorimetrie und Nephelometrie im Biochemischen Laboratorium“ verwiesen.

Die früher gebräuchlichen Instrumente zur Farben- und Trübungsmessung sind im Laufe des letzten Jahrzehntes teils bedeutend verbessert worden, teils gänzlich durch neuartige Konstruktionen (Nephelometer und Stufenphotometer) ersetzt worden, die infolge der Fortschritte der Technik auch begreiflicherweise exaktere Untersuchungen gestatten, als sie mit den älteren, einfacheren Geräten möglich waren.

Der Vollständigkeit halber soll in kurzen Ausführungen auch der Vergangenheit gedacht werden, wodurch dem Leser der Wert und die Bedeutung des Fortschrittes um so klarer werden. Der Umfang des für diesen Abschnitt zur Verfügung stehenden Raumes legt insofern eine Beschränkung auf, als es unmöglich ist, in Verbindung mit den einzelnen Instrumenten auch colorimetrische Verfahren zur Darstellung zu bringen; es sei dieserhalb auf die entsprechenden Abschnitte im methodischen Teil hingewiesen.

## I. Colorimeter.

### 1. Colorimeter von HEHNER.

Das Colorimeter von HEHNER<sup>3</sup> besteht aus zwei graduierten, auf weißer Unterlage nebeneinander gestellten Zylindern, in deren einen  $a$  bis zum Teilstrich 100 die Untersuchungsflüssigkeit gefüllt wird, während der andere Zylinder  $b$  bis zum Teilstrich 100 die Vergleichsflüssigkeit von genau bekanntem Gehalt enthält. Ist letztere bei Durchsicht von oben stärker gefärbt als die Untersuchungsflüssigkeit, so läßt man aus dem Zylinder  $b$  soviel von der Vergleichsflüssigkeit ausfließen, bis Farbgleichheit hergestellt ist. Die beiden verschiedenen Flüssigkeitsmengen enthalten dann die gleiche Menge an färbender Substanz. Wenn  $c$  der Prozentgehalt der Vergleichsflüssigkeit und  $m$  der Teil-

<sup>1</sup> C. PULFRICH: Über ein den Empfindungsstufen des Auges tunlichst angepaßtes Photometer, Stufenphotometer genannt, und über seine Verwendung als Farbmesser, Trübungsmesser, Kolloidometer, Colorimeter und Vergleichsmikroskop. Zeitschr. Instrumentenkunde 1925, 45, 35, 61, 109.

<sup>2</sup> H. KLEINMANN: Colorimetrie und Nephelometrie im biochemischen Laboratorium. ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8, H. 2.

<sup>3</sup> HEHNER: Chem. News 1876, 23, 184.

strich in Zylinder *b*, bei dem Farbgleichheit beobachtet wird, sind, so enthalten die 100 ccm der Untersuchungslösung eine Farbstoffmenge von  $x = \frac{c \cdot m}{100}$ .

Wenn dagegen umgekehrt die zu untersuchende Flüssigkeit in Zylinder *a* stärker gefärbt ist als die Vergleichsflüssigkeit in Zylinder *b*, so kann man die Flüssigkeit *a* entweder so lange verdünnen, bis Farbgleichheit eingetreten ist, oder aber man kann umgekehrt aus *a* so viel Flüssigkeit ablassen, bis die Schicht in *a* bei Teilstrich *m* die gleiche Farbstärke wie in *b* hat. In dem ersteren Falle ist dann die Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit  $x = c \cdot$  der Verdünnung; im anderen Falle ist  $x = \frac{100 \cdot c}{m}$ .

## 2. Colorimeter von J. KÖNIG.

Das Colorimeter, das von J. KÖNIG<sup>1</sup> angegeben wurde, ist für die Benutzung mehrerer Vergleichsflüssigkeiten mit steigendem Gehalt an Stelle einer einzigen eingerichtet. Man kann auf diese Weise die Färbung der Untersuchungsflüssigkeit mit der einer ganzen Reihe von Vergleichsflüssigkeiten (z. B. mit Gehalten von etwa 0,2, 0,5, 1,0 und 1,5 mg des betreffenden Stoffes) vergleichen und sucht auf diese Weise unter den zahlreichen Vergleichsflüssigkeiten diejenige heraus, die ihrem Farbton nach und ihrer Farbstärke entsprechend am besten zu der Untersuchungsflüssigkeit paßt, um so deren Gehalt zu erfahren. KÖNIG hat, da die jedesmalige Neuankündigung der Vergleichsflüssigkeiten zu lästig und zeitraubend erschien, für die öfters wiederkehrenden Bestimmungen, wie z. B. von Eisen, Ammoniak und salpetriger Säure, ein Colorimeter mit fester Farbenskala herstellen lassen, in dem der durch die vorgeschriebenen Reagenzien in Lösungen von bekanntem Gehalte hervorgebrachte Farbton in sechs Abstufungen von einem Maler fixiert und hiernach nachgebildet worden ist.

Die Einrichtung (Abb. 2) des Colorimeters ist folgende: Das Colorimeter mit den sechs Farbenstreifen ist um die Achse drehbar; in den seitlich angebrachten Schirm wird der Zylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt. Als Zylinder sind die von HEHNER gewählt, die bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben. In die Zylinder gibt man stets 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, z. B. eines Wassers, und die vorgeschriebenen Mengen Reagenzien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Zylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Wenn der Zylinder mit der Flüssigkeit in den Seitenschirm gesetzt ist, stellt man durch Drehen des Colorimeters den Farbenton der Flüssigkeit auf den am besten stimmenden Farbenstreifen, indem man den Apparat in annähernd gleicher Höhe mit dem Auge aufstellt, seitwärts vor ihn tritt und die Farbtöne bei auffallendem, zerstreutem Licht vergleicht und zwar so, daß im Zylinder keine oder tunlichst wenig Spiegelung auftritt. Der jedem Farbenstreifen entsprechende Gehalt für 100 ccm Flüssigkeit ist über dem Farbenstreifen auf der Oberfläche des Colorimeters angegeben. Liegt der Farbenton

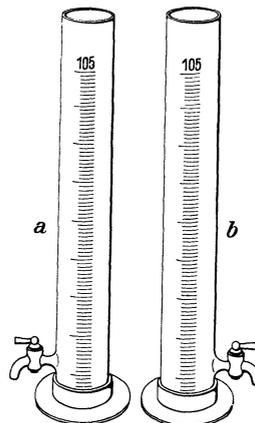


Abb. 1. HEHNER-Zylinder.

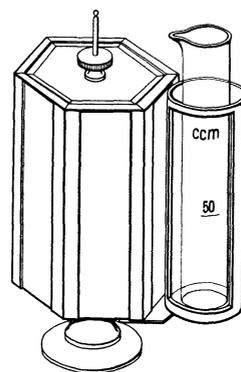


Abb. 2. Colorimeter nach J. KÖNIG.

<sup>1</sup> J. KÖNIG: Chem.-Ztg. 1897, 21, 599.

der Flüssigkeit zwischen zwei Farbstreifen des Colorimeters, so nimmt man den zwischenliegenden mittleren Wert oder stellt durch Verdünnen mit  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  usw. Wasser genauer auf einen Farbstreifen ein, indem man den Grad der Verdünnung bei der Berechnung berücksichtigt. Die Verdünnung um die Hälfte muß auch erfolgen, wenn der in der Flüssigkeit hervorgerufene Farbenton stärker ist und höher liegt, als die Farbtöne auf dem Colorimeter reichen.

### 3. Colorimeter von WOLFF.

Im Gegensatz zu den beiden bisher erwähnten Apparaten stellt das Colorimeter von C. N. WOLFF<sup>1</sup> insofern einen wesentlichen Fortschritt dar, als die Vergleichung der beiden Flüssigkeiten unter Ausschluß störender Außenverhältnisse ganz nahe beieinander wie bei der polarimetrischen Untersuchung im Halbschattenapparat (Polarimeter) vorgenommen wird. Die aus den Flüssigkeitsschichten austretenden Lichtstrahlen werden durch zwei Glasprismen parallel zu sich einander genähert und durch ein Fernrohr betrachtet.

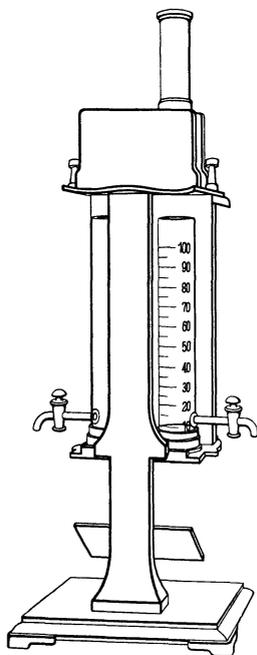


Abb. 3.  
Colorimeter nach WOLFF.

Zur Aufnahme der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten dienen im Colorimeter nach WOLFF (Abb. 3) die beiden graduierten Zylinder, in die durch den drehbaren Spiegel Licht fällt. Die aus diesen Zylindern austretenden Strahlen werden durch die Prismen in dem Gesichtsfeld einer Lupe oder eines Fernrohres vereinigt. Wie bei dem HEHNERschen Apparat bringt man in den einen Zylinder die zu untersuchende und in den anderen Zylinder die Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt und läßt von der konzentrierten so viel durch den seitlichen Hahn ausfließen, bis beide Sehfeldhälften gleiche Helligkeit aufweisen. Dabei muß man entweder rasch arbeiten oder zeitweise unterbrechen, damit das Auge nicht durch zu lange Beobachtungen ermüdet. Wenn  $c$  der bekannte,  $c_1$  der gesuchte Gehalt und  $h$  und  $h_1$  die zugehörigen Schichthöhen sind, so ist

$$c : c_1 = h_1 : h, \text{ mithin } c_1 = c \cdot \frac{h}{h_1}.$$

### 4. Colorimeter von DUBOSCQ.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem WOLFF-Colorimeter hat in bezug auf den Aufbau das Colorimeter nach DUBOSCQ, das zuerst in Frankreich gebaut wurde. Es unterscheidet sich von dem WOLFFschen grundsätzlich dadurch, daß bei ihm die Veränderung der Schichthöhe, nicht etwa wie bei dem Colorimeter nach WOLFF durch Ablassen der Flüssigkeit, sondern durch mittels mechanischer Vorrichtungen in der optischen Achse verstellbare Tauchstempel bewirkt wird. Die jeweilige Höhe der Flüssigkeitssäule, Schichthöhe, kann an Millimeterkalen abgelesen werden. In der Art der Beleuchtung und dem Vergleich der beiden Farbenintensitäten gleicht es völlig dem WOLFFschen Colorimeter, d. h. es ist gleichfalls mit einer unter dem Colorimeter angebrachten Spiegelplatte sowie mit einem über dem Tauchsystem angeordneten Vergleichsprisma mit Okular ausgestattet. Abb. 4 zeigt das Eintauchcolorimeter nach DUBOSCQ der Firma Krüß-Hamburg. Außer von dieser Firma werden solche Instrumente

<sup>1</sup> C. N. WOLFF: Zeitschr. analyt. Chem. 1880, 19, 337.

noch hergestellt von den Firmen Leitz-Wetzlar, Schmidt & Haensch-Berlin, Askania-Werke-Berlin und Hellige-Freiburg i. B.

Die beiden Flüssigkeiten, Untersuchungs- und Vergleichsflüssigkeit, werden wie bei dem WOLFF-Colorimeter in die beiden Eintauchbecher eingefüllt und dann wird entsprechend der Intensität der Farbe der zu untersuchenden Lösung eine bestimmte Schichthöhe in Millimetern eingestellt, worauf die Schichthöhe der Vergleichsflüssigkeit so lange variiert wird, bis beide Gesichtsfeldhälften gleiche Helligkeit zeigen. Die Auswertung der Messung erfolgt nach dem BEERSchen Gesetz.

Die Colorimeter der eben erwähnten Firmen unterscheiden sich natürlich in ihrer Ausführung voneinander, und es ist nicht möglich, jede Konstruktion einzeln zu beschreiben. Der Vorteil des DUBOSQ-Colorimeters gegenüber dem nach WOLFF im allgemeinen liegt darin, daß durch ein versuchsweises Pendeln um die Helligkeitsgleichheit beider Sehfeldhälften mit Hilfe der Tauchkörper und die dadurch ermöglichte zahlreichere Einstellung auf Gleichheit eine weit größere Genauigkeit erreicht wird, als sie das WOLFFsche Colorimeter überhaupt zu bieten vermag. Bei letzterem wird man dadurch, daß die Einstellung auf Farben- und Helligkeitsgleichheit durch einmaliges Ablassen der Flüssigkeit auf der einen Seite des Systems vorgenommen wird, schwerlich mehrere Messungen hintereinander ausführen und sich daher mit einer einzigen Ablesung begnügen. Zu einer exakten colorimetrischen Messung gehört natürlich auch eine genügend genaue Millimeter-skala, die durch Nonien auf  $\frac{1}{10}$  mm ablesbar eingerichtet sein soll; nicht alle Colorimeter, die im Handel sind, sind in dieser Hinsicht vollkommen. Wesentlich für die Erzielung hoher Genauigkeit ist besonders die Beleuchtung des Colorimeters. Die meisten Fabrikate begnügen sich mit Tageslichtbeleuchtung, der jedoch der Nachteil anhaftet, daß die Meßergebnisse mehrerer Tage nicht untereinander vergleichbar sind.

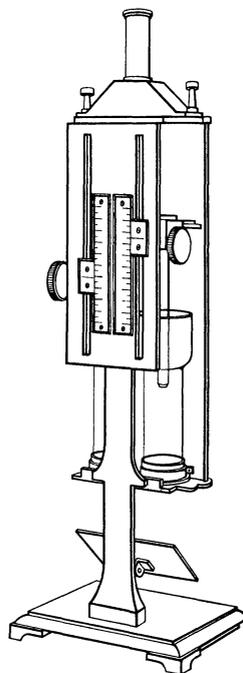


Abb. 4.  
Eintauchcolorimeter nach  
DUBOSQ von Krüss.

##### 5. Mikrocolorimeter von Schmidt & Haensch.

Ein in jeder Beziehung brauchbares Instrument<sup>1</sup> stellt nun das Mikrocolorimeter der Firma Schmidt & Haensch dar, das zur Messung nur eine Flüssigkeitsmenge von 1 ccm benötigt. Das Instrument, dessen Aufbau aus den Abb. 5 und 6 sich ergibt, zeichnet sich durch ein hohes Maß von Präzision sowohl in bezug auf die optische wie auch mechanische Ausführung aus.

Vor dem Fuß des Colorimeterstatives ist die bekannte ULBRICHTSche Kugel abschraubbar angebracht. Die innen geweißte Beleuchtungskugel trägt zwei Niedervoltglühlämpchen, die eine gleichmäßige, helle Beleuchtung ergeben. Die von dieser Lichtquelle austretenden Lichtstrahlen gelangen über je ein Reflexionsprisma  $P_1$  bzw.  $P_2$  in die mit den zu vergleichenden Flüssigkeiten angefüllten Tauchkannen  $K_1$  und  $K_2$ , in die am oberen Ende linsenförmig angeschliffenen Tauchstäbe  $T_1$  bzw.  $T_2$  eintauchen. Darauf gelangen die beiderseitigen Strahlungen über Reflexionsprismen  $p_1$  und  $p_2$  und die Vergleichsprismen  $v_1$  und  $v_2$ , die die beiden Strahlenbündel genügend eng zusammenführen, durch die Gesichtsfeldblende  $G_1$ , die Linse  $L_1$  und den für die Größe der Austrittspupille bestimmenden Diopter  $A$  in das Fernrohr; dasselbe, das aus den Linsen  $L_2$ ,  $L_3$  und  $L_4$  sowie dem für die

<sup>1</sup> H. KLEINMANN: Ein neues Mikrocolorimeter und seine Anwendung. Chem. Fabrik 1928, Nr. 19 u. 20.

Abblendung der Strahlenbündel unwirksamen Augendeckel  $O_1$  besteht, dient der Verlängerung der sonst unbequem kurzen Lupe und der Vergrößerung des Gesichtsfeldes. Mittels der drehbaren Revolverscheibe  $R$  können ein Gelb-, Rot-, Grün- und Blaufilter vor die Öffnung  $O_1$  geschaltet werden. Mit der Vorschlaglupe  $L_5$  kann festgestellt werden, ob etwa an den Tauchstäben Luftblasen haften.

Im Gegensatz zu anderen Colorimetern sind bei diesem Instrument die Tauchstäbe fest angeordnet, wohingegen die Tauchkannen durch Zahntrieb in der optischen Achse verstellbar sind. Mit Hilfe einer Noniuseinrichtung werden die wirksamen Schichtdicken an den Indices  $J_1$  und  $J_2$  abgelesen. Die am Zahntrieb befestigten Metallfassungen  $W_1$  und  $W_2$  sind schließbar und umfassen den Metallfuß, der die Kannen  $K_1$  und  $K_2$  trägt. Die Kannen können aus  $W_1$  und  $W_2$  herausgezogen werden. Die Tauchkannen fassen bis zur Füllmarke  $F_1$  und  $F_2$  1 cem Lösung. Der Kannenfuß, in dem die Kannen federnd

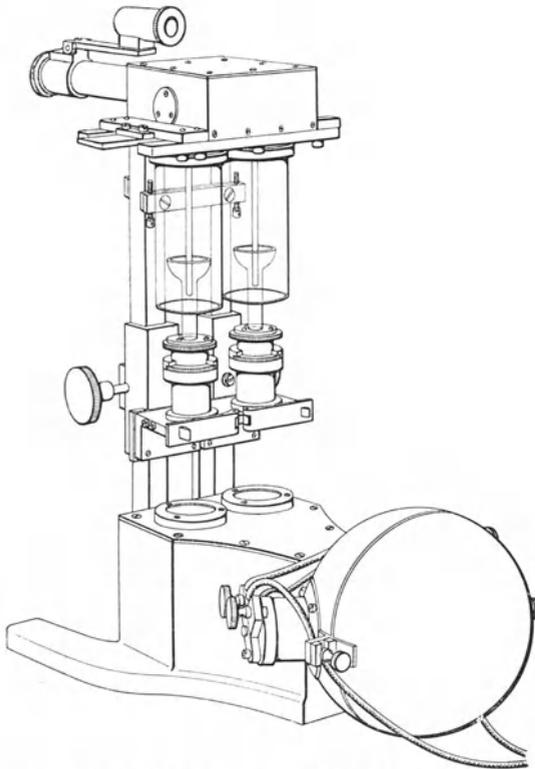


Abb. 5. Mikrocoulometer von Schmidt & Haensch.

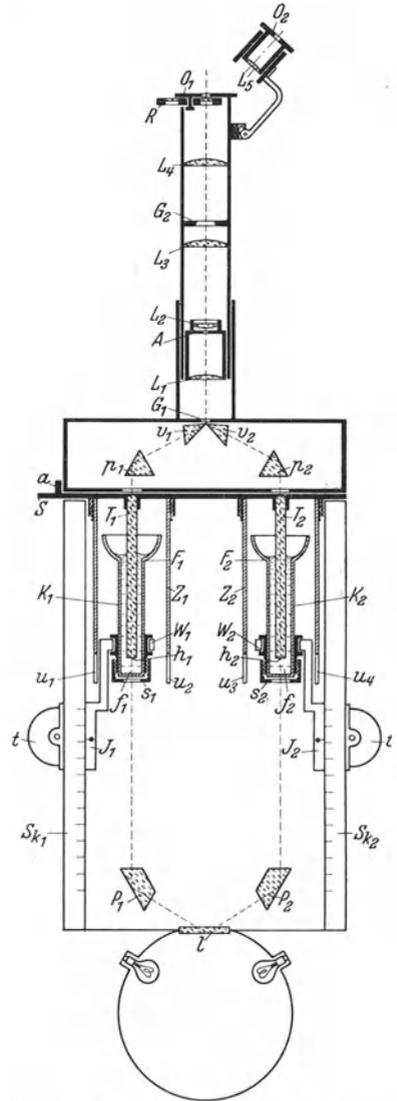


Abb. 6. Strahlengang im Mikrocoulometer.

gehalten werden, trägt eine Kerbe, die in einen am Stativ befindlichen Stift eingesetzt werden muß; hierdurch wird die notwendige Fixierung der Kannenstellung erreicht. Die Kannen und mit ihnen die Tauchstäbe  $T_1$  und  $T_2$  werden von einem Glasschutzzyylinder  $Z_1$  und  $Z_2$  umgeben, der abschraubbar am Kopfe des Stativs befestigt ist. Der Schutzzyylinder überragt  $T_1$  und  $T_2$  und reicht bei völlig hochgeschraubter Kanne bis zur Bodenfläche der Kanne hinab. Der Schutzzyylinder schützt die leicht zerbrechlichen Tauchstäbe vor unvorsichtiger Berührung. Bei völligem Hinaufschrauben der Kannen würden die Tauchstabenden auf den Kannenboden stoßen, wodurch die Tauchstäbe beschädigt werden könnten. Der Zahntrieb der Tauchkannen stößt daher bei völligem Hinaufschrauben an einen Anschlag, der eine Berührung von Tauchstabfläche und Kannenboden verhindert.

Der Abstand beträgt etwa 0,1 mm. Die Tauchstäbe sowohl wie auch die Glasschutzzyylinder sind auf einer gemeinsamen Platte befestigt, die zum Reinigen der Stäbe usw. aus ihrer Führung herausgezogen werden kann. Beim Wiedereinsetzen dieser Platte ist die richtige zentrale Stellung der Tauchstäbe durch den Anschlag  $\alpha$  gewährleistet.

Eine Mikroeinrichtung, die in demselben Sinne verwandt wird, also wie ein spezielles Mikrocolorimeter, ist auch zu den DUBOSCQ-Colorimetern von Leitz erhältlich.

## 6. Kompensationscolorimeter von Leitz.

Die einfachen DUBOSCQ-Colorimeter erfreuten sich mehrere Jahrzehnte großer Beliebtheit, bis der Wunsch, angeregt durch die Verfeinerung der Analysemethoden, laut wurde, bei dem Vergleich der Untersuchungs- und Vergleichsflüssigkeit auch etwaige der Untersuchungslösung anhaftende Fremdstoffe (in Gestalt von Eigenfärbungen oder Trübungen, z. B. bei Bier und industriellen Wässern) berücksichtigt zu sehen. K. BÜRKER<sup>1</sup> hat erstmalig bei seinen Blutforschungen die Mängel des einfachen DUBOSCQ-Colorimeters erkannt und einen sog. Kompensationscolorimeter in Vorschlag gebracht, der bei der Bestimmung des Hämoglobins im menschlichen Blute die Eigenfarbe des Serums, die unter pathologischen Verhältnissen besonders ins Gewicht fällt, völlig auszuschalten ermöglichte.

Dieses Hämoglobinometer wird von Leitz hergestellt für allgemein analytische Zwecke; für Untersuchungen, wie sie auch der Lebensmittelchemiker anstellt, erwies es sich jedoch bald in bezug auf die Länge der Schichthöhe als noch nicht ausreichend. Deshalb verfolgte Leitz den Bau eines Kompensationscolorimeters weiter und gelangte schließlich dann zu der in Abb. 7 dargestellten Konstruktion. Wie aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich ist, handelt es sich um eine Modifikation der DUBOSCQschen Bauart. Der Apparat ist zweistufig und besitzt auf jeder Stufe je ein

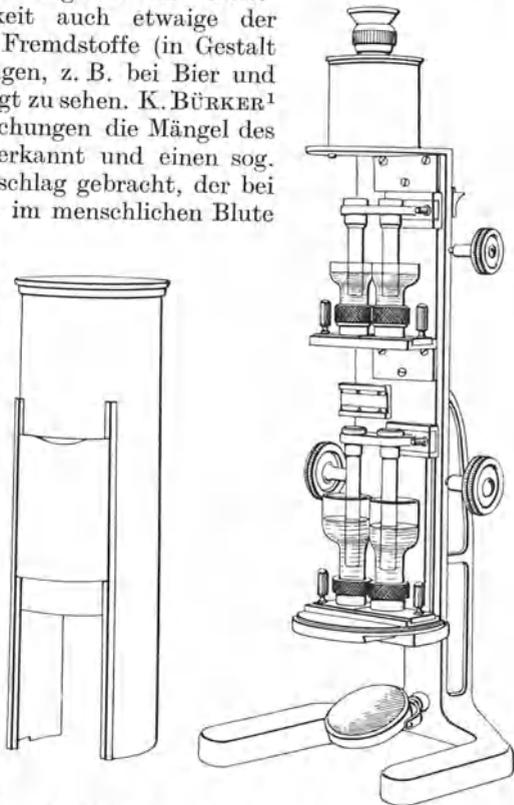


Abb. 7. Kompensationscolorimeter von Leitz.

Paar Tauchbecher und Tauchstäbe, eine Schemazeichnung (Abb. 8) läßt die Anordnung der Flüssigkeiten erkennen. Die Vergleichsflüssigkeit, ihrem Gehalt nach genau bekannt, wird auf der oberen Stufe untergebracht, neben ihr das Lösungsmittel, in den meisten Fällen destilliertes Wasser. In beide Paare Eintauchbecher taucht je ein Paar Eintauchstäbe, massive Glasstäbe, die an ihren Endflächen genau planparallel zueinander geschliffen sind und die auf einem gemeinsamen Halter befestigt sind, so daß also in der Vergleichsflüssigkeit wie im Lösungsmittel, ferner auch in der Untersuchungsflüssigkeit sowie der Kompensationslösung gleiche Schichthöhen herrschen. Auf der unteren Stufe wird unter dem

<sup>1</sup> K. BÜRKER: Zeitschr. angew. Chem. 1923, 36, 427.

Becher mit dem Lösungsmittel die Untersuchungsflüssigkeit angeordnet, die also unter Umständen, wie es z. B. bei Untersuchungen an Milchserum, Fleisch-extrakten, Pflanzensäften, Bier, Wein usw. der Fall ist, mit einer Eigenfarbe oder Trübung, häufig auch mit beidem gleichzeitig, behaftet ist. Neben ihr steht der Becher, der das ursprüngliche Untersuchungsmaterial, also ohne die die Farbreaktion gebenden Reagenzien, enthält, so daß auch dann auf der Seite der Vergleichsflüssigkeit in gleicher Stärke die Eigenfarbe — erforderlich werdende Verdünnungen des Untersuchungsmaterials bei Ausführung der Farbreaktion sind natürlich bei der Kompensationslösung in gleicher Weise vorzunehmen — in den Strahlengang eingeschaltet wird. Auf diese Weise werden derartige, die

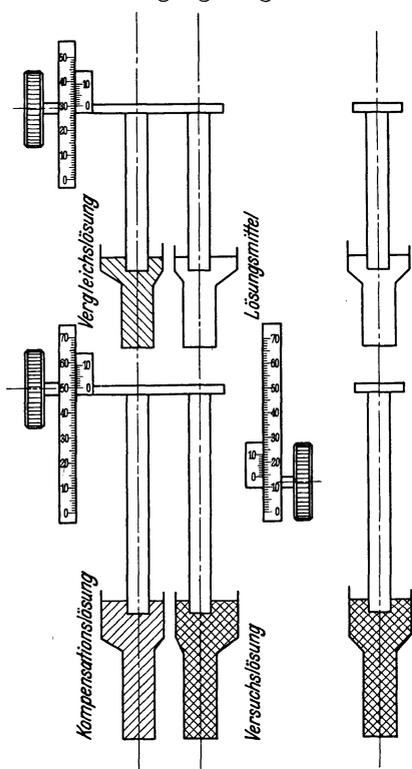


Abb. 8. Strahlengang im Leitz-Colorimeter.

weitere Kombination von Tauchstäben und Bechern kann er auch zur Bestimmung des  $p_H$ -Wertes von Flüssigkeiten herangezogen werden, wiewohl er auch in dieser Hinsicht nicht die Genauigkeit des unter „Bathometrie“ (S. 169) näher beschriebenen Mischfarben- und Kompensationscolorimeters erreicht.

Wie die Bestimmung des  $p_H$ -Wertes mit dem Instrument ausgeführt wird, zeigt die Arbeit von E. HERZFELD<sup>2</sup>, auf die hier verwiesen sei. Eine weitere Bereicherung in den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten stellt schließlich die Ergänzung für nephelometrische Untersuchungen dar, auf die später noch zurückzukommen ist.

Wie berechtigt die Bezeichnung „Universalcolorimeter“ ist, soll endlich noch dadurch bewiesen werden, daß sogar absolute Farbmessungen ausführbar sind; letztere gelangen an einer anderen Stelle noch näher zur Darstellung.

Um auch den Anforderungen der Mikrocolorimetrie gerecht werden zu können, sind an diesem Colorimeter besondere Mikroeintauchbecher sowie Mikroeintauchstäbe verwendbar.

Untersuchung störenden Effekte mühelos beseitigt. Die Tauchstäbe der oberen Stufe lassen eine Variation der Schichthöhe der Vergleichsflüssigkeit innerhalb 30 mm zu, während die der unteren Stufe, auf der die zu untersuchende Lösung untergebracht ist, innerhalb 50 mm veränderlich ist. Selbstverständlich tritt an die Stelle der Kompensationslösung in den Fällen, wo klare, wasserhelle Flüssigkeiten zur Untersuchung gelangen, destilliertes Wasser (wie bei dem Lösungsmittel), um die optische Symmetrie zu gewährleisten. Der Apparat ist aber ferner auch so eingerichtet, daß unter Wegnahme der Becher und Stäbe oben und durch Einsetzen von zwei für sich getrennt in der optischen Achse verstellbaren Stäben unten er wie ein gewöhnliches einfaches DUBOSCQ-Colorimeter zu gebrauchen ist. Durch geeignete andere optische Zusammenstellungen, über die eine ausführliche Druckschrift<sup>1</sup> der Firma E. Leitz Auskunft gibt, ist der Apparat noch weiterer Verwendungen fähig.

Er kann z. B. mit Absorptionsgefäßen von genau definierter Schichthöhe, 10 oder 20 mm, versehen werden, in die solche Vergleichsflüssigkeiten eingefüllt werden, deren Farbstoff, wenn auch gerade nicht für immer, so aber doch mindestens längere Zeit haltbar ist. Durch eine

<sup>1</sup> E. LEITZ: Colorimeter und Nephelometer. Druckschrift Mikro E 2378a.

<sup>2</sup> E. HERZFELD: Biochem. Zeitschr. 1931, 232, 72.

In bezug auf die mechanische und optische Ausführung weist das Universalcolorimeter Präzisionsarbeit auf; der Photometerkopf besteht aus dem ALBRECHT HÜFNERschen Vergleichsprisma und einem Fernrohrokular, das zur Scharfstellung der Trennungslinie des kreisförmigen Gesichtsfeldes (Dachkante des Vergleichsprismas) in einem Schneckengewinde verstellbar ist. Die Tauchstäbe werden aus massiven Glasstängchen gefertigt und sind an den zylindrischen wie auch an den Endflächen hochglanzpoliert. Die Bodenplatten der Tauchbecher sind bei der einen Ausführung abnehmbar eingerichtet; die Dichtigkeit des Eintauchbeckers wird hierbei durch den präzisen Schliff des unteren Endes des Becheroberteils sowie der Bodenplatte gewährleistet. Bei einer anderen Tauchbecherform ist die Bodenplatte aufge kittet. Die Tauchstäbe sind mit Hilfe von Zahntrieben in der optischen Achse verstellbar, ihre jeweilige Stellung kann an Millimeterskalen mit Nonien auf 0,1 mm genau abgelesen werden. Um die optischen Teile von störendem Außenlicht freizuhalten, ist ein Lichtschutzzylinder vorhanden, der in einer Führung über die optischen Teile geschoben wird. Die Beleuchtung erfolgt entweder über einen Spiegel (Tageslichtbeleuchtung), oder mit Hilfe einer besonderen Einrichtung, einem Beleuchtungsansatz mit einer Niedervoltglühlampe als Lichtquelle.

### 7. Keilcolorimeter von HELIGE.

Nachdem unter 1—6 das colorimetrische Meßverfahren durch Änderung der Schichthöhe, einerseits durch Abfließenlassen der Lösung (HEHNER-Zylinder bzw. WOLFF-Colorimeter), andererseits durch Tauchzylinder (DUBOSCQ-Colorimeter mit Modifikationen) erläutert wurde, soll schließlich noch eines Colorimeters gedacht werden, bei dem die Änderung der Schichthöhe durch einen Keil erfolgt. Es ist das HELIGE-Keilcolorimeter, um dessen Förderung und Einführung in die analytische Technik sich AUTENRIETH ganz besonders verdient gemacht hat. Die Tatsache jedoch, daß die Färbung der Untersuchungsflüssigkeit durchaus nicht immer der des Vergleichskeiles entsprechend ausfällt, wodurch ein exakter Vergleich praktisch unmöglich ist, hat der Verbreitung des Instrumentes zu einer Zeit, in der die Colorimetrie in analytische Laboratorien jeglicher Art Eingang fand, eine Grenze gesetzt. Das an sich recht bequeme Gerät verliert vollends an Wert, besonders in bezug auf die außerordentlich schnelle Gebrauchsbereitschaft, wenn man auf den normierten Vergleichskeil verzichtet und dafür von Fall zu Fall die Vergleichsflüssigkeit frisch herstellt.

### 8. Stufenphotometer von Zeiß.

Prinzipiell verschieden von dem im vorhergehenden geschilderten Meßverfahren der Colorimetrie ist das der Photometrie, das in Fachkreisen außerordentlich Anklang gefunden hat. Der Photometrie liegt die Messung der Lichtabsorption der Untersuchungsflüssigkeit, die zu deren Konzentration in gesetzmäßiger Beziehung steht, zugrunde. Sie wird in einem für zweckmäßig erachteten Wellenlängengebiet ermittelt, und zwar ohne Verwendung einer Vergleichsflüssigkeit. Die Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit entnimmt man nach beendeter Messung aus Eichkurven oder Tabellen oder findet sie durch Berechnung unter Benutzung des Extinktionskoeffizienten. Da die Extinktionskoeffizienten direkt proportional den Konzentrationen zweier Lösungen sind, so gilt die Proportion:  $k_1 : k_2 = c_1 : c_2$ .

Wenn also der Extinktionskoeffizient  $k_1$  für ein bestimmtes Wellenlängengebiet mit einer Lösung bekannter Konzentration  $c_1$  einmal ermittelt wurde, so kann man bei allen darauf folgenden Absorptionsmessungen die Konzentration  $c_2$  der Untersuchungsflüssigkeit, bei welcher der Extinktionskoeffizient  $k_2$

gefunden wurde, berechnen aus der der obigen Proportion entsprechenden Gleichung  $c_2 = \frac{c_1}{k_1} \cdot k_2$ . Wenn der Faktor  $\frac{c_1}{k_1}$  durch eine einmalige sorgfältige Messung für einen beliebigen Farbstoff an einer Lösung bekannten Gehaltes festgelegt ist, so wird bei allen späteren Untersuchungen der bei der Messung gefundene Extinktionskoeffizient  $k_2$  mit dem obigen Faktor multipliziert, um so die Konzentration der unbekanntenen Lösung zu erhalten.

Diese Art der Messung wird mit Spektrophotometern durchgeführt, die jedoch niemals Verbreitung gefunden haben, einmal weil die Meßtechnik außerordentlich viel Übung und Geduld voraussetzt und dann, weil die Apparatur

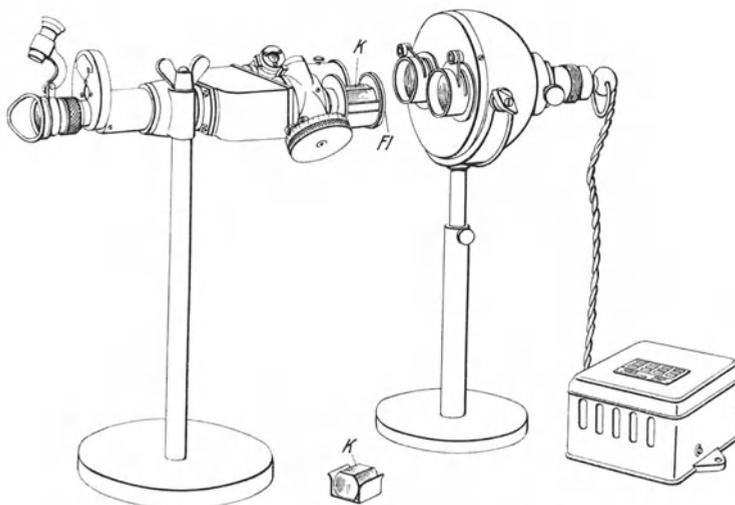


Abb. 9. Stufenphotometer von Zeiß.

sehr teuer ist. Ihre Anwendung ist daher auf wenige wissenschaftliche Institute beschränkt geblieben. Erst C. PULFRICH<sup>1</sup> hat durch die Schaffung des Stufenphotometers dieses Meßverfahren auf eine neue Grundlage gestellt und durch die angewendeten Mittel eine solche Vereinfachung erreicht, daß es heute allseitig Anklang findet.

Das Stufenphotometer der Firma Zeiß-Jena (Abb. 9) besteht aus zwei parallel angeordneten Fernrohren mit gemeinsamen Okular (s. die Schemazeichnung Abb. 10). Unmittelbar hinter dem Okular können in den Strahlengang die monochromatischen Filter, ein Rotfilter, ein Grünfilter und ein Blaufilter, eingeschaltet werden. Das Sehfeld des Okulars wird wie bei den Colorimetern durch das Vergleichsprisma in zwei halbkreisförmige Teile zerlegt, deren jeder einem Fernrohr entspricht. Die Meßvorrichtung besteht aus zwei gleichen an den Fernrohröffnungen angebrachten Meßtrommeln, mit welchen die Helligkeit im Gesichtsfeld meßbar veränderlich ist derart, daß zwei rechtwinklig eingekerbte Spaltbacken einer quadratischen Blende mit Hilfe einer Mikrometerschraube in der Richtung der Diagonale des Quadrates aufeinander zu bzw. voneinander fort so bewegt werden, daß der Mittelpunkt der quadratischen Öffnung seinen Ort unverändert beibehält. Die Teilung an der Trommel ist so eingerichtet, daß die prozentuale Genauigkeit für stark und schwach absorbierende Flüssigkeiten annähernd die gleiche ist. Vor den Fernrohröffnungen

<sup>1</sup> C. PULFRICH: Siehe S. 404.

befinden sich die Absorptionsgefäße verschiedener Länge, die zur Aufnahme der Untersuchungsflüssigkeit bzw. des Lösungsmittel dienen.

Der Meßvorgang gestaltet sich folgendermaßen: Wenn etwa eine gelbe Lösung in das linke Absorptionsgefäß gefüllt wird, so sieht der Beobachter die rechte Sehfeldhälfte im Okular gleichmäßig gelb, die linke dagegen gleichmäßig weiß. Nun schaltet man durch Drehen an der Revolverscheibe das Grünfilter in den Strahlengang ein; der Farbenunterschied verschwindet. Das Sehfeld erscheint auf beiden Seiten grün, aber rechts dunkler als links. Durch Drehen an der Meßtrommel rechts kann man die Helligkeit des linken Teiles im Sehfeld schwächen; dreht man die Trommel so weit, bis im Sehfeld Gleichheit herrscht, so gibt die Ablesung an der Trommel direkt die Schwächung an, die das grüne Licht in der Untersuchungsflüssigkeit erfährt. Die abgelesene Zahl bedeutet die Intensität des von der Flüssigkeit hindurchgelassenen Lichtes

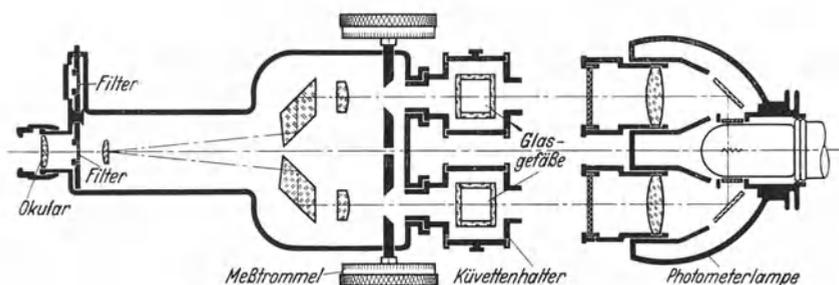


Abb. 10. Strahlengang im Stufenphotometer von Zeiß.

in Prozenten der einfallenden Intensität. Bei der Ausführung der Messung verwendet man zweckmäßig künstliche Beleuchtung, für die Zeiß eine besondere Lampe, die Stupholampe, gebaut hat.

Das Stufenphotometer findet außer für Konzentrationsbestimmungen an Lösungen, die Farbreaktionen zugänglich sind, noch Verwendung zur Farbmessung von Bieren, Malzextrakten, Zuckersäften, Ölen usw.

### 9. Absolutcolorimeter von Leitz.

Während bei dem Zeißschen Stufenphotometer in dem Maß der Blendenverengung der Maßstab für die Größe der durch die farbige Lösung bedingten Lichtabsorption gegeben ist, wird bei dem Leitz-Colorimeter<sup>1</sup> die Größe der durch eine farbige Flüssigkeit bedingten Lichtabsorption ausgedrückt durch eine bestimmte Schichthöhe einer echten „Graulösung“<sup>2</sup>, deren Lichtschwächungsvermögen genau bekannt ist; mithin läßt sich auch das gewöhnliche Colorimeter in Verbindung mit einer monochromatischen Beleuchtungseinrichtung und einer Graulösung zu denjenigen Untersuchungen heranziehen, wo bisher allein das Stufenphotometer Verwendung fand.

Das neue „absolut-colorimetrische“ Meßverfahren, das von A. THIEL<sup>3</sup> eingehend behandelt wird, besteht also darin, daß man eine Graulösung angemessener Durchlässigkeit ( $E = 0,5$  je 1 cm Schichtdicke) in einen Eintauchbecher füllt und durch die Bewegung eines Eintauchstabes diejenige Schichthöhe herstellt,

<sup>1</sup> E. LEITZ: Das Colorimeter als Absolutcolorimeter. Druckschrift Mikro E 7183.

<sup>2</sup> R. DIEHL: Über neutrale Graufilter, deren Durchlässigkeit sich in berechenbarer Weise abstufen läßt. Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 1931, 66, H. 3; Mitteilungen der Leitz-Werke 48.

<sup>3</sup> A. THIEL: Forsch. u. Fortschr. 1932, 8, Nr. 12; Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 1932, 67, H. 1 u. Chem. Fabrik 1932, H. 44.

die eine Lichtschwächung in dem gleichen Verhältnis ergibt, wie sie durch die Wirkung der zu untersuchenden farbigen Lösung hervorgerufen wird. Wenn bekannt ist, in welchem Verhältnis monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge durch 1 cm der verwendeten Graulösung geschwächt wird, so läßt sich auf Grund einer einfachen Rechnung angeben, welches Schwächungsverhältnis der bei der Messung eingestellten Schichtdicke derselben Graulösung entspricht. Die Auswertung der Meßergebnisse geschieht entweder durch Berechnung unter Benutzung des Extinktionskoeffizienten bzw. aus Eichkurven; im letzteren Falle sind in dem Koordinatensystem auf der Abszisse die Konzentrationen in Gramm bzw. Milligramm und auf der Ordinate die Schichthöhen der Graulösung aufgetragen.



Abb. 11. Absolutcolorimeter von Leitz.

Das Absolutcolorimeter der Firma Leitz-Wetzlar (Abb. 11) unterscheidet sich von dem in Abb. 7 (S. 409) dargestellten Kompensationscolorimeter praktisch nur durch den Photometerkopf. Bei dem Absolutcolorimeter bildet den Photometerkopf ein Vergleichsprisma besonderer Konstruktion mit einem Beobachtungsfernrohr, in das eine drehbare Revolverscheibe eingebaut ist. Auf dieser Revolverscheibe sind 11 Spektralfilter befestigt, die durch Drehen der Scheibe nacheinander in den Strahlengang eingeschaltet werden können. Am Platz ist kein Filter enthalten, um auch im weißen Licht arbeiten zu können. Die Auswahl der Filter ist so getroffen, daß alle bei den praktischen Untersuchungen vorkommenden Wellenlängenbereiche innerhalb 400 bis 700  $m\mu$  eingestellt werden können.

Die für die 11 Spektralfilter gültigen wirksamen Wellenlängen können der folgenden Tabelle entnommen werden:

S.F.*	Filter- schwerpunkt	Farbe	S.F.*	Filter- schwerpunkt	Farbe
1	435	Violett	7	551	Grünlichgelb
2	451	Blauviolett	8	569	Gelb
3	463	Blau	9	600	Orange
4	492	Blaugrün	10	617	Orangerot
5	509	Grün	11	720	Rot
6	531	Gelbgrün			

\* S.F. = Spektralfilterfolge.

Durch die Aufteilung des obengenannten Meßbereiches in 11 annähernd gleiche Spektralbezirke ist eine weitgehendste Monochromasie der Beleuchtung gewährleistet. Zur maximalen Ausnutzung der Helligkeit der Glühlampe der Beleuchtungseinrichtung ist ein zweilinsiges Kondensorsystem an der Lampe befestigt. In dieser Form kann das Leitz-Absolutcolorimeter nicht allein zu colorimetrischen Konzentrationsbestimmungen Verwendung finden an Lösungen, die Farbreaktionen ergeben, sondern es wird vielmehr auch als „Eintauchspektralphotometer“ spektralphotometrischen Messungen dienstbar gemacht. Auch das Absolutcolorimeter besitzt eine Einrichtung zum Kompensieren störender Farbstoffe bzw. Trübungen.

Der Meßvorgang gestaltet sich ähnlich wie bei der Verwendung des Zeißschen Stufenphotometers, und zwar folgendermaßen: In den linken Eintauchbecher (Abb. 12) wird die Versuchslösung (z. B. eine Eisen-Sulfosalicylatlösung) gefüllt; der Beobachter sieht die zugehörige Sehfeldhälfte im Okular gleichmäßig je nach der vorhandenen Menge Eisen in der Lösung gelb bis rötlichgelb gefärbt. In den rechten Becher wird dagegen die Graulösung als Meßmittel (gewissermaßen als Universalvergleichslösung) eingefüllt. Das zugehörige Sehfeld am Colorimeter zeigt eine der Schichthöhe der Graulösung entsprechende mehr oder weniger intensive Graufärbung. Wenn man nun durch Drehen an der Revolverscheibe das für die vorliegende Untersuchung als zweckmäßig erkannte Spektralfilter (z. B. S.F. 3) in den Strahlengang einschaltet hat, verschwindet der Farbenunterschied. Das Sehfeld erscheint auf beiden Seiten der Farbe des Spektralfilters entsprechend gefärbt (in vorliegendem Falle blau) und beide Sehfeldhälften unterscheiden sich nur noch durch ihre Helligkeit. Der Zweck der Messung ist jetzt, durch Variieren der Schichthöhe der Graulösung Helligkeitsgleichheit mit der auf eine ganz bestimmte Schichthöhe eingestellten Versuchslösung herzustellen. Damit ist die Messung beendet.

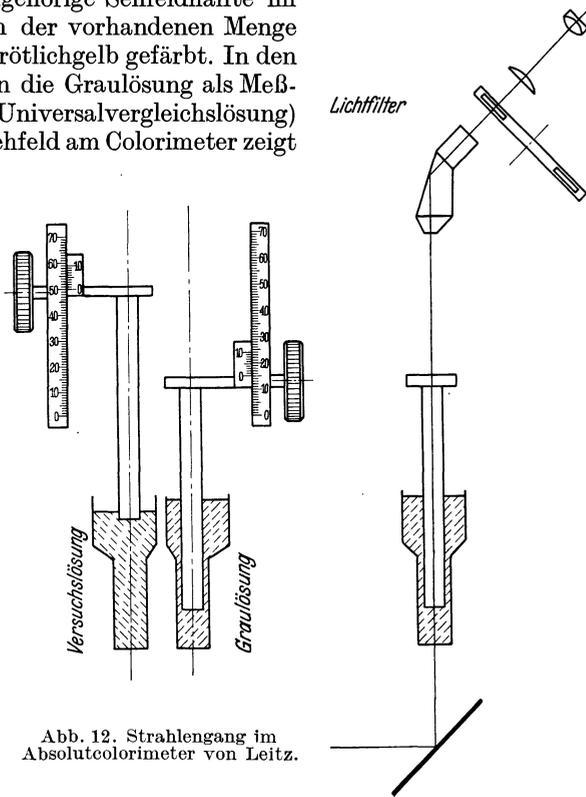


Abb. 12. Strahlengang im Absolutcolorimeter von Leitz.

### 10. Diaphanometer von J. KÖNIG.

Als Abschluß der Colorimetrie und zur Überleitung in die Nephelometrie möge noch eines Instrumentes von J. KÖNIG<sup>1</sup> gedacht werden, das auf seine Anregung hin im Jahre 1904 von der Firma Krüß-Hamburg gebaut wurde und heute noch in unveränderter Form hergestellt wird. Es ist dies das Diaphanometer, das in erster Linie zur Messung der Lichtdurchlässigkeit von Flüssigkeiten und in zweiter Linie erst zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten sowie der Konzentration gefärbter Lösungen dient.

Das Diaphanometer (Abb. 13) besitzt ähnlich wie das DUBOSCQ-Colorimeter je einen Tauchbecher und Tauchstab; letztere sind zur Veränderung der Flüssigkeitsschicht in der optischen Achse meßbar zu verstellen. Der Photometerkopf besteht aus einem LUMMER-BRODHUNschen Prisma mit Fernrohr. Der innere der beiden konzentrischen Kreise ist erfüllt von der Farbe der Lösung im linken Becher, während den äußeren Kreis die rechte Flüssigkeitsschicht erleuchtet.

<sup>1</sup> J. KÖNIG: Z. 1904, 7, 129.

Mit dem Tauchstab rechts wird die Flüssigkeitshöhe variiert, um gleiche Beleuchtung im Gesichtsfeld herzustellen. Die linke Seite dient praktisch nur dazu, gleiche optische Verhältnisse mit der rechten herbeizuführen, d. h. das System Glasplatte — Flüssigkeit — Glasplatte zu kompensieren. Der linke Tauchstab wird auf Null eingestellt, dann ist eine Schicht von 10 mm wirksam. Diese Schicht ist auch im rechten Gefäß unter dem Nullstrich vorhanden, und es bleibt als Unterschied in der Wirkung der beiden Seiten nur die Länge der im rechten Tauchbecher über dem Nullstrich vorhandenen Flüssigkeitsschicht übrig.

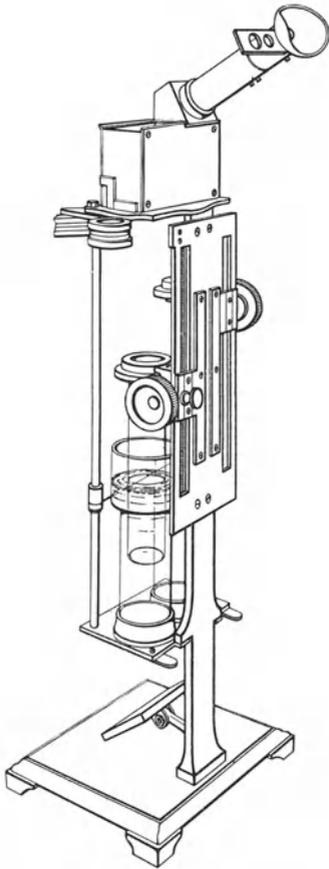


Abb. 13.  
Diaphanometer von J. KÖNIG.

Oberhalb des linken Tauchbechers können 5 Rauchgläser vorgeschaltet werden, nämlich das Glas 0, das eine Lichtdurchlässigkeit von 90% besitzt und nur bei äußerst schwach getrübbten Flüssigkeiten zur Verwendung kommt, oder die Gläser 1, 2, 3 und 4. Jedes dieser Gläser besitzt eine Lichtdurchlässigkeit von 50%, ein Glas also 50%, zwei Gläser 25%, drei Gläser 12,5% und alle vier Gläser schließlich nur noch 6,25%. Mit diesen vier Gläsern läßt sich die Lichtdurchlässigkeit einer Schicht von 10 mm Dicke bis zu 93% messen; durch das Glas 0 wird sogar eine Erweiterung auf 99% erreicht. Vor das Okular wird ein rotes bzw. grünes Filter geschaltet.

Zu dem Diaphanometer ist bei Krüß eine ausführliche Beschreibung über dessen Gebrauch erhältlich.

## II. Nephelometer.

Im Gegensatz zur Colorimetrie, bei der gefärbte Lösungen ausschließlich im durchfallenden Licht gemessen werden, bedient sich die Nephelometrie zwecks Bestimmung der Konzentration einer getrübbten Lösung des senkrecht zur optischen Achse auftretenden Beugungslichtes, indem mit besonderen Geräten die Intensitäten dieses Beugungslichtes oder, wie es der Physiker nennt, des „TYNDALL-Lichtes“, und zwar die der Vergleichsflüssigkeit wie auch der Untersuchungsflüssigkeit gemessen werden. Die theoretischen Grundlagen

dieser verhältnismäßig noch recht jungen Meßmethode, d. h. die Beziehungen zwischen Trübungsgrad und Konzentration, Teilchengröße usw. in diesem Zusammenhang zu erörtern, ist hier nicht der gegebene Ort; es sei daher für diejenigen, den diese Dinge interessieren, auf die Arbeit von H. KLEINMANN<sup>1</sup> verwiesen, in der historisch betrachtet die Nephelometrie von ihren ersten Anfängen bis zum jetzigen Stande, insbesondere unter Berücksichtigung der physikalischen Verhältnisse einer außerordentlich weitgehenden Betrachtung unterzogen wird. Die Verdienste KLEINMANNs beschränken sich nicht auf diese Untersuchung; er hat vielmehr einen erheblichen Anteil an den Arbeiten, die der praktischen Nutzenanwendung der Nephelometrie in der analytischen

<sup>1</sup> H. KLEINMANN: Colorimetrie und Nephelometrie im biochemischen Laboratorium. ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 3, H. 2.

Technik gelten. Bekannt sind seine Arbeiten auf dem Gebiete der Phosphorsäure-, der Eiweiß-, der Arsenbestimmung usw.<sup>1</sup>.

Ebenso wie in der Colorimetrie Reagenzienzusätze zu farblosen Flüssigkeiten genügen, um auf dem Wege über die entstandene Färbung (Beispiel: Kreatininlösung + Natronlauge + Pikrinsäure) die quantitative Bestimmung eines beliebigen Stoffes zu ermöglichen, so bewirken auch in der Nephelometrie Zusätze bestimmter Reagenzien (Beispiel: Eiweißlösung + Sulfosalicylsäure) Trübungen, auf Grund deren quantitative Bestimmungen von minimalsten Stoffmengen durchführbar sind. Die Instrumente, die für solche Messungen, d. h. zum Vergleich von Trübungen, benutzt werden, heißen Nephelometer.

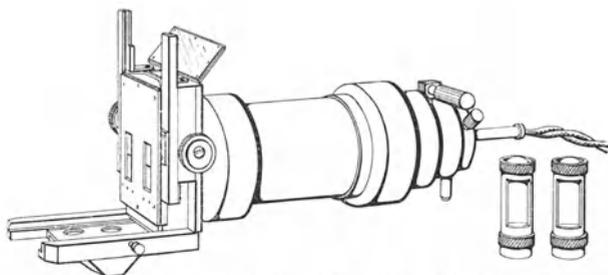


Abb. 14. Nephelometeransatz von Leitz.

### 1. Nephelometeransatz von Leitz.

Das einfachste Meßgerät, das zusätzlich zu jedem Leitz-Colorimeter bezogen werden kann, ist der Nephelometeransatz der Firma Leitz-Wetzlar (Abb. 14). Die Gefäße mit der zu untersuchenden Trübung sowie der Vergleichstrübung werden durch zwei Fenster hindurch mit einem breiten parallelen Strahlenbündel gleichmäßig beleuchtet; als Lichtquelle dient eine Niedervoltglühlampe. Das TYNDALL-Licht wird durch die planen Böden der Gefäße hindurch über ein besonderes Reflexionsprisma dem Photometerkopf zugeführt, woselbst die beiden Helligkeiten verglichen werden. Die Fensteröffnungen sind mittels Zahntrieben verstellbar und können in einer Spiegelvorrichtung bequem von dem hinter dem Instrument sitzenden Beobachter mit einem Nonius sogar auf 0,1 mm abgelesen werden.

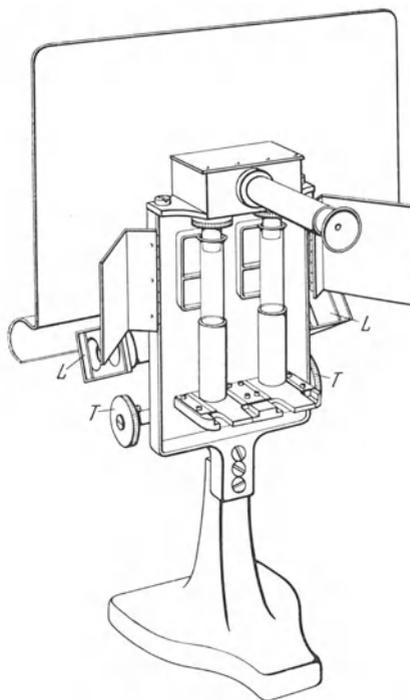


Abb. 15.  
Nephelometer von Schmidt & Haensch.

### 2. Nephelometer von Schmidt & Haensch.

Ein selbständiges Meßinstrument bildet das Nephelometer nach KLEINMANN von Schmidt & Haensch, das die Abb. 15 veranschaulicht. Bei diesem Apparat werden die die Trübungen enthaltenden Reagensgläser ebenfalls von vorne beleuchtet; im Gegensatz zum Leitzschen Nephelometer wird das TYNDALL-Licht von oben beobachtet. Um den Fehler, der durch die Betrachtung der Flüssigkeitskuppe entstehen könnte, zu vermeiden, tauchen in die Flüssigkeiten kurze Glasstäbe. Die Höhen der dem Licht ausgesetzten Gefäße können

<sup>1</sup> KLEINMANN: Deutsch. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1927, 11, 61—71.

wie bei dem Leitzschen Ansatz durch verstellbare Blenden meßbar veränderlich gemacht werden. Nach Festlegung der Stellung des einen Fensters (Vergleichsflüssigkeit) wird das andere (Untersuchungsflüssigkeit) durch den Zahntrieb so eingestellt, daß im Sehfeld gleiche Helligkeit herrscht. Das Verhältnis der Fensterhöhen ist umgekehrt proportional den Konzentrationen, so daß dieselbe Gleichung wie bei der Colorimetrie der Rechnung zugrunde gelegt wird.

### 3. Trübungsmesser von Zeiß.

Das PULFRICH-Stufenphotometer läßt sich in Verbindung mit einem besonderen Trübungsmesser<sup>1</sup> ebenfalls zu nephelometrischen Messungen verwenden. Letzterer besteht im wesentlichen aus einer zylindrischen Wasserkammer, in die das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingestellt wird, und einer Glühlampe. Die Wand der Wasserkammer ist mit zwei Linsen ausgerüstet; durch die eine tritt das Licht der Glühlampe in Form eines parallelen Büschels von quadratischem Querschnitt ein, durch die andere gelangt das unter einem Winkel von  $45^{\circ}$  zur Einfallrichtung von der trüben Untersuchungsflüssigkeit gestreute Licht zur Messung in die eine Öffnung des Photometers. Ein Teil des von der Lampe kommenden Lichtes wird vor dem Eintritt in die Kammer an einer Glasplatte gespiegelt und dient zur Beleuchtung von Milch- und Mattglasscheiben, von denen vier von verschiedener Stärke in einer drehbaren Scheibe angeordnet sind. Das Licht von diesen Gläsern gelangt in die andere Öffnung des Photometers und liefert die zur Messung erforderliche Vergleichshelligkeit. Durch Drehen an der Scheibe lassen sich die verschiedenen Vergleichslichter nacheinander in den Strahlengang bringen, die jeweilige Stellung der Scheibe kann an einem Fenster abgelesen werden. Die Untersuchung der Flüssigkeiten erfolgt in Bechergläsern von 36 bzw. 26 mm Innendurchmesser oder aber, falls wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht, in einer Planküvette von 2,5 mm Tiefe.

### Buch-Literatur.

H. FREUND: Leitfaden der colorimetrischen Methoden für den Chemiker und Mediziner. Wetzlar 1928. Selbstverlag des Verfassers. Englische Ausgabe 1932.

H. KLEINMANN: Colorimetrie und Nephelometrie. ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8, H. 2.

<sup>1</sup> C. PULFRICH: Zeiß-Trübungsmesser. Druckschrift Meß 431f.

# Farbtonmessung.

Von

DR. F. VOLBERT-Münster i. W.

Mit 17 Abbildungen.

## I. Begriff und Ziel der Farbtonmessung.

**1. Farbempfindungen, farbige Lichter, Körperfarben:** Die Mannigfaltigkeit der vom Auge aufgenommenen und dem Gehirn als Reize übermittelten farbigen Erscheinungen ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Im täglichen Sprachgebrauch nimmt man auf diese Verschiedenheit keine Rücksicht und bezeichnet die Ursache jeder farbigen Empfindung als Farbe. So sagt man z. B., eine etwa durch Lithiumsalze gefärbte Bunsenflamme hat eine rote „Farbe“, ebenso wie das Licht einer Dunkelkammerlampe, das man durch ein rotes Filter aus dem weißen Licht einer elektrischen Glühbirne erhält; man spricht von der roten Farbe eines Papierses oder eines Farbstoffes. Auch die farbigen Erscheinungen, die man bei geschlossenem Auge wahrnimmt, wenn man z. B. einige Zeit eine stark beleuchtete farbige Fläche auf einem weißen Hintergrund beobachtet hat, werden kurz als Farbe bezeichnet. Schon ROSENSTIEHL hat darauf hingewiesen, daß man bei der Aufstellung eines Farbensystems und bei der Ausarbeitung von Meßmethoden zur Bestimmung der Farbe sehr genau unterscheiden müsse zwischen Farbempfindungen (*sensations de couleur*), farbigen Lichtern (*lumières colorées*) und farbigen Substanzen oder Körperfarben (*matières colorées*). Die Farben der Lichter und die Körperfarben sind physikalisch definiert durch die Wellenlänge und Intensität des von ihnen ausgestrahlten bzw. reflektierten Lichtes. Es handelt sich dabei aber, abgesehen von den monochromatischen Lichtquellen, niemals um eine einzige Wellenlänge, sondern stets um mehr oder minder breite Spektralgebiete, deren Gesamtheit den Farbeindruck ergibt. Dieser wird aber noch modifiziert durch eine Reihe weiterer Faktoren, wie die gleichzeitige Beobachtung anderer Farbtöne, Unterschiede in der Helligkeit, wenn mehrere Farbeindrücke vom Auge aufgenommen werden, und nicht zuletzt durch die physiologischen Funktionen des Auges.

**2. Abgrenzung des Begriffs der Farbtonmessung:** Die Behandlung der Farbempfindungen gehört in das Gebiet der Physiologie; die Empfindungen lassen sich nicht messen, meßbar sind nur die Reize, welche die Empfindung hervorrufen. Da das Auge diese Reize weiterleitet, ist die Kenntnis einiger Grundtatsachen der physiologischen Optik für jede Art der Farbmessung unerläßlich. Es gibt keine allgemein anwendbare Methode, mit der sich sowohl die farbigen Lichter als auch die reflektierten Farben messen lassen. Die objektive Bestimmung der Farbe von Lichtern läßt sich in der Weise durchführen, daß man alle im emittierten Licht vorhandenen Wellenlängen mitsamt ihrer Intensität mißt, eine Aufgabe, die mit den Methoden der Spektralphotometrie (S. 298) gelöst werden kann. Rechnet man zu den farbigen Lichtern auch die Farben durchsichtiger fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe, so ergibt sich hier die

gleiche Möglichkeit bei Anwendung der Absorptionsphotometrie. Man erhält so eine physikalisch exakte Angabe der Farbe, ohne Rücksicht auf die Farbempfindung, d. h. einer bestimmten Absorptionskurve entspricht eine ganz bestimmte farbige Empfindung, es brauchen aber nicht gleiche Farbempfindungen gleichen Absorptionskurven zu entsprechen (metamere Farben nach OSTWALD).

Da die Bestimmung der Intensität des durchgelassenen Lichtes für alle Wellenlängen eine sehr zeitraubende Arbeit ist, begnügt man sich in vielen Fällen damit, die Gleichheit von Farbtönen festzustellen. Diese Methode hat unter dem Namen Colorimetrie (S. 403) eine sehr weitgehende Verbreitung gefunden, besonders für die quantitative Bestimmung farbiger Substanzen in Lösung. Die hier zu behandelnde Farbmessung im engeren Sinne, die als Farbtonmessung bezeichnet werden soll, beschäftigt sich lediglich mit der Festlegung der Farbe undurchsichtiger Substanzen im reflektierten Licht.

3. Ziel der Farbtonmessung ist es, jede auftretende Körperfarbe durch einige wenige Zahlen so zu charakterisieren, daß sie jederzeit leicht wieder identifiziert werden kann. Die Wichtigkeit solcher Messungen braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, ist doch die Farbe die auffälligste Eigenschaft eines Stoffes, die als wichtiges Kennzeichen zur Identifizierung angegeben werden kann. Auch in der Nahrungsmittelchemie pflegt man schon seit langer Zeit die Angabe des subjektiven Farbeindruckes zur Charakterisierung der Qualität und der Reinheit von Nahrungsmitteln zu benutzen. Die Angaben gewinnen aber bedeutend an Wert, wenn es mit einfachen Mitteln möglich ist, die Farbe zahlenmäßig festzulegen. Die Schwierigkeiten, ein allgemein gültiges System der Körperfarben aufzustellen und geeignete Meßverfahren anzugeben, beruhen darauf, daß alle Faktoren, die den Farbeindruck beeinflussen, berücksichtigt werden müssen. Die Empfindlichkeit des Auges spielt eine große Rolle, sie ist aber individuell verschieden. Man weiß nicht, ob der gleiche auf das Auge einen Reiz ausübende physikalische Vorgang bei verschiedenen Beobachtern die gleiche Empfindung auslöst. Es besitzen nur etwa 60% aller Menschen ein annähernd normalsichtiges Auge, auf ein solches müßte das Farbsystem bezogen werden, aber auch das normalsichtige Auge ist nicht einmal genügend scharf definiert. Außerdem hängt die Farbempfindung bei Körperfarben sehr stark ab von der Energieverteilung im Spektrum der zur Beobachtung dienenden Lichtquelle, von ihrer Intensität und von vorher oder gleichzeitig aufgenommenen andersfarbigen Lichtreizen.

## II. Funktionen des Auges.

1. WEBER-FECHNERSches Gesetz: Das Auge nimmt mit der Netzhaut die Licht- und Farbreize auf und leitet sie zum Gehirn, wo die Empfindungen entstehen. Die Beziehung zwischen der Stärke des Reizes und der Stärke der Empfindung ist gegeben durch das WEBER-FECHNERSche psychophysische Grundgesetz. Dieses besagt, daß der Reiz sich logarithmisch ändern muß, wenn die Stärke der Empfindung sich in arithmetischer Weise ändern soll. Es läßt sich ausdrücken durch die Formel

$$E = C (\log R - \log R_0).$$

$E$  ist die Stärke der Empfindung,  $R$  die Stärke des Reizes und  $R_0$  die Reizschwelle, d. h. die Stärke des Reizes, der gerade imstande ist, eine Empfindung auszulösen;  $C$  ist eine Konstante.

Das Gesetz, das übrigens nicht nur für die Farbenlehre gilt, ist wichtig, wenn es sich darum handelt, eine Reihe von gleichabgestuften Farbtönen herzustellen. So hat OSTWALD Grauleitern angefertigt, Übergangstöne von Schwarz

nach Weiß, bei denen der Weißgehalt sich logarithmisch ändert. Diese Reihen rufen die Empfindung hervor, als ob der Helligkeitsunterschied zwischen zwei benachbarten Tönen in der ganzen Reihe stets derselbe wäre; es ist also eine für die Empfindung gleichstufige Reihe. Abb. 1. zeigt den Verlauf einer Reizkurve, die einer beliebigen, veränderlichen Lichtintensität entspricht, und der zugehörigen, nach dem WEBER-FECHNERSchen Gesetz berechneten Empfindungskurve. Im Gebiet kleiner Reize machen sich in der Empfindungskurve die Schwankungen viel stärker bemerkbar als im Gebiet großer Reize.

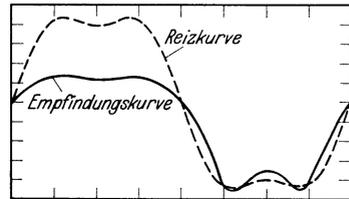


Abb. 1. — — — Reizkurve.  
— — — Empfindungskurve  
(nach S. RÖSCH).

**2. Stäbchen und Zäpfchen:** Zur Aufnahme von Lichtreizen finden sich in der Netzhaut zwei verschiedene Vorrichtungen, die Stäbchen und die Zäpfchen. Die Stäbchen vermitteln lediglich Helligkeitseindrücke, die Empfindung ist aber nicht ganz farblos, also neutral grau, sondern schwach graublau. Die Empfindlichkeit der Stäbchen wechselt, obwohl keine Farbeempfindungen mit dem Stäbchensehen verbunden sind, mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei einer Wellenlänge von etwa  $510\text{ m}\mu$ ; von dort aus nimmt die Empfindlichkeit nach beiden Seiten des Spektrums ab und reicht an der kurzwelligen Seite bis etwa  $390\text{ m}\mu$ , an der langwelligen bis  $760\text{ m}\mu$ . Die Stäbchen sind vor allem für schwache Lichtreize empfindlich, die Gesamtheit der Stäbchen wird als Dämmerungsapparat bezeichnet. Sie finden sich besonders in den seitlichen Partien der Netzhaut, der mittlere Teil enthält überhaupt keine Stäbchen sondern nur Zäpfchen. Daher rührt es auch, daß sehr schwache Lichteindrücke noch wahrgenommen werden, wenn sie seitliche Partien der Netzhaut treffen; fixiert man aber mit dem Auge den Ort, wo der Lichtreiz auftritt, so wird er unsichtbar. Die Zäpfchen, die den Tagesapparat bilden, sind farbenempfindlich für das ganze sichtbare Spektrum von  $365\text{—}750\text{ m}\mu$ . Die Empfindlichkeit ist aber auch hier nicht für alle Wellenlängen gleich groß, d. h. gleichen Energieströmen der verschiedenen Wellenlängen entsprechen nicht gleich starke Empfindungen. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei etwa  $560\text{ m}\mu$ , also mehr nach dem roten Ende des Spektrums zu als bei den Stäbchen. Die Empfindlichkeitskurven sind in der Abb. 2 dargestellt. Der verschiedene Verlauf der Kurven gibt eine Erklärung für das bekannte PURKINJE-Phänomen. Betrachtet man bei ziemlicher Helligkeit zwei nebeneinanderliegende farbige Flächen, von denen die eine hellrot, die andere grünblau ist, so erscheint die rote Fläche dem Auge heller. Verringert man dann die Helligkeit, so tritt eine Umkehrung ein, die rote Fläche erscheint fast schwarz, die grünblaue wird wesentlich heller; die Umkehrung entspricht dem mit abnehmender Helligkeit eintretenden Übergang des Sehens vom Tagesapparat zum Dämmerungsapparat. Man nimmt keine Farbunterschiede mehr wahr, sondern nur noch Helligkeitsunterschiede. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß für das langwellige, rote Gebiet die Empfindlichkeit bei diesem Übergang abnimmt, während sie für das kurzwellige, blaue Gebiet ansteigt.

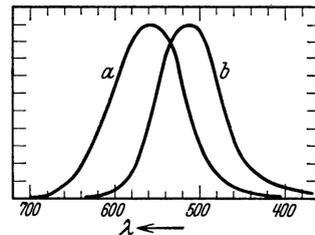


Abb. 2. Empfindlichkeit der Zäpfchen und Stäbchen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.  
a Zäpfchen; b Stäbchen.

**3. Unterschiedsempfindlichkeit des Auges:** Das Spektrum einer weißen Lichtquelle gibt ein Band, bei dem die verschiedenen Farbtöne kontinuierlich ineinander übergehen. Wieviel verschiedene Töne sich feststellen lassen, hängt

von der Farbenunterschiedsschwelle des Auges ab, diese ist aber wieder abhängig von der Stärke der Beleuchtung. Die Unterschiedsempfindlichkeit ist am größten bei mittlerer Beleuchtung, bei zu starker tritt Blendung auf, bei zu schwacher werden die Farben trüber, weil mit abnehmender Beleuchtung die Stäbchen, die nur graue Eindrücke vermitteln, am Sehen immer mehr beteiligt werden. UHTHOFF<sup>1</sup> fand im Spektrum 160 verschiedene Farbtöne, ohne die Purpurfarben, die ja im Spektrum nicht auftreten. OSTWALD nimmt als Gesamtzahl der unterscheidbaren Töne etwa 400—500 an, er teilt seinen Farbkreis in 100 Stufen, wobei noch zwischen den einzelnen Stufen liegende Farbtöne geschätzt werden können.

### III. Farbtheorien und Farbsysteme.

#### A. Theorie von YOUNG-HELMHOLTZ.

1. Die drei Grundempfindungen: Zur Erklärung des Farbsehens nimmt die Theorie von YOUNG-HELMHOLTZ an, daß die Netzhaut drei verschiedene Arten von Zäpfchen enthält, die sich allerdings anatomisch nicht haben nachweisen lassen.

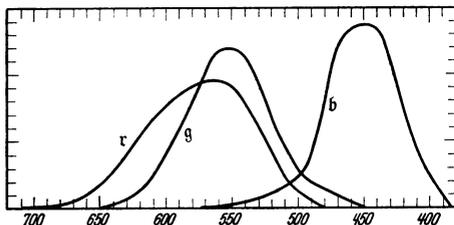


Abb. 3. Elementarempfindungskurven.  
r rot, g grün, b blau<sup>2</sup>.

Von diesen Zäpfchen soll die eine Art in der Hauptsache für Rot, die zweite für Grün und die dritte für Blau empfindlich sein, d. h., die Empfindlichkeit der einzelnen Rezeptoren erstreckt sich zwar über ein größeres Wellenlängengebiet, erreicht aber bei den angegebenen Farben ein Maximum.

Die Annahme dieser drei Farben als Grundfarben läßt sich nach RÖSCH<sup>3</sup> vielleicht dadurch stützen, daß beim flüchtigen Betrachten eines lichtschwachen Spektrums nur Rot, Grün und Blauviolett gesehen werden; jede dieser Farben nimmt ein relativ großes Spektralgebiet ein, bei dem man keinen Unterschied im Farbton, sondern nur in der Helligkeit wahrnimmt. Zwischen den beiden Endstrecken und dem Grün liegen zwei Gebiete, in denen sich der Farbton sehr schnell mit der Wellenlänge ändert. Diese Zwischentöne lassen sich durch Mischen der Lichter anderer Wellenlängen herstellen, z. B. Orange aus Rot und Gelb. Das Auge vermittelt die dem Orange zukommende Empfindung also auch dann, wenn die entsprechende Wellenlänge gar nicht in dem Licht vorhanden ist, die Empfindung wird also durch das Zusammenwirken zweier verschiedenfarbiger Reize hervorgerufen. Dagegen werden die Empfindungen des Rot, Grün und Blau nur dann hervorgerufen, wenn im erregenden Licht die entsprechenden Wellenlängen tatsächlich vorhanden sind. Die Farbenblindheit läßt sich nach der HELMHOLTZschen Hypothese durch den Ausfall einer der drei Grundempfindungen erklären.

Von KÖNIG und DIETERICI<sup>4</sup> wurde durch Untersuchungen an partiell Farbenblinden festgestellt, daß die Empfindlichkeit der drei Zäpfchenarten sich über ein größeres Wellenlängengebiet erstreckt, so daß, abgesehen vom roten und violetten Ende des Spektrums, bei Erregung mit bestimmten Wellenlängen meist zwei, in manchen Fällen sogar alle drei Arten von Zäpfchen beteiligt sind. Allerdings überwiegt immer eine bestimmte Zäpfchenart. Durch das Zusammenwirken verschiedener Zäpfchen ist dann der Farbton bestimmt. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der rot-, grün- und blauempfindlichen Zäpfchen

<sup>1</sup> UHTHOFF: Gräf. Arch. 1888, 34, 1.

<sup>2</sup> Nach Übereinkunft werden die Grundempfindungen durch die deutschen Buchstaben R, G, B wiedergegeben, zum Unterschiede von reellen Eichlichtern irgendeiner Lichtquelle, die mit R, G, B bezeichnet werden.

<sup>3</sup> S. RÖSCH: Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 1929, 13, 90.

<sup>4</sup> A. KÖNIG u. C. DIETERICI: Berl. Ber. 1886, 805.

von der Wellenlänge läßt sich graphisch darstellen, man erhält so die drei Elementarempfindungskurven, die in Abb. 3 wiedergegeben werden. Die Ordinaten sind so gewählt, daß die von den drei Kurven eingeschlossenen Flächen gleich sind. Bei partiell Farbenblinden, die sich verhalten, als ob eine dieser Kurven fehlte, ist von KÖNIG und DIETERICI die Erregungsverteilung experimentell ermittelt worden, die so erhaltenen Kurven werden als Grundempfindungskurven bezeichnet, zum Unterschied von den rein rechnerisch gefundenen Elementarempfindungen. Die Summe dieser drei Kurven muß natürlich wieder die in Abb. 2 angegebene Kurve des Tagesapparates, der Gesamtheit der Zäpfchen ergeben, d. h. werden alle drei Zäpfchenarten gleich stark und gleichzeitig erregt, so entsteht die Empfindung Weiß, bzw. Grau.

**2. Farbdreieck:** Man kann alle vorkommenden Farbtöne durch Mischung von drei passend gewählten Lichtern darstellen, wie schon MAXWELL gezeigt hat. Er wählte zu diesem Zwecke ein Blauviolett von der Wellenlänge  $457\text{ m}\mu$ , Grün  $528$  und Rot  $630\text{ m}\mu$ . Nimmt man als Ausgangspunkt die drei Grundempfindungen und stellt diese an die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, so gibt der Schwerpunkt dieses Dreiecks den Weißpunkt an. Alle Farben liegen dann innerhalb dieses Dreiecks. Die Lage einer bestimmten Farbe ist durch das Verhältnis gegeben, in welchem die drei Grundempfindungen beteiligt sind. Mit Hilfe der bekannten Grundempfindungskurven lassen sich nun die Anteile an Rot, Grün und Blau für jede Spektralfarbe berechnen, wodurch ihre Lage im Farbdreieck gegeben ist. Zeichnet man die Spektralfarben in das Dreieck ein, so erhält man die in Abb. 4 eingezeichnete Kurve. Verbindet man die Endpunkte der Kurve, die dem roten bzw. violetten Ende des Spektrums entsprechen, durch eine Gerade, so liegen auf dieser die Purpurtöne, die durch Mischung von Rot und Violett erhalten werden. Die von der Purpurgeraden und der Spektralkurve eingeschlossene Fläche enthält alle realisierbaren Farben bei einer bestimmten mittleren Helligkeit. Es ist zu ersehen, daß sich jede Farbe durch Mischung zweier passender Wellenlängen darstellen läßt, und daß durch Mischung von mehr als zwei Wellenlängen gar keine neuen Farben auftreten können. Es läßt sich ferner jeder Punkt innerhalb der Farbfläche durch unendlich viele Mischungen herstellen, also auch Weiß. Ergibt sich das Weiß durch Mischung von nur zwei Wellenlängen, so bezeichnet man diese als Gegenfarben oder Komplementärfarben. Es brauchen zu diesem Zwecke keine Spektralfarben benutzt zu werden, auch Grün und Purpur sind Gegenfarben. Ferner ersieht man aus der Farbentafel, daß jede Farbe aus einer Spektralfarbe und Weiß zusammengesetzt werden kann, daß also alle Farben mit Ausnahme der Spektralfarben einen bestimmten, endlichen Weißgehalt besitzen.

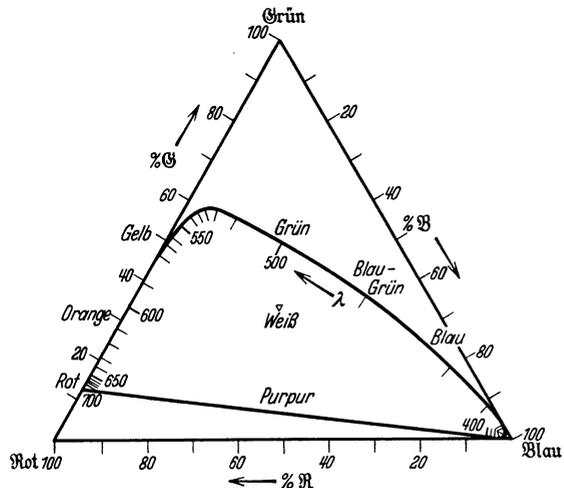


Abb. 4. Grundempfindungsdreieck nach IVES mit Spektralkurve.

**3. SCHRÖDINGERSCHER Farbkörper:** Durch die drei Grundempfindungen ist jede Farbe durch drei unabhängige Variable definiert. Die Lage der Punkte

im Dreieck ist durch zwei Variable gegeben; es muß also zur eindeutigen Definition noch eine dritte hinzukommen. SCHRÖDINGER wählte die Helligkeit und erweiterte das zweidimensionale HELMHOLTZsche Farbdreieck zum dreidimensionalen Farbkörper, der die Form einer dreiseitigen Pyramide hat, mit dem Nullpunkt der Empfindung, d. h. Schwarz als Spitze. Die drei Grundempfindungen sind Vektoren, mit zunehmendem Abstand vom Schwarzpunkt wächst die Helligkeit, die Achse bildet die Graureihe. Denkt man sich in die den verschiedenen Helligkeiten entsprechenden, senkrecht zur Achse liegenden Dreiecke die Spektralkurven eingezeichnet, so umschließen diese einen tütenförmigen Körper, der alle realisierbaren Farben enthält und von SCHRÖDINGER als reelle Farbtüte bezeichnet wird.

**4. Farbkoordinaten:** HELMHOLTZ wählte als Koordinaten, durch die eine Farbe eindeutig bestimmt ist: Farbton, Sättigung und Helligkeit. Der Farbton ist durch die Lage im Farbdreieck gegeben. Die Sättigung wird verschieden definiert. Gewöhnlich bezeichnet man als Sättigung die Entfernung des Farbortes vom Weißpunkt. Die Spektralfarben sind demnach die am meisten gesättigten Farben, die sich herstellen lassen. EXNER definiert als Sättigung das Verhältnis  $\frac{F}{F+W}$  ( $F$  = Farbe,  $W$  = Weiß). Um diese beiden Größen zahlenmäßig zu erfassen, müssen die Anteile der drei Grundempfindungen mit Hilfe der bekannten Grundempfindungskurven aus der spektralphotometrisch bestimmten Emission (bei Lichtern) oder Remission (bei Farbstoffen) errechnet werden. Die Helligkeit ergibt sich im SCHRÖDINGERSchen Farbkörper aus dem Abstand vom Schwarzpunkt. Sie soll in einfacher linearer Beziehung zur Erregung der Grundempfindungen stehen.

Die vorstehend kurz skizzierte YOUNG-HELMHOLTZ-SCHRÖDINGERSche Farbtheorie ist physikalisch einwandfrei und kann auf alle farbigen Erscheinungen angewendet werden. Die Schwierigkeit einer Messung von Farben auf Grund der von HELMHOLTZ gewählten Koordinaten Farbton, Sättigung und Helligkeit beruht darauf, daß man stets nach ziemlich mühsamen spektralphotometrischen Messungen umständliche Rechnungen oder graphische Bestimmungen durchführen muß, um die Beziehung zu den Grundempfindungskurven zu erhalten. Die Bestimmung der Helligkeit erfordert außerdem im allgemeinen den Vergleich der Helligkeiten verschiedener Farbtöne, der sich kaum exakt durchführen läßt. Es haben daher die auf Grund dieser Theorie aufgestellten Meßmethoden nur für wissenschaftliche Messungen eine Bedeutung.

## B. Farbenlehre von OSTWALD.

**1. Farbkoordinaten nach OSTWALD:** OSTWALD hat ein Farbensystem für Körperfarben aufgestellt, bei dem er als Koordinaten den Farbton, den Weiß- und den Schwarzgehalt gewählt hat. Das System hat den Vorteil, daß die Koordinaten der Messung mit einfachen, zum Teil von OSTWALD geschaffenen Hilfsmitteln zugänglich sind. Auf die Diskussion der beiden Farbtheorien kann hier nicht näher eingegangen werden<sup>1</sup>. Will man eine Beziehung zwischen den Variablen der beiden Systeme aufstellen, so läßt sich der Weißgehalt nach OSTWALD mit der Sättigung nach HELMHOLTZ ebenso der Schwarzgehalt mit der Helligkeit vergleichen.

**2. Einfluß der Lichtquelle. Weißes Licht:** Die Farbe eines Körpers ist bedingt durch sein Absorptions- und Reflexionsvermögen. Es ist zu unterscheiden zwischen der spiegelnden oder gerichteten Reflexion, bei der das Licht an der Oberfläche zurückgeworfen wird, ohne dabei seine spektrale Zusammensetzung zu ändern, und der diffusen Reflexion. Bei dieser dringt das Licht in die obersten Molekülschichten ein, erleidet in diesen eine teilweise Absorption, der Rest wird diffus nach allen Seiten zerstreut. An matten Flächen spielt

<sup>1</sup> Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH: Physikal. Zeitschr. 1920, 21, 376, 423, 473.

nur die diffuse Reflexion eine Rolle, die von OSTWALD nach dem Vorgang von HERING als Remission bezeichnet wird. Farbmessungen können nur an matten Flächen vorgenommen werden, bei glänzenden Flächen überlagert sich die spiegelnde Reflexion, die eine besondere Glanzmessung erforderlich macht. Remittiert eine Fläche, die mit weißem Licht beleuchtet wird, alles auffallende Licht, so liegt ein ideales Weiß vor, remittiert sie nichts, ein ideales Schwarz. Wird bei der Remission nicht alles Licht reflektiert, im reflektierten Licht aber keine Strahlenart bevorzugt, dann ist die Fläche grau. Es können nun im reflektierten Licht nur Wellenlängen auftreten, die auch im Primärlicht vorhanden sind; die Farbe ist abhängig von der Art der Beleuchtung. Ein roter Körper, der nur rotes Licht reflektiert, erscheint schwarz, wenn man ihn z. B. mit gelbem oder grünem monochromatischem Licht beleuchtet. Man muß daher die Farbenangaben auf eine durch Übereinkunft festgelegte Lichtquelle beziehen. Als Norm wird das „weiße Licht“ gewählt, das Tageslicht. Da dieses mit der Tages- und Jahreszeit Schwankungen unterworfen ist, benutzt man zur exakten Definition des weißen Lichtes eine künstliche Lichtquelle, die dem Sonnenlicht, im Sommer, mittags, möglichst nahe kommt. Es ist das die Strahlung des „schwarzen Körpers“ bei  $5000^{\circ}$  abs. Die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers ist durch die PLANCKSche Strahlungsformel gegeben, bei  $5000^{\circ}$  liegt ein annähernd energiegleiches Spektrum vor, d. h. die von dem Strahler emittierten Energieströme sind für alle Wellenlängen annähernd gleich groß.

Die üblichen Lichtquellen weichen von der Strahlung des schwarzen Körpers weitgehend ab. Man sucht durch passende Filter<sup>1</sup>, sog. Weißlichtfilter, künstliche Lichtquellen herzustellen, die eine ähnliche Zusammensetzung haben wie das Sonnenlicht. Die Filterung ist aber mit sehr starken Lichtverlusten verbunden.

**3. Bezogene und bezugsfreie Farben:** Maßgebend für den Farbeindruck ist der Umstand, ob eine Farbe für sich in lichtloser Umgebung auftritt, oder ob Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Farben, wozu hier auch Weiß und Grau gerechnet werden, vorhanden sind. Im ersteren Falle spricht man von bezugsfreien Farben. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie nur zwei Variable haben, den Farbton und den Weißgehalt. Zu den bezugsfreien Farben gehören auch die Spektralfarben. HELMHOLTZ hat bewiesen, daß sich Mischungen von zwei oder mehr Spektralfarben wiedergeben lassen durch die Mischung einer bestimmten Spektralfarbe mit Weiß. Nur für die Purpurfarben sind zwei Spektralfarben und Weiß erforderlich. Das ergibt sich bereits aus dem HELMHOLTZschen Farbdreieck. Es lassen sich alle Zwischenstufen zwischen Weiß und einer gesättigten Farbe, die einer Spektrallinie entspricht, auf einer Geraden anordnen; die objektive Intensität des Lichteindruckes spielt keine Rolle bei den bezugsfreien Farben, da das Auge sich der Intensität anpassen kann. Verringert man z. B. die Intensität einer gelben Spektralfarbe, etwa durch Verengung des Spaltes, so bleibt die Farbe trotzdem gelb. Es läßt sich auf diese Weise niemals ein Olivgrün herstellen, wie man es durch Mischung von Gelb und Schwarz erhält. Verringert man dagegen die Intensität der Beleuchtung einer gelben Fläche, die währenddessen mit einer konstant beleuchteten weißen Fläche verglichen werden kann, so ändert sich hier auch der physiologische Farbeindruck infolge der Kontrastwirkung, und zwar von Gelb nach Olivgrün. Es tritt bei den „bezogenen Farben“ also die gleiche Wirkung ein, als ob dem Gelb Schwarz zugemischt worden wäre. Ob die Farbe gelb oder olivgrün erscheint, hängt von den Remissionsverhältnissen der Farbe und der Umgebung ab. OSTWALD

<sup>1</sup> Bezugsquellen siehe bei A. KLUGHARDT: Melliands Textilber. 1928, 9, 1004.

nimmt nun an, daß das Schwarz bei den bezogenen, d. h. allen Körperfarben in normaler Umgebung, eine große Rolle spielt und als dritte Variable für die Kennzeichnung der Farbe hinreichend ist.

**4. Farbdreieck:** Es lassen sich alle Abwandlungen eines Farbtones, die durch Änderung des Weiß- und Schwarzgehaltes erhalten werden können, in einem gleichseitigen Dreieck darstellen, dessen Ecken von Farbton, Weiß und Schwarz besetzt sind. Der an der einen Ecke des Dreiecks liegende Farbton

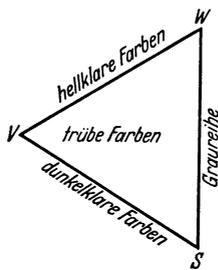


Abb. 5. Farbdreieck nach OSTWALD.

wird als Vollfarbe bezeichnet. Sie ist dadurch charakterisiert, daß sie keinen Weiß- und Schwarzgehalt besitzt. Das Spektrum der Vollfarbe soll alle Wellenlängen eines „Farbhalbs“ enthalten, d. h. alle Farben, die zwischen zwei Komplementärfarben liegen. Durch Zusatz von Weiß zur Vollfarbe ergibt sich die Reihe der hellklaren Farben, die auf der die Farbecke mit der Weißecke verbindenden Dreieckseite liegen, durch Zusatz von Schwarz die Reihe der dunkelklaren Farben, auf der Farb-Schwarzseite (Abb. 5). Die dritte Seite entspricht den Übergängen von Weiß nach Schwarz, ist also die Graureihe. Zu den hellklaren Farben gehören auch alle unbezogenen, die sich ja,

wie oben erwähnt, durch Mischung einer Spektralfarbe, also gesättigten Farbe mit Weiß darstellen lassen. Innerhalb des Dreiecks liegen die Farben, die sowohl Weiß als auch Schwarz enthalten; sie werden trübe Farben genannt.

**5. Farbkörper und Farbkreis:** Läßt man das OSTWALDSche Farbdreieck um seine Schwarz-Weißseite rotieren, so erhält man den Farbkörper. Es ist das ein Doppelkegel mit der Graureihe als Achse. Die Vollfarben liegen dann auf dem Kreise, der die Basis der beiden Kegel bildet (Abb. 6). Dieser Kreis, der Farbkreis, muß alle reinen Farbtöne enthalten. Für die Anordnung der Farben im Farbkreis, die eine sich stetig ändernde Reihe bilden sollen, stellt OSTWALD folgende Bedingungen:

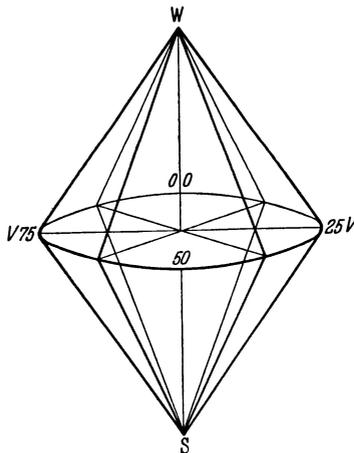


Abb. 6. OSTWALDScher Farbkörper.

1. Gegenfarben, d. h. Farben, die zu gleichen Teilen gemischt Grau ergeben, sollen sich im Kreis diametral gegenüberliegen. Damit ist durch die Anordnung in der einen Hälfte des Kreises die in der anderen gegeben.

2. Wenn zwei gesättigte Farben miteinander gemischt werden, soll die entstehende Farbe in der Mitte zwischen den Ausgangsfarben liegen. Die Mischfarben sind nicht rein, die Ausgangsfarben müssen aber von gleicher Reinheit sein. Ist das nicht der Fall, dann müssen die zu mischenden Mengen im umgekehrten Verhältnis ihrer Reinheit stehen. OSTWALD hat nach diesem

Prinzip einen 100teiligen Farbkreis hergestellt, für praktische Zwecke genügt ein kleinerer mit 24 Stufen. Aus der Anordnung in diesem Kreis ergibt sich, daß die vier Urfarben HERINGS, Gelb, Rot, Blau und Grün, den Kreis in 4 Quadranten teilen. OSTWALD unterteilt diese Farben weiter und nimmt 8 Hauptfarben an, Gelb, Kreß, Rot, Veil, Ublau (Ultramarin), Eisblau, Seegrün, Laubgrün (Abb. 7). Jede davon wird wieder in drei gleichabständige Stufen zerlegt, so ergeben sich 24 Farbtonnormen. Sind genauere Unterscheidungen erforderlich, so kann man noch weitere Stufen zwischenschalten. Die 24 Normen werden mit den Ziffern 1—24 bezeichnet. Da häufig auf den 100teiligen Farbkreis bezug genommen

wird, sei im folgenden eine Zusammenstellung beider Farbtonbezeichnungen gegeben. Die Zahlen aus dem 100teiligen Kreis sind in Klammern gesetzt.

	Erstes	Zweites	Drittes
Gelb . . . . .	1 (00)	2 (04)	3 (08)
Kreß . . . . .	4 (13)	5 (17)	6 (21)
Rot . . . . .	7 (25)	8 (29)	9 (33)
Veil . . . . .	10 (38)	11 (42)	12 (46)
Ublau . . . . .	13 (50)	14 (54)	15 (58)
Eisblau . . . . .	16 (63)	17 (67)	18 (71)
Seegrün . . . . .	19 (75)	20 (79)	21 (83)
Laubgrün . . . . .	22 (88)	23 (92)	24 (96)

Um zu einer zahlenmäßigen Angabe einer bestimmten Farbe zu kommen, setzt OSTWALD die Summe des Gehaltes an Vollfarbe, Weiß und Schwarz gleich 100,

$$V + W + S = 100.$$

Nimmt man an, daß die Farben aus Gemischen von Vollfarbe mit Weiß und Schwarz bestehen, so erhält man aus der Gleichung die Anteile der einzelnen Komponenten in Prozenten. Die Prozente an Vollfarbe werden nach experimenteller Bestimmung von Weiß und Schwarz berechnet, indem man die Summe dieser beiden von 100 abzieht. Der Farbton kann durch direkten Vergleich mit dem Farbkreis, dessen einzelne Töne, wie oben angegeben ist, durchnummeriert sind, ermittelt werden.

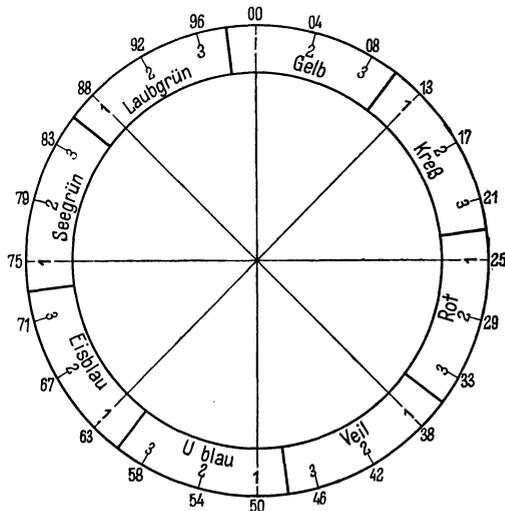


Abb. 7. OSTWALDScher Farbkreis.

**6. Grauleiter:** Die Endpunkte der Grauleiter, die die Achse des Farbkegels bildet, sind das absolute Schwarz und das absolute Weiß. Das absolute Schwarz läßt sich realisieren durch den schwarzen Körper, eine kleine Öffnung an einem innen geschwärzten Kasten, absolut weiß ist eine Fläche, die das auffallende Licht vollständig und diffus reflektiert. Von darstellbaren weißen und schwarzen Flächen kommt der schwarze Samt dem absoluten Schwarz am nächsten, dem absoluten Weiß eine Fläche mit reinstem Barytweiß. Die Zwischenstufen (Grau) lassen sich darstellen, indem man dem Schwarz Weiß in steigender Menge zusetzt. Sollen die Differenzen zwischen den einzelnen Grautönen als gleich empfunden werden, dann muß, gemäß dem WEBER-FECHNERSchen Gesetz, der Weißgehalt in geometrischer Weise steigen. Bezeichnet man das Weiß mit 100 und Schwarz mit 00, so ergibt sich folgende Reihe, die sich beliebig fortsetzen läßt:

100	79	63	50	40	32	25	20	16	13	10
10,0	7,9	6,3	5,0	4,0	3,2	2,5	2,0	1,6	1,3	1,0 usw.

Man kommt zu Normen der Graureihe, wenn man graue Töne herstellt, deren Gehalt an Weiß dem Mittelwert zwischen zwei benachbarten Stufen obiger Reihe entspricht; der Schwarzgehalt ist dann gleich der Differenz des Weißgehaltes gegen 100. Ostwald hat solche Normen berechnet und hergestellt, er bezeichnet sie, bei der hellsten anfangend, mit den kleinen Buchstaben des Alphabets. Die Reihe der grauen Normen ist also, wenn man bei t abbricht:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Weiß . . .	89	71	56	45	36	28	22	18	14	11	9
Schwarz. .	11	29	44	55	64	72	78	82	86	89	91
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>t</i>			
Weiß . . .	7	5,6	4,5	3,6	2,8	2,2	1,8	1,4			
Schwarz. .	93	94,4	95,5	96,4	97,2	97,8	98,2	98,6			

Es läßt sich nun einfach jede Graunorm durch einen Buchstaben bezeichnen. Für praktische Zwecke ist die Zahl der Normen zu groß; es genügt die Hälfte, indem man jede zweite Stufe ausläßt. Der Farbkörper hat die oben angegebene Gestalt eines Doppelkegels aber nur dann, wenn man die beiden Spitzen mit 100% Weiß, bzw. mit 100% Schwarz besetzt (analytischer Farbkörper). Teilt man die Graureihe in empfindungsreiche Stufen, so setzt sich der Körper nach unten ins Unendliche fort (psychologischer Farbkörper).

**7. Benennung und Kennzeichnung der Farben:** Die der Peripherie der Basis des Fremdkörpers entsprechenden Farben werden, wie schon erwähnt, als Vollfarben bezeichnet; sie enthalten kein Schwarz und kein Weiß, sind also reine Farben. Auf dem oberen Mantel liegen die hellklaren Farben, die aus der Vollfarbe durch Zusatz von Weiß entstehen. Man erhält eine gleichstufige Reihe, wenn man den Weißzusatz in geometrischer Weise ändert. Die dunkelklaren Farben befinden sich auf dem unteren Kegelmantel. Hier setzt sich die Farbe aus Vollfarbe und Schwarz zusammen. Die gleichstufige Reihe ergibt sich hier durch Änderung des Gehalts an Vollfarbe in geometrischer Reihe.

Die Hauptmenge der Körperfarben sind sog. trübe Farben, die außer der Vollfarbe noch Grau, also Schwarz und Weiß in wechselnder Zusammensetzung enthalten. Sie liegen innerhalb des Farbkörpers. Es ist zu beachten, daß die hellklaren Farben aus der Konstruktion des Farbkörpers zu folgern sind. Realisieren lassen sich diese Farben als Körperfarben ebensowenig wie die Vollfarben, wenn auch manche, vor allem im gelben Gebiet, dem Ideal sehr nahe kommen.

Zur eindeutigen Kennzeichnung einer Farbe im OSTWALDSchen System genügen nun drei Angaben, die Nummer des Farbtones im Farbkreis, der Weiß- und der Schwarzgehalt. Die beiden letzteren lassen sich durch die entsprechenden Buchstaben der Graunormen angeben, die den gleichen Schwarz- bzw. Weißgehalt besitzen wie die gemessene Farbe. Zur Kennzeichnung dienen also eine Ziffer und zwei Buchstaben, von denen der erste den Weißgehalt, der zweite den Schwarzgehalt angibt. So bezeichnet z. B. „16 ng“ ein erstes Eisblau mit dem Weißgehalt  $p = 0,056$  und dem Schwarzgehalt  $g = 0,78$ .

Das tiefste Schwarz, das sich durch Aufstriche auf Papier herstellen läßt, entspricht dem  $p$  der Graureihe, enthält also immer noch 3,6% Weiß. Nimmt man an, daß sich auch die Vollfarben nicht in größerer Reinheit herstellen lassen, dann ist der Farbkreis, der den Vollfarben am nächsten kommt, gekennzeichnet durch die Buchstaben  $pa$ ; es sind Farben, deren Weißgehalt 3,6% und deren Schwarzgehalt 11% beträgt.

Alle Farbtöne, deren Schwarz- und Weißgehalt gleich ist, werden als wertgleiche Farben bezeichnet, sie sind also durch die gleichen Buchstaben in gleicher Reihenfolge charakterisiert. Im Farbkörper liegen sie auf Kreisen, deren Mittelpunkt die Grauachse bildet, in Ebenen senkrecht zur Grauachse.

**8. Farbtongleiches Dreieck:** Jeder Schnitt, der die Grauachse des Farbkörpers enthält, liefert ein Parallelogramm mit der Grauachse als Diagonalen. Jedes der beiden durch die Diagonale gebildeten Dreiecke enthält alle Abwandlungen eines bestimmten Farbtones, der durch die Lage des Schnittes auf der Basis gegeben ist. Diese Dreiecke werden als farbtongleiche Dreiecke bezeichnet. Die Farbnormen eines gegebenen Farbtones lassen sich in dem Dreieck unterbringen, wenn man, wie bei der Graureihe, die Seiten in empfindungsgleiche

Stufen teilt und durch diese zu den Farbseiten Parallele zieht. Man erhält dann, wenn man die Reihen bei  $p$  abbricht, 36 Felder, deren Weiß- und Schwarzgehalt sich durch die entsprechenden Buchstaben darstellen läßt (Abb. 8). Parallel der hellklaren Reihe liegen die schwarzgleichen, parallel der dunkelklaren Reihe die weißgleichen Abwandlungen und parallel der Graureihe die „Schattenreihen“; die Graureihe selbst ist nur mit einem Buchstaben bezeichnet. Die Zahl der auf diese Weise darstellbaren Farben ist durch die Anzahl der berücksichtigten Stufen der Grauleiter und die Teilung des Farbkreises bedingt. Für den 24teiligen Farbkreis ergeben sich bei 8 Graustufen in jedem Dreieck 28 Farbnormen, im Farbkörper 672, einschließlich der Graureihe 680. Vergrößert man die Zahl der Graustufen, so steigt die Zahl der Normen sehr rasch an.

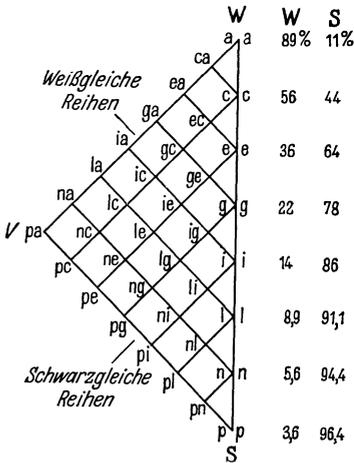


Abb. 8. Farbtongleiches Dreieck mit Angabe des Weiß- und Schwarzgehaltes der Graustufen.

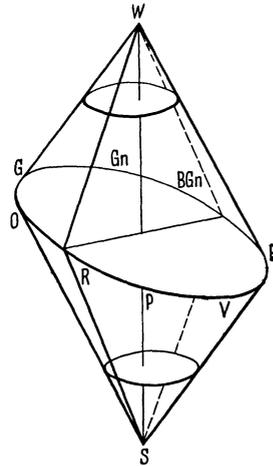


Abb. 9. Modifizierter Farbkörper nach WUNDT.

PULFRICH hat die Farben des OSTWALDSchen Farbkreises durchgemessen und gefunden, daß die Farben nicht den von OSTWALD selbst an den Farbkreis gestellten Anforderungen entsprechen. Die optische Mischung der Gegenfarbenpaare liegt nicht an der gleichen Stelle der Graureihe. Das Verhältnis der Flächenanteile zweier Gegenfarben, die reines Grau ergeben, ist nicht gleich 1; dann muß diejenige Farbe, die bei der Graubildung mit dem größten Flächenanteil beteiligt ist, der Graureihe näher liegen als die ihr gegenüberliegende Gegenfarbe. Dann kann aber der Farbkreis  $pa$  keine Kreislinie sein. Der Weißgehalt der einzelnen Farben entspricht im allgemeinen dem Werte  $p$  mit 3,6%, dagegen schwankt der Schwarzgehalt beträchtlich; er weicht stark von 11% ab und ist bei den blaugrünen Farben viel größer als bei den gelbroten. Es muß also der Kreis  $pa$  in den unteren Teil des Doppelkegels gelegt werden, und zwar so, daß die blaugrünen Anteile viel näher an Schwarz liegen als die gelbroten. Der Kegel erhält dadurch etwa die in Abb. 9 gezeichnete Form.

#### IV. Farbmeßmethoden und Farbmesser.

1. Einteilung der Methoden: Die einfachsten Methoden sind direkte Vergleichsmethoden, bei denen die Farbe einer vorgelegten Probe mit bekannten Farbtönen aus einer größeren Sammlung verglichen und die ähnlichste aus diesen herausgesucht wird. Man erhält brauchbare Resultate nur, wenn stets unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wird und die subjektiven Fehlermöglichkeiten

berücksichtigt werden. Auch bei den anderen Methoden muß die Gleichheit zwischen der Probe und einer zweiten Farbe festgestellt werden. Sie unterscheiden sich von der direkten Methode dadurch, daß entweder Farbton, Weiß- und Schwarzgehalt einzeln bestimmt werden (analytisches Verfahren), oder es wird die Probe mit durch additive oder subtraktive Farbmischung

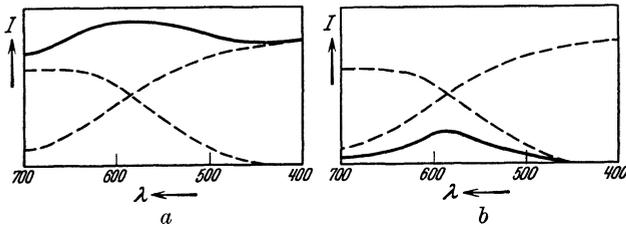


Abb. 10. Farbmischung. a additiv, b subtraktiv.

erhaltenen Farben verglichen (synthetisches Verfahren). Aus dem bekannten Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten lassen sich dann die notwendigen Angaben machen. Eine strenge Einteilung der Methoden nach diesen Gesichtspunkten läßt sich allerdings nicht durchführen, da bei manchen Methoden von mehreren Verfahren Gebrauch gemacht wird. Ehe auf spezielle Methoden eingegangen wird, muß noch der Begriff der additiven und subtraktiven Farbmischung erläutert werden.

**2. Additive und subtraktive Farbmischung:** Die additive Mischung ist auf die Mischung von farbigen Lichtern beschränkt. Die Intensitäten der Komponenten addieren sich, die Gesamtintensität ist also größer als die der einzelnen Komponenten (Abb. 10). Beispiele für die additive Farbmischung sind die Überlagerung zweier Spektren oder von Teilen von Spektren, die Beleuchtung einer weißen Fläche mit verschiedenfarbigen Lichtern oder die mit dem Farbkreis hergestellten Mischungen. Erzeugt man z. B. mit zwei Projektions-

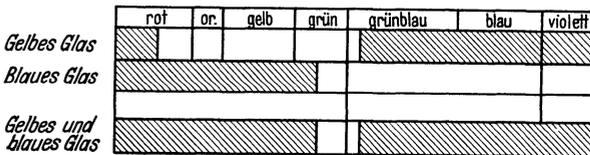


Abb. 11. Subtraktive Farbmischung durch zwei farbige Filter. Die absorbierten Spektralgebiete sind schraffiert gezeichnet.

apparaten und geeigneten Filtern einen blauen und einen gelben Lichtstrahl, die sich auf der Projektionswand teilweise überlagern, so erscheint die Wand an dieser Stelle fast weiß. Mischt man dagegen einen gelben mit einem blauen Farbstoff, so sieht die Mischung bei Beleuchtung mit weißem Licht grün aus. Der gelbe Farbstoff remittiert einen Teil der (kurzwelligeren) roten, die gelben und die grünen Strahlen, der Rest des Spektrums wird absorbiert. Der blaue Farbstoff dagegen absorbiert das ganze langwellige Ende des Spektrums bis zum Grün, er remittiert Grün, Grünblau, Blau und Violett. Es wird also von beiden Bestandteilen dieser Mischung nur das Grün vollständig remittiert, alle anderen Strahlen werden entweder von dem gelben oder dem blauen Farbstoff durch Absorption so stark geschwächt, daß das Auge nur grün empfindet. Da jede Komponente einen großen Teil des auffallenden Lichtes absorbiert, ist die Intensität des remittierten Lichtes kleiner als die der einzelnen Komponenten (Abb. 10b). Diese Art der Farbmischung wird als subtraktive Farbmischung bezeichnet. Man muß von dem auffallenden Licht die verschluckten Anteile subtrahieren, um das remittierte Licht zu erhalten. Subtraktive Farbmischung liegt außer bei der Mischung von Farbstoffen vor, wenn man zwei Farbfiler, etwa ein gelbes oder ein blaues hintereinander schaltet — auch dann wird nur Grün durchgelassen (Abb. 11) —, oder wenn man farbige

Objekte durch ein Farbfilter betrachtet oder farbige Flüssigkeiten miteinander mischt.

**3. Direkte Vergleichsmethode:** Die Voraussetzung für diese Methode ist die Herstellung von Farbkatalogen oder Atlanten, mit deren Farbtonen die Proben verglichen werden. Von den älteren Zusammenstellungen solcher Art, die aber kaum noch benutzt werden, sollen hier erwähnt werden: Die RADDESche Farbenskala<sup>1</sup>, der Atlas von CHEVREUL<sup>2</sup>, die HERINGSchen Buntpapiere<sup>3</sup> und der vor allem in den Vereinigten Staaten viel benutzte Atlas von MUNSELL<sup>4</sup>. Die Farben sind bei MUNSELL nach Farbton, Reinheit und Helligkeit geordnet; die Einheiten dieser Variablen sind aber willkürlich festgelegt.

Der umfangreichste, nach wissenschaftlichen Grundsätzen hergestellte Atlas ist der Farbnormenatlas von OSTWALD<sup>5</sup>. Er enthält in Form von Aufstrichen auf Papier die Farben des Farbkörpers. Außer diesem Atlas ist mit den OSTWALDSchen Farbaufstrichen eine große Zahl von Farbnormen in Form von Farbkreisen oder Farbtonleitern hergestellt. Die Normen können auch auf Wolle oder Seide ausgefärbt bezogen werden.

Ein sehr einfaches Hilfsmittel, um angenähert die Farbe einer Probe nach OSTWALD zu bestimmen, sind die von der Deutschen Werkstelle für Farbkunde zu Dresden herausgegebenen 24 Farbmeßdreiecke. Sie sind in Steindruck ausgeführt und enthalten außer einem Farbkreis ( $nc$ ) und den 4 Stufen  $a, e, i, n$  einer Grauleiter auf 24 Karten, entsprechend den 24 Tönen des Farbkreises, Farbdreiecke mit je 10 farbigen Flächen von wechselndem Weiß- und Schwarzgehalt, so daß 240 Farben direkt bestimmbar sind; Zwischenstufen lassen sich schätzen. Die farbigen Flächen besitzen kleine, kreisförmige Öffnungen, die Bestimmung erfolgt so, daß die Karte auf die Probe gelegt und festgestellt wird, mit welchem Farbton eines Dreieckes die Farbe der Probe übereinstimmt. Aus den Angaben auf dem Farbdreieck läßt sich der Schwarz- und Weißgehalt entnehmen, der Farbton entspricht der Nummer der Farbkarte. Das Verfahren gibt natürlich nur ganz grobe Annäherungen. Es setzt wie alle direkten Vergleichsmethoden voraus, daß die Beleuchtung mit weißem Licht erfolgt und daß der Beobachter ein farbtüchtiges Auge besitzt.

**4. Bestimmung des Schwarz- und Weißgehaltes mit Lichtfiltern und einer Grauleiter:** Diese Bestimmung ist genauer. Die Bestimmung des Schwarzgehaltes geht auf eine Beobachtung von LAMBERT zurück. Betrachtet man eine farbige und eine danebenliegende weiße Fläche durch ein Filter, das die gleiche Farbe hat wie die Farbfläche, so ist diese stets dunkler als die weiße Fläche, die durch das Filter in der gleichen Farbe erscheint. Die Farbe enthält infolge ihres Absorptionsvermögens einen scheinbaren Schwarzgehalt. OSTWALD benutzt zur Beobachtung Lichtfilter, die von der Werkstelle für Farbkunde hergestellt werden und zwar zwei verschiedene Rotfilter (2 a, 2), ein gelbes (1), ein blaugrünes (5), ein gelbgrünes (4), ein blaues (3) und ein blauviolett (3 a). Die eingeklammerten Zahlen sind die von OSTWALD gewählten Bezeichnungen der Filter. Die Filter sind inzwischen abgeändert und verbessert worden. Einige besaßen außer dem Hauptdurchlässigkeitsgebiet noch ein zweites kleineres, wodurch die Messungen sehr beeinträchtigt wurden. Angaben über die neuen Filter s. S. 438.

<sup>1</sup> O. RADDE: Internationale Farbenskala. Hamburg u. Paris: Stenochromatische Anstalt von O. RADDE 1878.

<sup>2</sup> CHEVREUL: Des Couleurs. London: Baillière 1864.

<sup>3</sup> Lieferant: E. Zimmermann, Leipzig.

<sup>4</sup> MUNSELL: Atlas of the MUNSELL colour System. Boston 1916.

<sup>5</sup> OSTWALD: Farbnormenatlas, 3. Aufl. des Farbenatlas. Leipzig: Unesma G. m. b. H. 1926.

Die Grauleiter besteht aus auf Papierstreifen aufgeklebten Grauplättchen (Aufstriche auf Papier), die entsprechend den früher (S. 427) erwähnten Normen abgestuft sind. Die Beobachtung geschieht zweckmäßig durch ein Dunkelrohr, um alle fremden Lichteinflüsse zu beseitigen. Das Rohr enthält außerdem eine Vorrichtung zur Aufnahme der Filter.

Die zu untersuchende Probe wird mit der Grauleiter auf einen schwarzen Untergrund gelegt und das Rohr darübergestellt. Es ist darauf zu achten, daß die Probe und das danebenliegende Stück der Grauleiter gleichmäßig von weißem Licht beleuchtet werden; es darf kein Schatten auf die zu vergleichenden Flächen fallen. Man macht die Messung entweder ininigem Abstände von einem nach Norden gelegenen Fenster oder benutzt als künstliche Lichtquelle eine Tageslichtlampe. Zuerst wird nun ein Filter eingesetzt, das im Farbton möglichst mit der Probe übereinstimmt. Es soll Licht derselben Wellenlängen passieren lassen, die von der Probe remittiert werden und wird daher als Paßfilter bezeichnet. Bei der Betrachtung erscheinen nun die Probe und die Grauleiter gleich gefärbt, allerdings im allgemeinen von verschiedener Helligkeit. Man verschiebt dann die Grauleiter so lange, bis irgendeine Graustufe und die Probe gleich hell erscheinen. Der für diese Stufe angegebene Schwarzgehalt ist gleich dem Schwarzgehalt der Probe.

Die Bestimmung des Weißgehaltes geht in der gleichen Weise vor sich. Nur benutzt man jetzt ein „Sperrfilter“, d. h. ein Filter, das alle von der Probe remittierten Strahlen absorbiert; es muß also dem Paßfilter komplementär sein. Wieder erscheinen Probe und Grauleiter in der gleichen Farbe, gleiche Helligkeit wird durch Verschieben der Grauleiter hergestellt, und der Weißgehalt an der eingestellten Graustufe abgelesen.

Der Gehalt an Vollfarbe ergibt sich aus der Beziehung  $V + W + S = 100$ , durch Addition des Weiß- und Schwarzgehaltes und Subtraktion dieser Zahl von 100.

Die Hauptfehlerquelle dieser Methode liegt darin, daß man nur Mittelwerte bekommt. Das Durchlässigkeitsgebiet des Paßfilters deckt sich niemals vollständig mit dem von der Probe remittierten Spektralgebiet, meist wird durch das Filter ein Teil aus diesem herausgeschnitten und die Messung des Schwarzgehaltes erstreckt sich nur auf diesen Teil. Man muß darauf achten, daß die Farbe des Paßfilters möglichst genau mit der der Probe übereinstimmt, damit der Filterschwerpunkt mit der Mitte des remittierten Spektralgebietes annähernd zusammenfällt.

**5. Bestimmung des Farbtones:** Diese kann direkt durch Vergleich der Probe mit Farbmeßstreifen erfolgen, d. h. Papierstreifen, auf denen wie bei den Grauleitern die verschiedenen Abwandlungen eines Farbtones nach Schwarz- und Weißgehalt in Form von Farbaufstrichen aufgeklebt sind. Für den Vergleich sind entsprechend dem 24teiligen Farbenkreis 24 Meßstreifen erforderlich. Hat man Weiß- und Schwarzgehalt bestimmt, so sucht man auf den Streifen, deren Farbton dem der Probe am nächsten kommt, die Normen auf, die den gleichen Graugehalt besitzen wie die Probe. Legt man die entsprechenden Farbplättchen neben diese, so kann man leicht entscheiden, welches von den Plättchen mit der Probe am besten übereinstimmt. Auch Zwischenstufen lassen sich noch schätzen. Die Nummer des Meßstreifens ist gleich der Nummer des Farbtones.

**6. Polarisations-Farbenmischapparat:** OSTWALD hat diesen einfachen Apparat (kurz Pomi genannt) zur Bestimmung des Farbtones angegeben. Das Prinzip ist folgendes: Nach der Definition sollen die im Farbkreis gegenüberliegenden Farben komplementär sein, ihre Mischung soll neutrales Grau ergeben. Die Messung geht darauf hinaus, daß man im Farbkreis den Farbton feststellt, der mit der Probe optisch gemischt reines Grau ergibt. Die Farbe der Probe

liegt dann im Farbkreis diesem diametral gegenüber. Das Pomi ist in der Abb. 12 schematisch dargestellt. Der wichtigste Bestandteil ist das geradsichtige Kalkspatprisma *KP*, ein WOLLASTON-Prisma. Dieses entwirft infolge der Zerlegung eines jeden Lichtstrahles in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl sowohl von der Probe *a* wie von dem Vergleichsplättchen *b* je zwei Bilder, ein ordentliches und ein außerordentliches. Probe und Plättchen müssen so nebeneinandergelegt werden, daß die Trennungslinie auf der Richtung, in der das eine Bild gegen das andere verschoben erscheint, senkrecht steht; die Breite der beiden Vergleichsflächen muß gleich dem Abstände des ordentlichen Bildes vom außerordentlichen sein. Man sieht dann bei der Durchsicht drei nebeneinanderliegende Bilder, von denen das mittlere durch Überlagerung des außerordentlichen Bildes  $a_e$  der Probe und des ordentlichen  $b_o$  des Vergleichsplättchens entstanden ist, wie es Abb. 13 zeigt. Besitzen Probe und Farbplättchen sehr verschiedene Weißgehalte, so lassen sich die dadurch bedingten Helligkeitsunterschiede durch Drehen des NICOLSchen Prismas *N* ausgleichen. Die Messung besteht nun darin, daß man aus den Farbplättchen des Farbkreises dasjenige aussucht, das bei entsprechender Stellung des Nicol mit der Probe zusammen im mittleren Feld durch additive Mischung ein neutrales Grau ergibt. Störend ist dabei die von den farbigen Bildern  $a_o$  und  $b_e$  herrührende Kontrastwirkung. Man kann diese herabmindern, wenn man nach dem Vorschlage von OSTWALD die Flächen *a* und *b* etwa zur Hälfte durch ein Grauplättchen abdeckt, dessen Länge so groß ist, wie die Breite von *a* und *b* zusammen, und das in der Helligkeit dem Grau der Mischung möglichst angepaßt ist. Dem Auge ist dadurch eine Vergleichsmöglichkeit gegeben.

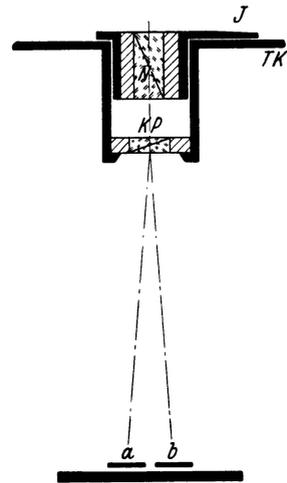


Abb. 12. OSTWALDS Pomi, schematisch. *a* und *b* Farbplättchen, *KP* Kalkspatprisma, *N* Nicol, *TK* Teilkreis, *I* Index.

**7. PULFRICHSCHESES Stufenphotometer:** Mit diesem Apparat läßt sich die Aufgabe, die Lage eines Farbtones im Farbkreis durch Mischung mit der Komplementärfarbe zu neutralem Grau zu bestimmen, in einwandfreier Weise lösen. Der Nachteil des Pomi, daß außer der grauen Mischfarbe stets zwei virtuelle, farbige Bilder entstehen, die sich in keiner Weise ausblenden lassen, wird vermieden. Durch geeignete Vorrichtungen lassen sich zwei Farben oder eine Farbe und Weiß in beliebigem Verhältnis optisch miteinander mischen. Eine Änderung des Schwarzgehaltes erfolgt mit Hilfe einer meßbar verstellbaren Blende, so daß es möglich ist, genaue Zahlen für den Weiß- und Schwarzgehalt zu erhalten.

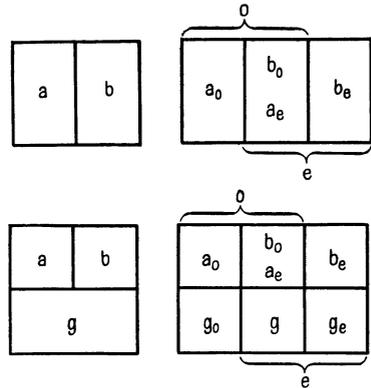


Abb. 13. Wirkung des Pomi. *a* und *b* nebeneinanderliegende Farbplättchen. Es entstehen von jedem zwei virtuelle Bilder, von denen die beiden mittleren optisch gemischt werden. Unten dasselbe mit Grauplättchen.

Eine Abbildung und Beschreibung findet sich in dem Kapitel über Colorimetrie (S. 413), so daß hier wenige Angaben genügen, und nur auf die für die Farbmessungen im reflektierten Licht erforderlichen Zusatzgeräte näher

eingegangen zu werden braucht. Beim Stufenphotometer werden durch ein System von Linsen und Prismen die von den Vergleichsobjekten kommenden Strahlen in das Okular geworfen, wo in der üblichen Weise ein kreisförmiges Photometerfeld gebildet wird, das durch eine Linie in die zwei zu vergleichenden Hälften geteilt ist. Die Eintrittspupille über jedem Objekt wird durch eine AUBERTSche Blende gebildet, die jede für sich verstellbar ist.

Sie besteht aus zwei rechtwinklig ausgeschnittenen Blechen, die übereinandergeschoben werden können, wodurch die viereckige Eintrittspupille verkleinert wird, die Mitte der Öffnung bleibt stets in der Achse. Das Bild der Blende kann bei Benutzung einer Vorschlaglupe vor dem Okular in der Okularblende sichtbar gemacht werden. Unter dem Okular befindet sich eine Revolver-

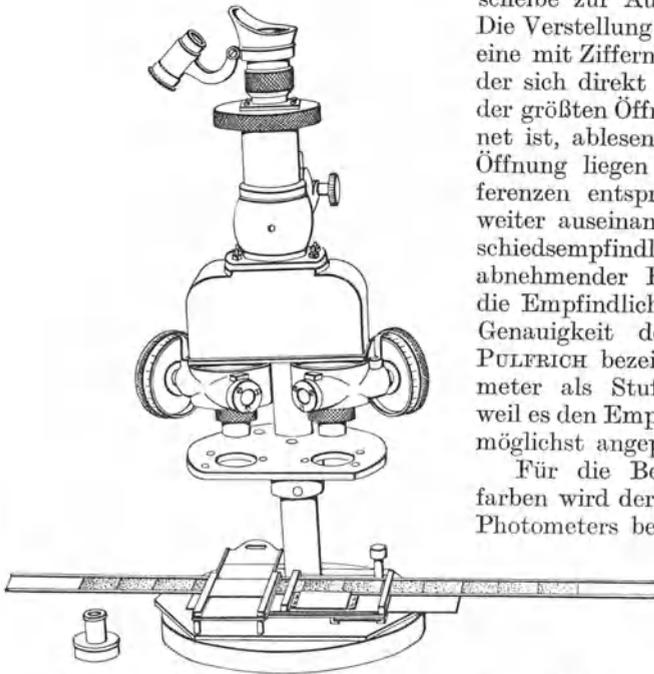


Abb. 14. Stufenphotometer mit Zusatzgerät von KRÜGER.

scheibe zur Aufnahme von Farbfiltern. Die Verstellung der Blende erfolgt durch eine mit Ziffern versehene Trommel, auf der sich direkt die Öffnung in Prozenten der größten Öffnung, die mit 100 bezeichnet ist, ablesen läßt. Mit abnehmender Öffnung liegen die gleichen Prozentdifferenzen entsprechenden Ziffern immer weiter auseinander. Da auch die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges mit abnehmender Helligkeit wächst, gehen die Empfindlichkeit des Auges und die Genauigkeit der Einstellung parallel. PULFRICH bezeichnet daher sein Photometer als Stufenphotometer (Stupho), weil es den Empfindungsstufen des Auges möglichst angepaßt ist.

Für die Bestimmung von Körperfarben wird der auf der Bodenplatte des Photometers befindliche Spiegel, der für Messungen im durchfallenden Licht erforderlich ist, entfernt und statt dessen ein von A. O. KRÜGER angegebenes Zusatzgerät aufgelegt. Das Stufen-

photometer mit dem Zusatzgerät ist in Abb. 14 dargestellt, das Gerät selbst in Abb. 15. Seine Lage auf der Bodenplatte *BP* wird durch 3 Stellstifte *a*, *b*, *c* fixiert. Auf einer Grundplatte *GP* befindet sich ein Teller *T*, der eine Führung für die auswechselbaren Farbstreifen *F* besitzt. Diese Farbstreifen können in der Längsrichtung mit der Hand verschoben werden, in der dazu senkrechten durch Betätigung einer Feinbewegungsschraube *K*. Direkt neben dem Farbstreifen befindet sich die zu untersuchende Probe *P*, deren Farbe sich durch Drehen der Schraube *K* mit der Farbe des daneben befindlichen Farbplättchens in meßbarer Weise optisch mischen läßt. Auf der einen Seite des Tellers *T* liegt über dem Farbstreifen eine feststehende Brücke *Br*, in deren Führungen sich ein Schiebrett *SB* mit der Hand senkrecht zum Farbstreifen verschieben läßt. Das Schiebrett dient zur Aufnahme einer Barytweißplatte *W* bzw. von Farb- oder Grauplättchen.

Anwendung des Photometers für Messungen an farbigen Substanzen. Die Beleuchtung kann mit Tages- oder Kunstlicht erfolgen. Das

Tageslicht eignet sich aber schon wegen seiner wechselnden Zusammensetzung sehr wenig. Auch Änderungen in der Bewölkung bedingen starke Fehler in den Ablesungen. Am besten eignet sich ein nach Norden gelegenes Fenster. Große gefärbte Flächen (Bäume usw.) dürfen sich nicht in der Nähe befinden, weil das farbige reflektierte Licht stört. Gute Resultate erhält man bei gleichmäßig bedecktem, nicht zu dunklem Himmel. Vorzuziehen sind unter allen Umständen künstliche Lichtquellen, Glühbirnen, deren Licht durch Weißlichtfilter dem Tageslicht möglichst ähnlich gemacht ist. Durch diese Lampen wird eine stets gleichmäßige und reproduzierbare Beleuchtung gewährleistet. Sie sind in vielen Ausführungen im Handel, die Firma Zeiß liefert eine speziell für das Stufenphotometer hergestellte Lampe mit Tageslichtfilter und zwei Kondensoren, mit denen das Licht auf die zu vergleichenden Flächen geworfen wird.

Vor Beginn der Messung werden zwei Barytweißplatten aufgelegt, um die gleichmäßige Beleuchtung der beiden Gesichtsfeldhälften festzustellen, je eine

auf das Schiebrett und auf den Platz für die Probe. Mit Hilfe der Vorschlaglupe wird beobachtet, ob die beiden Blenden bei voller Öffnung vollständig ausgeleuchtet sind. Dann wird die Beleuchtungslampe so lange verschoben, bis die beiden Photometerhälften gleichmäßig hell sind, nötigenfalls muß durch Verstellen der beiden Kondensorenlinen an der Lampenfassung eine letzte Korrektur angebracht werden. In den

unteren Fassungen der beiden Photometerrohre über den Barytplatten befinden sich zwei Mikroskopobjektive von 30 mm Brennweite; sie haben den Zweck, die Abbildungen in die Fernrohrobjektive zu verlegen, so daß Strukturen und Unebenheiten an der Probe im Gesichtsfeld nicht mehr stören können. Die Vergleichsobjekte müssen einen Mindestdurchmesser von 38,2 mm haben. Gelangen kleinere Objekte zur Untersuchung, so müssen die Rohre entsprechend verlängert werden. Es werden Zwischenrohre von 20, 40 und 80 cm Länge geliefert, der Durchmesser der Proben kann dann auf 12,8 bzw. 7,1 bzw. 4,3 mm herabgesetzt werden. Bei Benutzung dieser Zwischenrohre muß das ganze Photometer am Stativ niedriger gestellt werden. Die vollständige Ausleuchtung der Blendenöffnung und die richtige Lage der Vergleichsobjekte muß wieder mit der Vorschlaglupe kontrolliert werden.

Die Bestimmung des Farbtones kann auf indirektem oder direktem Wege erfolgen. Bei der indirekten Methode wird, wie schon erwähnt, die Komplementärfarbe zur Farbe der Probe auf einem Farbmeßstreifen aufgesucht, der die 24 Farben des Vollfarbencircles enthält. Es ist noch zu erwähnen, daß die Farbstreifen sehr vorsichtig behandelt werden müssen. Sie sind vor unnötiger Bestrahlung, Feuchtigkeit und Wärme zu schützen. Zur Messung wird die Probe, wie Abb. 15 zeigt, auf der linken Seite des Zusatzgerätes direkt neben den Farbstreifen gelegt, auf die rechts befindliche Brücke kommt eine Barytweißplatte *W*. Es wird dann bei verschiedenen Farbönen des Meßstreifens durch Drehung der Schraube *K* die Probe mit der benachbarten Farbe

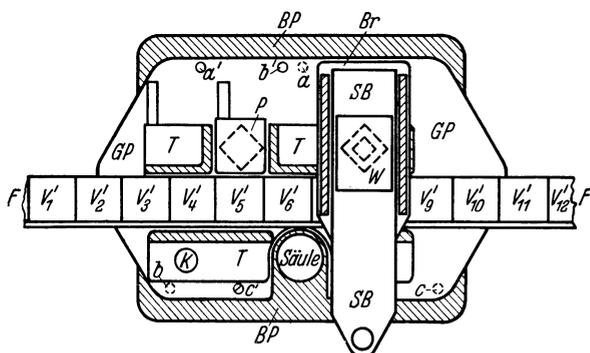


Abb. 15. Das KRÜGERSche Zusatzgerät. Anordnung zur Ermittlung des Farbtones nach der Gegenfarbenmethode.  
BP Bodenplatte, GP Grundplatte, Br Brücke, F Farbmeßstreifen, SB Schieberrättchen, T Teller, P Probe, K Schraube, W Barytweißplatte, a, b, c Stellstifte.

in wechselndem Verhältnis optisch gemischt, ferner durch Betätigung der Meßtrommel oberhalb der Barytplatte dieser Schwarz zugesetzt, bis beide Photometerfelder gleichmäßig grau aussehen. Der Farbton, mit dem ein neutrales Grau erreicht wird, ist die Gegenfarbe der Probe.

Bei der direkten Bestimmung wird die Probe auf den Schieber der Brücke gelegt, während die Barytplatte sich auf der linken Seite direkt neben dem Farbstreifen befindet. Man kann nun durch Drehen an der Schraube *K* der Farbe des Meßstreifens wechselnde Mengen Weiß zusetzen. Meist sind die Proben weniger farbkünftig als die Normen auf den Meßstreifen. Durch den Zusatz von Weiß ist es nun leicht zu erreichen, daß Probe und Mischung gleich farbkünftig erscheinen. Verschiebt man dann den Meßstreifen in seiner Längsrichtung, so ist der Farbton, bei dem gleiche Färbung der beiden Gesichtsfeldhälften auftritt, sicher festzustellen. Wenn erforderlich, kann durch Nachregulierung des Mischungsverhältnisses Weiß zu Farbe des Meßstreifens die Einstellung verbessert werden.

Die Bestimmung des Weiß- und des Schwarzgehaltes geschieht in der vorher beschriebenen Form mit Paß- und Sperrfiltern. Für das Stufenphotometer wird eine Reihe von 7 Filtern von der Firma Zeiß geliefert, die mit K I bis K VII bezeichnet und von der Deutschen Werkstelle für Farbkunde auf ihre Brauchbarkeit geprüft sind. Sie sind zum Schutz der gefärbten Gelatineschicht zwischen Glasplättchen in Metallfassungen eingekittet und können leicht in die Revolverscheibe des Photometers eingesetzt werden.

Für die Auswahl des Paß- und Sperrfilters kann man nach KLUGHARDT<sup>1</sup> folgende Regel aufstellen: Da der Weißgehalt durch das Minimum der Remissionskurve gegeben ist, d. h. durch die Stelle des Spektrums der Probe, die am dunkelsten ist, so mißt man den Weißgehalt mit dem Filter, das den kleinsten Meßwert ergibt, d. h. die kleinste Trommelablesung anzeigt. Der Schwarzgehalt wird indirekt durch die Bezugshelligkeit *h* gemessen. Mißt man nämlich mit dem Paßfilter die Helligkeit an der Stelle der stärksten spektralen Remission, so ist das Resultat gleich der Summe von Weiß und Vollfarbe, die von KLUGHARDT als „Bezugshelligkeit“ bezeichnet wird. Der Schwarzgehalt ist dann gleich  $100 - h$ . Die Bezugshelligkeit wird mit dem Filter gemessen, bei dessen Benutzung die Probe die größte Helligkeit besitzt. Die Farbe der Probe stimmt meist mit der Farbe dieses Filters überein.

Zur Ausführung der Messungen werden die Probe und eine Barytweißplatte bei völlig geöffneten Blenden unter die Photometerobjektive gelegt und bei eingelegetem Filter die Meßschraube über der Barytplatte solange verstellt, bis die Photometerfelder gleiche Helligkeit zeigen. Die Ablesungen an der Meßschraube ergeben dann sofort den Weißgehalt bzw. die Bezugshelligkeit.

Auf die Möglichkeit, mit dem Stufenphotometer die Farbe einer Probe durch additive Farbmischung aus den drei Grundfarben mittels des Dreifarbenschiebers zu bestimmen, kann hier nur verwiesen werden<sup>2</sup>.

**8. Farbmesser von BLOCH:** Ein analytisches Verfahren, mit dem man den Gehalt einer Farbe an Rot, Grün und Blau bestimmen kann, ist von BLOCH<sup>3</sup> angegeben worden. Der nach diesen Angaben konstruierte Farbmeßapparat<sup>4</sup> geht auf ein von OSTWALD vorgeschlagenes Halbschattenphotometer zurück. Das Prinzip des Meßverfahrens besteht darin, daß man das Remissionsvermögen der zu untersuchenden farbigen Substanz in drei Spektralgebieten, die durch geeignete Filter hergestellt werden, ermittelt. Es ist dann die Farbe der

<sup>1</sup> A. KLUGHARDT: *Melliands Textilber.* 1928, **9**, 1004.

<sup>2</sup> Druckschrift von Zeiss: *Mess.* 430, p.

<sup>3</sup> BLOCH: *Zeitschr. techn. Physik* 1923, **4**, 175.

<sup>4</sup> Lieferant: Schmidt und Haensch.

Substanz durch diese drei Größen eindeutig bestimmt, wenn stets mit den gleichen Filtern gearbeitet wird.

Der Farbmesser besteht aus einem innen geschwärzten Holzkasten (s. Abb. 16), in den die zu untersuchende Probe und eine weiße Vergleichsfläche von bekanntem Remissionsvermögen gelegt werden. Probe und Vergleichsfläche erhalten ihr Licht von derselben Lichtquelle. In einer Art ULBRICHTScher Kugel sind seitlich zwei Metalldrahtlampen angebracht. Die Kugel wird auf die Öffnung des Kastens gesetzt; sie ist innen mattweiß gestrichen und liefert infolge der vielfachen Reflexionen an den Wänden vollständig diffuses Licht zur Beleuchtung der zu vergleichenden Flächen. Zu diesen Flächen gelangt das Licht durch zwei viereckige, als Spalte dienende Öffnungen, von denen die eine von unveränderlicher Größe ist, die andere durch eine Mikrometerschraube meßbar verstellbar werden kann. Auf dem Kasten des Farbmessers befindet sich ein Photometerkopf. Eine Prismenkombination erzeugt im Okular des Photometers ein kreisförmiges Vergleichsfeld, dessen halbkreisförmige Hälften ihr Licht von den zu vergleichenden Flächen erhalten. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit erfolgt durch Änderung der Breite des verstellbaren Spaltes. Unter dem Photometerkopf befindet sich eine drehbare Revolverscheibe mit vier Öffnungen, von denen die eine zur Beobachtung im weißen Licht leer bleibt, während die anderen je ein Filter enthalten. BLOCH benutzt die drei SCHOTTschen Gläser Farbmeßrot, -grün, -blau. An die drei Filter muß die Forderung gestellt werden, daß sie sich gegenseitig ergänzen, das rote und das grüne Glas müssen die gelben Farbtöne, das blaue und das grüne die blaugrünen Töne durchlassen. Übereinander gelegt müssen sie ein annähernd neutrales Grau ergeben, jedenfalls darf keine Farbe vorherrschen.

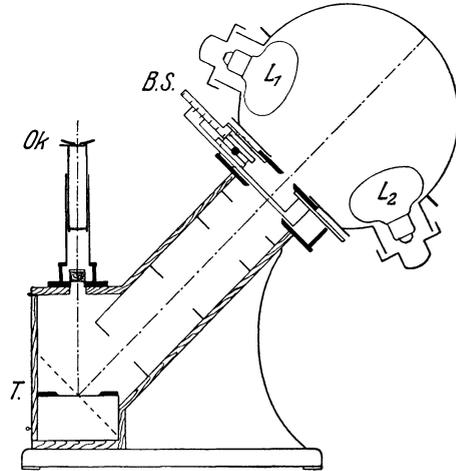


Abb. 16. Farbmesser von BLOCH.

Die Bestimmung des Reflexionsvermögens erfolgt durch den Vergleich mit einer beliebigen weißen Fläche von möglichst großem Reflexionsvermögen. Die Vergleichsfläche erhält ihr Licht durch die unveränderliche Spaltöffnung, die Probe kommt vor den zweiten Spalt. Durch Veränderung dieses Spaltes wird gleiche Helligkeit im Photometerfeld erzeugt; die Öffnung dieses Spaltes ist nach der Einstellung auf Gleichheit dem Reflexionsvermögen direkt proportional. Um absolute Zahlen zu erhalten, muß man als Vergleichsfläche eine Fläche von bekanntem Reflexionsvermögen benutzen. Handelt es sich um die Bestimmung einer farbigen Fläche, so wird diese vor den veränderlichen Spalt gelegt. Man ermittelt dann nacheinander durch Einschalten der Filter das Reflexionsvermögen für rotes, grünes und blaues Licht aus der zur Erzielung gleicher Helligkeit erforderlichen Spalteinstellung.

Um den Anschluß an das OSTWALDSche Farbensystem zu bekommen, berechnet man die Größe des Remissionsvermögens unter jedem der drei Filter in Prozenten. Man kann dann in erster Annäherung annehmen, daß der kleinste gemessene Wert dem Weißgehalt der Probe entspricht, der größte der Bezugshelligkeit nach KLUGHARDT (S. 436), also der Summe von Vollfarbe und Weiß, so daß die Differenz dieses Wertes gegen 100 den Schwarzgehalt ergibt. Die

Vollfarbe errechnet sich aus der bekannten Beziehung  $V + W + S = 100$ . BLOCH hat auch ein teils graphisches, teils rechnerisches Verfahren angegeben zur Bestimmung des Farbtones im 100teiligen Farbkreis aus den drei Remissionsgrößen. Doch ist die Übereinstimmung, wie sich aus der Durchmessung eines Farbkreises nach dem BLOCHschen Verfahren ergab, an manchen Stellen des Farbkreises nicht gut. Es soll daher für die Durchführung der Rechnung auf die angegebene Arbeit von BLOCH verwiesen werden. Möglicherweise lassen sich bei Verwendung anderer Filter, worauf auch BLOCH hinweist, bessere Übereinstimmungen erzielen.

9. Das Tintometer von LOVIBOND<sup>1</sup> hat, obwohl die Farbenangaben vollständig willkürlich sind, wegen seiner einfachen Konstruktion und Handhabung weitgehend Anwendung in der Industrie gefunden, besonders zur Bestimmung der Farbe von Ölen, Fetten, Melassen usw. Das Verfahren beruht auf subtraktiver

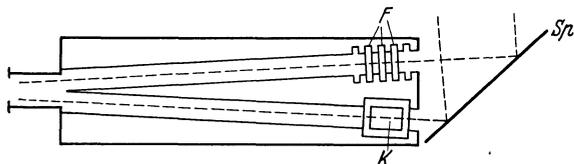


Abb. 17. Tintometer von LOVIBOND.  
F Filter, K Cuvette, Sp Spiegel.

Farbmischung. Der Apparat (Abb. 17) besteht aus zwei viereckigen Holzröhren ohne jede optische Einrichtung, die also nur als Dunkelrohre dienen. Das eine Rohr enthält eine Einrichtung zur Aufnahme von ein oder mehreren, hintereinander-

geschalteten Glasfiltern, das andere bleibt frei und dient zur Beobachtung der zu prüfenden Substanz. Bei der Untersuchung von Lösungen können Flüssigkeitscuvetten in dieses Rohr eingesetzt werden. Das wichtigste am Tintometer sind die von LOVIBOND hergestellten Filter, im Glasfluß gefärbte Gläser von großer Haltbarkeit und gleichmäßiger Beschaffenheit. Kleine Änderungen in der Farbtiefe werden bei der Herstellung sehr sorgfältig durch geringe Änderungen in der Dicke ausgeglichen. Es werden Sätze von roten, gelben und blauen Filtern hergestellt, insgesamt 470 verschiedene Farbtöne, durch Hintereinanderschalten verschiedener Töne läßt sich die Skala noch erheblich erweitern. Die Farbe der Probe wird lediglich durch die auf den Filterplättchen angegebenen Zahlen charakterisiert, doch geben wegen der ausgezeichneten Beschaffenheit der Filter die Messungen mit verschiedenen Tintometern sehr genau übereinstimmende Resultate.

### Buch-Literatur.

A. KÖNIG: Physiologische Optik. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 20, Teil I. Leipzig 1929. — F. LÖWE: Colorimetrie. Kapitel II: Farbenprüfer. Handbuch der Physik, Bd. 19. Berlin 1928. — F. LÖWE: Optische Messungen. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von LUNGE-BERL, Bd. 1. Berlin: Julius Springer 1931. — W. OSTWALD: Die Farbenlehre. Bd. 1, Mathetische Farbenlehre, 1918. Bd. 2, Physikalische Farbenlehre, 1919. Bd. 3, Physiologische Farbenlehre von H. PODĚSTĀ, 1922. Leipzig: Unesma. W. OSTWALD: Farbnormen und Farbharmonien, 3. Aufl. Leipzig 1925. — W. OSTWALD: Die Farbenfibel, 2.—3. Aufl. Leipzig: Unesma 1917.

<sup>1</sup> J. C. LOVIBOND: The tintometer, a new instrument for the analysis synthesis, matching and measurement of colour. Journ. Soc. Dyers Colourists 1887, 3, 186. — J. C. LOVIBOND: Tintometer. London 1905.

# Lumineszenzanalyse.

Von

Professor **DR. P. W. DANCKWORTT**-Hannover<sup>1</sup>.

Mit 17 Abbildungen.

Werden gewisse Stoffe intensiv beleuchtet, so strahlen sie sekundäres Licht aus. Handelt es sich hierbei nur um diffuse Abbeugung des einfallenden Lichtes, so spricht man von Opaleszenz, tritt aber eine Umwandlung in Strahlung anderer Wellenlänge ein, so handelt es sich um Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, je nachdem das Leuchten sofort mit der Erregung aufhört oder ein länger andauerndes Nachleuchten stattfindet. Da eine scharfe Definition zwischen beiden Begriffen beim heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich ist — zeigen doch viele fluoreszierenden Stoffe bei tieferer Temperatur Phosphoreszenz — so faßt man diese Erscheinungen sekundärer Lichtemission unter den Namen Photolumineszenz zusammen und nennt die hier zu besprechende praktische Anwendung „Lumineszenzanalyse“.

Die Umwandlung der Strahlung in fluoreszierenden und phosphoreszierenden Stoffen geht meist gemäß der STOKESSchen Regel vor sich, wonach das Lumineszenzlicht längere Wellen enthält als das erregende Licht. Durch ein Spektroskop betrachtet, zeigt sich das Fluoreszenzlicht keineswegs als einfarbig, sondern als ein mehr oder weniger breites Spektrum, das sich bis in das ultraviolette Gebiet erstrecken kann. Wird sowohl die Absorptionsbande des erregenden Lichtes als auch die Emissionsbande des Fluoreszenzlichtes als Ganzes aufgefaßt, so läßt sich die STOKESSche Regel so ausdrücken, daß ohne Ausnahme die Emissionsbande stets bei längeren Wellen liegt als die Absorptionsbande.

Eine praktische Anwendung fand das Studium der Fluoreszenzerscheinungen im Bereich sichtbarer Strahlung kaum. Die Methoden zur Untersuchung von Fluoreszenzerscheinungen dienten in der Hauptsache wissenschaftlichen Zwecken. Als sich aber herausstellte, daß weit mehr Stoffe fluoreszieren, wenn man sie mit ultraviolettem Licht bestrahlt und dafür sorgt, daß alles dem ultravioletten Licht beigemischte sichtbare Licht durch geeignete Filter entfernt wird, konnte sich eine „Lumineszenzanalyse“ entwickeln. Das erregende Licht ist also unsichtbar, das Fluoreszenzlicht fällt dagegen, weil es langwelliger ist, in das sichtbare Gebiet. Das Maßgebende der neuen Methode liegt also in der Filtration des ultravioletten Lichtes, die notwendig ist, weil sonst die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen so überstrahlt werden, daß sie nicht zur Geltung kommen können.

---

<sup>1</sup> Wegen Literaturangaben und Einzelheiten sei auf die Monographie des Verfassers verwiesen: „Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht“, 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1929.

## I. Apparative Einrichtung.

### 1. Filter.

Bei der Herstellung der notwendigen Lichtfilter griff man auf das schon früher von WOOD<sup>1</sup> empfohlene Nitrosodimethylanilin zurück, das fast das ganze sichtbare Spektrum durchläßt, im Violett und im Ultraviolett bis  $370\text{ m}\mu$  äußerst stark absorbiert und dann wieder bis  $280\text{ m}\mu$  durchlässig ist. Ein mit dieser Substanz gefärbter Gelatinefilm kombiniert mit einem Kobaltglas ergab das „Woodsche Filter“. Heute noch wird das durch ähnliche Filter filtrierte ultraviolette Licht in ausländischen Arbeiten als „WOODSches Licht“ bezeichnet.

LEHMANN<sup>2</sup> nahm eine Küvette aus Jenaer Blau-Uviolglas, die er mit Nitrosodimethylanilin in Gelatine präparierte. Man kann auch eine Doppelküvette aus Blau-Uviolglas anwenden mit Kupfersulfat in der einen Kammer und p-Nitrosodimethylanilin in der anderen. Solche Flüssigkeitsfilter sind für manche wissenschaftlichen Untersuchungen vorzuziehen, weil die Kombinationsmöglichkeit eine größere ist, für die praktische Anwendung kommen aber nur Glasfilter in Betracht.

Als für die Lumineszenzanalyse geeignete Filter finden sich in der Hauptsache Nickeloxydgläser im Handel. Am bekanntesten ist das Schwarzglas der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft in Hanau a. M. und das U.V.-Schwarzglas der Sendlinger Optischen Glaswerke in Berlin-Lichterfelde (Goerzallee). Das Jenaer Glaswerk Schott und Genossen bringt eine Liste „Jenaer Farb- und Filtergläser für Wissenschaft und Technik“ in den Handel, in der zur Kennzeichnung der Filtereigenschaften für jede Glasart und für 28 verschiedene Wellenlängen aus dem Bereich des ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektrums die Lichtdurchlässigkeit angegeben wird mit Hinzufügen der Durchlässigkeitskurven. Für Lumineszenzanalysen ist von diesen Filtern die Glasart UG I mit Namen Uvet-Glas geeignet. So praktisch solche Glasfilter sind, so haben sie doch andererseits Nachteile. Das Schwarzglas hält zwar die violetten, blauen, gelben und grünen Strahlen zurück, läßt aber leider wieder rote Strahlen hindurch, die oft rote Fluoreszenz vortäuschen. Man kann sich hier durch Vorschaltung einer Kupfersulfatküvette oder durch Verstärkung der Glasstärke etwas helfen. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, bei vergleichenden Arbeiten immer mit demselben Filter zu arbeiten und in jeder Arbeit das benutzte Filter zu erwähnen.

Das sichtbare Licht umfaßt die Wellenlängen von  $760\text{—}400\text{ m}\mu$ . Durch die Schwarzglasfilter wird ungefähr das Ultraviolett zwischen  $400\text{—}300\text{ m}\mu$  isoliert, wobei der Hauptanteil auf die sehr starke Linie bei  $366\text{ m}\mu$  entfällt. Daß man diese Linie von  $366\text{ m}\mu$  in der Hauptsache zur Lumineszenzanalyse benutzt, rührt nur daher, daß die Filter einfach herzustellen sind und dieses Licht fast ungehindert durch Glas hindurchgeht. Prinzipiell könnte man auch andere Wellenbereiche des Ultraviolett zur Lumineszenzanregung nehmen, was für manche Untersuchungen auch schon zum Vorschlag gebracht wurde. Zu diesem Zweck braucht man nur das ultraviolette Licht durch ein Quarzprisma zerlegen und kann dann ohne besonderes Filter sich den gewünschten Wellenbereich auswählen, beim Quecksilberlicht z. B. die für manche Untersuchungen wirksame Linie  $313\text{ m}\mu$ . Für die allgemeine Praxis wird man sich auf den Wellenbereich beschränken, der durch das Nickeloxyd-Schwarzglasfilter durchgelassen wird.

<sup>1</sup> WOOD: Philos. Magazine 1903, (6), 5, 257.

<sup>2</sup> LEHMANN: Physikal. Zeitschr. 1910, 11, 1039.

## 2. Lichtquellen.

Wenn so die Wahl des Verdunklungsfilters als das Wichtigste zu bezeichnen ist, so ist andererseits die Art der Erzeugung des ultravioletten Lichtes von nur sekundärer Bedeutung. Da nur langwelliges Ultraviolett, also Strahlen von 400—300 m $\mu$ , in Betracht kommen, so könnte man prinzipiell Tageslicht nehmen, ferner jede Bogenlampe, Nitalampe, Quarzlampe u. a.

### a) Sonnenlicht.

Die Sonne und in abgeschwächtem Maße das diffuse Tageslicht liefern uns ultraviolette Strahlen, die sich bis 300 m $\mu$  und auf großen Höhen bis 290 m $\mu$  erstrecken. Diese Ultraviolettgrenze tritt am stärksten in Sommermonaten hervor, man kann sie zur Untersuchung von Lumineszenzerscheinungen heranziehen. I. PLOTNIKOW<sup>1</sup> hat einen Apparat, Fluoroskop oder auch Luminoskop<sup>2</sup>

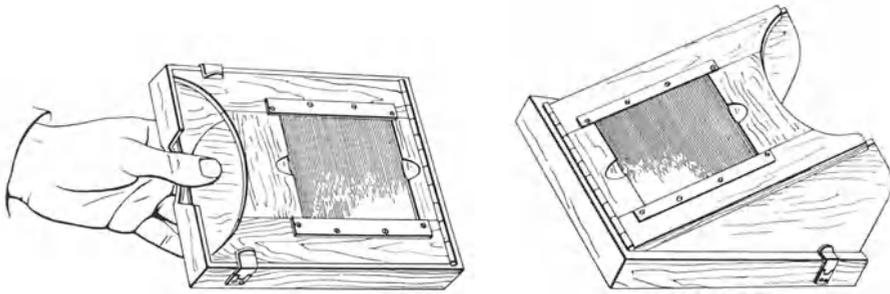


Abb. 1. Callophane.

genannt, in Form eines Kastens gebaut, der innen mattschwarz, außen bronziert ist und der von einer der Sonne zugerichteten Seite ein Ultraviolettfilter mit Irisblende und von der anderen Seite zwei Gucker mit Lupen enthält. A. CALLO nennt einen ähnlichen, etwas handlicheren Apparat Callophane<sup>3</sup> (Abb. 1). Der ebenfalls mattschwarze Apparat besitzt 2 Filter, die sich z. B. bei starker Sonnenbeleuchtung aufeinander schieben lassen. Ein kreisförmiger Ausschnitt der Frontplatte wird tief gegen die Stirn gedrückt, so daß das ganze Gesicht im dunklen Kasten steckt und daher die Augen sich besser akkomodieren.

Bei diesen Apparaten ist die Intensität der Fluoreszenzerscheinungen natürlich wesentlich geringer als bei den sog. Analysenlampen. Ihr großer Vorteil liegt aber darin, daß sie transportabel und unabhängig von jeder elektrischen Licht- oder Kraftleitung sind. Der Apparat Callophane hat aber leider ein Filter, das mit dem Schwarzglasfilter der Hanauer Lampe nicht übereinstimmt. Es können deshalb die Resultate beider Apparate nicht miteinander verglichen werden.

### b) Künstliche Lichtquellen.

Da die Stärke der Fluoreszenzerscheinungen natürlich von der Intensität des erregenden Lichtes abhängt, so kommen in der Hauptsache zwei Lichtquellen in Betracht:

1. Bogenlampen mit Eisen-, Wolfram- oder Nickelkohlen,
2. Quarz-Quecksilberbrenner.

<sup>1</sup> I. PLOTNIKOW: Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, H. 9, S. 1681.

<sup>2</sup> Siehe Mitt. 80 der Firma Fr. Köhler-Leipzig, 1929.

<sup>3</sup> Zu beziehen Berlin-Nikolassee, Alemannenstr. 15.

Um für mikroskopische Untersuchungen ein möglichst intensives Licht zu erhalten, empfiehlt die Firma E. Busch A.-G. in Rathenow eine Spiegelbogenlampe, die sich sehr bewährt. Für gewöhnliche Untersuchungen stellt Dr. F. W. MÜLLER-Essen W. 4, eine Analysen-Ultralampe her, die eine Doppel-  
flammenbogenlampe mit speziell eisen- und wolframhaltigen Kohlen enthält. Das neue Modell ist drehbar und besitzt eine wahlweise Doppelfilterung.

Unter den Quarz-Quecksilberlampen hat man zwei verschiedene Typen zu unterscheiden und zwar erstens evakuierte Lampen, das ist das Prinzip der

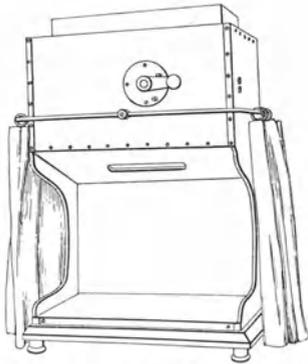


Abb. 2. Analysen-Quarzlampe,  
Original Hanau.

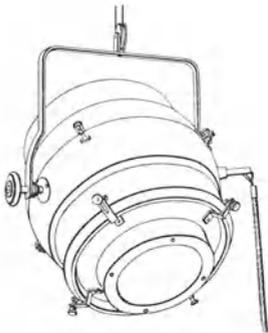


Abb. 3. Hängemodell der  
Analysen-Quarzlampe.

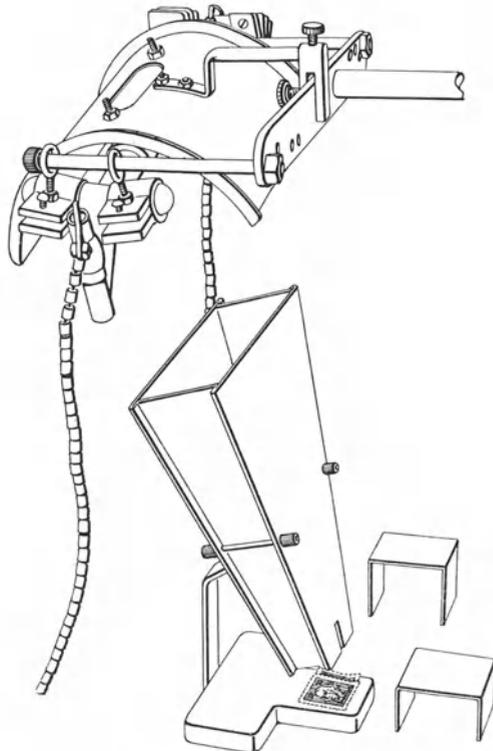


Abb. 4. Lichtkonzentrator Hanau  
für die Analysen-Tischlampe.

Hanauer Lampen, und zweitens Lampen ohne Vakuum, zu denen die JAENICKE-Lampe gehörte. Die Hanauer Quarzlampengesellschaft m. b. H. hat mit ihrer „Analysen-Quarzlampe“ recht eigentlich den Anstoß zu der raschen Entwicklung der Lumineszenzanalyse im filtrierte ultravioletten Licht gegeben. Die Hanauer „Analysen-Quarzlampe“ ist im Prinzip nichts anderes als eine sog. „künstliche Höhensonne“ mit Schwarzglasfilter. Wer eine künstliche Höhensonne, d. h. also einen Quarzquecksilberbrenner besitzt, braucht nur einen Analysenfilteransatz zu beschaffen, wodurch in wenigen Augenblicken die Höhensonne in eine Analysen-Quarzlampe verwandelt werden kann. Die kleinen Höhensonnen haben den Vorteil, daß sie bei passender Stromart an jede Lichtleitung eingestöpselt werden können, allerdings ist die Intensität der Lumineszenz nicht besonders groß.

Die „Analysen-Quarzlampe“ der Hanauer Quarzlampengesellschaft m. b. H. (Abb. 2) ist die für die Lumineszenzanalyse speziell geschaffene Lampe. Wie

die Hanauer Quarzlampe-Gesellschaft mitteilt, soll Anfang des Jahres 1934 ein ganz neues Modell herausgebracht werden, das hier noch nicht berücksichtigt werden konnte; es soll hier nur das jetzige Modell besprochen werden.

Ähnliche Lampen werden geliefert von der Firma W. Ulbrich in Jena und der Firma Silectra in Leipzig C 1 (Carolinenstr. 1).

Für spezielle Zwecke sind andere Typen von Lampen vorgeschlagen worden. Um größere Flächen zu bestrahlen, wurde für die Textilforschungsanstalt in Krefeld ein Hängemodell (Abb. 3) konstruiert, von dem auch wir in vielen Fällen Gebrauch gemacht haben, weil die Beobachtungsräume der gewöhnlichen Analysenlampe für manche sperrige Objekte wie Bücher, Ölbilder unter anderem nicht ausreichen. Man kann sich aber auch bei dem gewöhnlichen Modell der Hanauer Analysenlampe für die Bestrahlung größerer Flächen dadurch helfen, daß man sich an der Hinterwand ein Filter in der Größe  $12 \times 23$  cm einbauen läßt, und zwar wegen der Gefahr des Zerspringens nicht aus einem Stück, sondern aus fünf einzelnen, hochstehenden, dachziegelartig übereinandergreifenden Filtern bestehend. Oder man baut sich einen Anbau aus Holz, so daß das ungeteilte Filterglas etwas weiter von dem Brenner entfernt ist.

Um das Licht für mikroskopische Beobachtungen mehr zu konzentrieren, hat E. Busch A.-G. in Rathenow eine Spiegelbogenlampe vorgeschlagen. Bei der Hanauer-Analysen-Quarzlampe kann man die Strahlen durch einen Lichtkonzentrator (Abb. 4, 5 und 6) auf eine kleinere Fläche in entsprechend größerer Konzentration vereinigen lassen. Auch kann man durch eine Art Schusterkugel — etwa ein mit Wasser gefüllter Rundkolben von 8 cm Durchmesser — sich solch einen Konzentrator selbst anfertigen. Die Stelle, an der ein scharfes Bild der Lampe entsteht, ist mit fluoreszierendem Papier leicht zu ermitteln.

## II. Methodik der qualitativen Beobachtung.

Mit dem Fluoroskop von PLOTNIKOW und dem Callophane von A. CALLO werden die Beobachtungen direkt im Tageslicht oder noch besser im Sonnenlicht ausgeführt. Mit allen anderen sog. Analysenlampen arbeitet man am besten in einem Dunkelzimmer. Falls dieses nicht zur Verfügung steht, beobachtet man unter möglicher Ausschaltung des Tageslichtes hinter den schwarzen Vorhängen des kleinen Beobachtungsraumes, der den jeweiligen Lampen zur Verfügung steht. Die Augen sollen möglichst vom grellen Licht ausgeruht sein. In diesem Beobachtungsraum wird im allgemeinen bei auffallendem Licht beobachtet. Eine Vorrichtung, um das ultraviolette Licht nur senkrecht auf die Oberfläche der Flüssigkeiten einfallen zu lassen, beschreiben

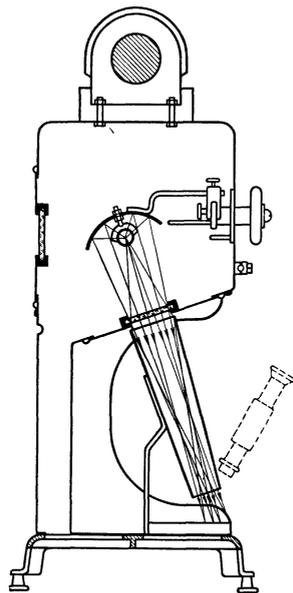


Abb. 5. Lichtkonzentrator Hanau in der Analysen-Tischlampe.

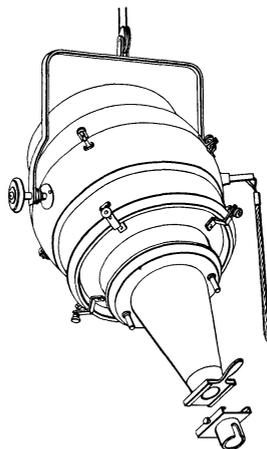


Abb. 6. Lichtkonzentrator für die Analysen-Hängelampe.

M. HAITINGER und V. REICH<sup>1</sup>. Wenn man bei der Hanauer Lampe das Fenster an der Rückwand auch durch ein Schwarzglasfilter ersetzt, dann kann man bei verdunkeltem Arbeitsraum auch im durchfallenden Licht beobachten und, wie erwähnt, auf größere Entfernungen hin viel größere Flächen bestrahlen.

Es gibt nun einige wichtige Faktoren, die bei der Beobachtung der Fluoreszenz besonders zu beachten sind.

### 1. Formart der Objekte.

Es ist nicht gleichgültig, ob man z. B. eine chemische Verbindung in festem Zustand oder in Lösung betrachtet. Es gibt viele Stoffe wie z. B. das Fluorescein, die in festem Zustand keine Veränderung zeigen, dagegen aber in gelöster Form. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Phenolphthalein, das im festen Krystallzustand außerordentlich intensiv bläulich-weiß leuchtet, während es in alkoholischer Lösung kaum, in alkalischer Lösung überhaupt nicht fluoresciert.

Feste Stoffe lassen sich direkt unter der Lampe betrachten; mit ihnen lassen sich auch Reaktionen vornehmen. Bei tierischen und pflanzlichen Objekten betrachte man eine alte und eine neue Bruchstelle oder Schnittfläche. Man betupfe diese Stelle mit einem Tropfen einer verdünnten Säure oder Lauge und beachte die Veränderungen, oder man drücke auf die frische Bruchstelle ein Stück Filtrierpapier und mache mit diesem Abdruck Reaktionen. Bei der Untersuchung von Samen hat man diese auf Filtrierpapier zum Auskeimen gebracht und die Fluoreszenz des Papieres beobachtet.

Für pulverförmige Stoffe nehme man als Unterlage eine stumpfe schwarze Pappe. Da von dem Schwarzglasfilter etwas Rot und Violett durchgelassen wird, so reflektieren alle glänzenden Unterlagen und erscheinen also unter der Lampe dunkelviolet, wie z. B. schwarzes Glanzpapier, Ton- oder Porzellanplatten. Will man Reaktionen mit pulverförmigen Substanzen vornehmen, dann sind Porzellanplatten nicht zu umgehen. Die dunkle Fluoreszenz, die sonst störend wirkt, muß dann in Kauf genommen werden. Im allgemeinen ist vor allen Unterlagen, die selbst — wenn auch dunkel — fluorescieren, zu warnen. Manchmal empfiehlt es sich auch, pulverförmige Stoffe auf Filtrierpapier, das mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel befeuchtet ist, auszustauben und unter der Lampe zu beobachten.

Bei Gemischen von festen Stoffen, von denen der eine fluoresciert, der andere dagegen nicht, wird bei einem gewissen Prozentgehalt die Fluoreszenz ausbleiben. Die nicht fluorescierenden „Decksubstanzen“ können in ganz verschiedener Weise deckend wirken. Bei mikroskopischer Betrachtung im auffallendem Licht kann man so ein Urteil über die Gleichmäßigkeit einer Mischung fällen, was z. B. bei der Untersuchung von homöopathischen Verreibungen angewendet wurde.

Flüssigkeiten beobachtet man in kleinen Bechergläsern oder Reagenzröhrchen. Dabei ist erstens die Oberfläche und zweitens die Flüssigkeit selbst zu beobachten. Im auffallenden Licht zeigen viele Flüssigkeiten Lumineszenzerscheinungen nur an ihrer Oberfläche. Das Fluoreszenzlicht unterliegt auf seinem Wege durch die Flüssigkeitsschicht einer Absorption, die mit zunehmender Wellenlänge anwächst. Flüssige Stoffe oder Lösungen betrachte man immer auch im durchfallenden Licht, was am besten dadurch geschieht, daß an der Hinterwand der Analysenquarzlampe ein Schwarzglasfilter eingesetzt und im Dunkelzimmer beobachtet wird. Bei Ölen wird vorgeschlagen 2—3 ccm zuerst im Reagenzrohr zu beobachten, dann das geschlossene Reagenzrohr umzukehren,

<sup>1</sup> M. HAITINGER u. V. REICH: Chem. Fabr. 1929, 2, 379.

so daß das Öl nach unten fließt. Dadurch nimmt die Intensität und Reinheit der Fluoreszenzfarben zu. Außer der Fluoreszenzfarbe lassen sich auch die Trübungserscheinungen zur Charakterisierung heranziehen. Bei Lösungen kann die Fluoreszenz oft durch Verdünnen der Flüssigkeit gesteigert werden besonders dann, wenn die ursprüngliche Lösung Fluoreszenz nur an der Oberfläche zeigt.

## 2. Einfluß des Glases.

Es besteht vielfach die Meinung, als ob ultraviolettes Licht ganz allgemein von Glas zurückgehalten würde. Für viele Zwecke werden deshalb ultraviolett-durchlässige Gläser empfohlen. Tatsächlich wird aber der langwellige Teil des ultravioletten Lichtes durch Glas so gut wie vollständig durchgelassen. Nach J. EISENBRAND<sup>1</sup> ist der Lichtdurchlaß einer gewöhnlichen Glasplatte von 7 mm Dicke

Wellenlänge in $m\mu$	Durchlaß
366	90%
334	14%
313	unter 1%

Daraus geht hervor, daß bei allen Lumineszenzuntersuchungen, bei denen das ultraviolette Licht durch das bekannte Schwarzglasfilter hindurchgeht, gewöhnliches Glas von mäßiger Dicke verwendet werden kann. Man kann weiter mit Glasoptik photographieren und mikroskopieren. Man hat es also nicht nötig, Quarzgefäße zur Beobachtung zu verwenden.

Bei Verwendung von gewöhnlichem Geräteglas muß nur eines beachtet werden, daß viele Glasarten selbst fluorescieren und zwar meist grünlich-gelb oder rötlich. Solche Glassorten sind zu Untersuchungen ungeeignet. Es ist unbedingt nötig, sich vor der Untersuchung zu überzeugen, ob die Bechergläser, Reagensröhrchen oder andere Gläser fluoreszenzfrei sind.

## 3. Einfluß des Lösungsmittels.

Es war schon darauf hingewiesen, daß die Formart der Stoffe eine große Rolle spielt, und daß viele Stoffe häufig erst Fluoreszenzerscheinungen auftreten lassen, wenn sie in Lösung gebracht werden, wie das Beispiel des Fluoresceins zeigt. Man kann bei vielen farblosen Salzen, die im ultravioletten Licht leuchten, die Fluoreszenz durch vollständiges Trocknen zum Verschwinden bringen, so daß man Wasser als Aktivator der Lumineszenz bezeichnen kann. Umgekehrt verschwindet aber die Fluoreszenz des Phenolphthaleins unter anderem in alkalischer Lösung und die intensiv grüne Fluoreszenz von Bariumplatincyranür in wäßriger Lösung.

Lösungsmittel müssen natürlich optisch leer sein und dürfen selbst nicht fluorescieren. Von den üblichen Lösungsmitteln sind Wasser, Äther, reiner Petroläther, Amylalkohol und Chloroform die geeignetsten. Alkohol zeigt eine bläuliche bis blaugraue Fluoreszenz. Durch Destillation unter Zurücklassen von etwa 10% kann er leicht fluoreszenzfrei gemacht werden. Isobuthylalkohol fluoresciert weniger, eine spezifische Farbreaktion mit Blutlaugensalz hat A. KUTZELNIGG<sup>2</sup> angegeben. Reines Wasser fluoresciert nicht; wie Verunreinigungen des Wassers die Fluoreszenz beeinflussen, wird später gezeigt<sup>3</sup>. Auch ist die Wahl des Lösungsmittels nicht gleichgültig. Mit der Natur des Lösungsmittels ändert sich sehr häufig die Farbe der Fluoreszenz, was

<sup>1</sup> J. EISENBRAND: Pharm. Ztg. 1929, 74, 263.

<sup>2</sup> A. KUTZELNIGG: Zeitschr. analyt. Chem. 1929, 77, 349.

<sup>3</sup> Siehe unter „Einfluß des Reinheitsgrades“, S. 448.

H. KAUFMANN<sup>1</sup> als „Fluoreszenzwechsel“ bezeichnet hat. Im allgemeinen erfolgt die Verschiebung des Fluoreszenzspektrums gegen Rot mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Macht man also Angaben über die Fluoreszenz einer Lösung, so ist streng genommen immer das Lösungsmittel anzuführen.

Läßt eine Lösung die Fluoreszenz nicht deutlich erkennen, so hilft häufig das Überführen in ein anderes Lösungsmittel, was man durch Ausschütteln zum Teil erreichen kann. REICH und HAITINGER<sup>2</sup> schütteln Weine mit Äther und Chloroform aus, LITTELSCHIED<sup>3</sup> mit Amylalkohol, P. W. DANCKWORTT und E. PFAU<sup>4</sup> weisen Chlorophyll in Tinkturen und Extrakten durch Ausschütteln mit Äther nach.

#### 4. Konzentration der Lösung.

Die Konzentration der Lösung spielt nicht nur für die quantitative Messung der Fluoreszenz eine Rolle. Auch bei der rein qualitativen Beobachtung muß man wissen, daß nicht etwa bei steigender Konzentration die Fluoreszenz zunimmt. Durch allzu große Nähe der Atome wird die Fluoreszenzfähigkeit unterdrückt, deshalb tritt häufig eine bessere Fluoreszenz auf, wenn man die Lösung verdünnt. Nur bei geringer Konzentration ist die emittierte Energie der Konzentration proportional. Die Fluoreszenzemission folgt also nur in einem bestimmten, ziemlich eng begrenzten Konzentrationsgebiet dem BEERSCHEN Gesetz, während dazu im Gegensatz die Absorption auch bei hoher Konzentration nach dem BEERSCHEN Gesetz vor sich geht.

#### 5. Einfluß der Temperatur.

Es war schon zu Anfang betont, daß man eine scharfe Definition zwischen den Begriffen Fluoreszenz und Phosphoreszenz nicht vornehmen könnte und daß man deshalb besser von Lumineszenz spräche. Wenn man aber den Einfluß der Temperatur betrachtet, so lassen sich vielleicht beide Begriffe auseinander halten. Die Farbe und die Intensität der Fluoreszenz sind mehr von der Temperatur abhängig, als man zuerst annimmt. Im allgemeinen beobachtet man bei Zimmertemperatur und die Angaben der Literatur beziehen sich meist auf diesen Wärmegrad. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität der Fluoreszenz meist ab, bei einer Abkühlung mit flüssiger Luft ändert sich bei vielen organischen Stoffen die Qualität der Fluoreszenz; es treten z. B. neue und auch schärfer begrenzte Fluoreszenzbanden auf. Daneben aber geht bei der Abkühlung vieler Stoffe ihre Fluoreszenz in Phosphoreszenz über, da die Moleküle geringer beweglich werden.

#### 6. Einfluß der Reaktion der Lösung.

Wichtig ist ferner die Reaktion des flüssigen Mediums. Es kann die Fluoreszenz im alkalischen Medium verschwinden, bei Zusatz von Säure wieder auftreten oder umgekehrt. Dies ist besonders bei Untersuchungen von Lebensmitteln und Drogen zu beachten. P. W. DANCKWORTT und E. PFAU<sup>5</sup> haben deshalb die Drogen des deutschen Arzneibuches und P. ERNST und E. JENTSCHITSCH<sup>6</sup> diejenigen des österreichischen Arzneibuches in neutralen, sauren

<sup>1</sup> H. KAUFMANN: Zeitschr. physikal. Chem. 1904, **50**, 350.

<sup>2</sup> REICH u. HAITINGER: Allg. Wein-Ztg. 1927, **14**, Nr. 6, 7 u. 18.

<sup>3</sup> LITTELSCHIED: Z. 1927, **54**, 294.

<sup>4</sup> P. W. DANCKWORTT u. E. PFAU: Arch. Pharm. u. Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1927, **265**, 560.

<sup>5</sup> P. W. DANCKWORTT u. E. PFAU: Arch. Pharm. u. Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1927, **265**, 68.

<sup>6</sup> P. ERNST u. E. JENTSCHITSCH: Pharm. Monatsh. 1929.

und alkalischen Auszügen untersucht. Sulfitcelluloseablaugen zeigen in wäßriger Lösung beim Alkalischemachen den auffallenden Farbumschlag von Blau nach Grün ebenso wie Gerbstofflösung von Fichte und Maletto. Einzelne Harze fluorescieren stark auf Zusatz von Ammoniak. Bei der Prüfung von Rhabarber fluoresciert Rhaponticin blau, nach Zusatz von Alkali goldgelb, wodurch noch 0,5% rhapontischer Rhabarber in chinesischem nachzuweisen sind. Diese Beispiele ließen sich noch stark vermehren.

Besonders auffallend ist das Auftreten einer blauen Fluorescenz bei Salicylsäure, deren Salzen und Estern auf Zusatz von Natronlauge, was R. MELLET und A. BISCHOFF<sup>1</sup> zur Nachweismethode ausgebaut haben. Umgekehrt gibt Chinin eine intensiv blaue Fluorescenz auf Zusatz von Säure. Es lassen sich also Salicylsäure und Chinin nebeneinander nachweisen. Wenn man Chinarindenpulver mit Wasser in Porzellannäpfchen verreibt, so bleibt es dunkel, auf Zusatz von Säure wird die ganze Flüssigkeit hellblau. Betupft man nicht extrahierte Chinarinde auf der Innenseite mit Schwefelsäure, so färbt sich die Stelle sofort blau. Diese Eigenschaft des Chinins und einiger anderer Stoffe, ihre Fluorescenz beim Wechsel der Reaktion von sauer zu alkalisch oder umgekehrt zu verlieren, legte den Gedanken nahe, solche Stoffe wegen der Abhängigkeit ihrer Fluorescenz von der Wasserstoffionenkonzentration als Indicatoren in der Maßanalyse, speziell in der Alkali- und Acidimetrie zu benutzen. Es muß als ein ganz besonderer Vorzug der Titration und  $p_H$ -Bestimmung im ultravioletten Licht hervorgehoben werden, daß hier Stoffe zu Indicatoren werden, die eine viel einfachere und leichter überblickbare Konstitution haben als die meisten Farbindicatoren. Besonders empfohlen werden außer Chinin noch Umbelliferon, Naphthole, vor allem das  $\beta$ -Naphthol, als Säuren einfachster Konstitution und Indicatoren von gleich intensiver Fluorescenz.

Die bis jetzt untersuchten fluorescierenden Indicatoren sind nach I. EISENBRAND<sup>2</sup> also folgende, wobei unter Umschlagspunkt der  $p_H$ -Wert verstanden ist, bei dem die Farbe die größte Änderung zeigt, wenn  $p_H$  um gleich kleine Beträge fortlaufend geändert wird.

Indicator	$p_H$	Umschlag
Salicylsäure . . . . .	3,0	Farblos → Dunkelblau
Chinin I. Umschlag . . .	6,0	Vergißmeinnichtblau → Violett
Umbelliferon . . . . .	6,5—7,6	Farblos → Blau
$\beta$ -Naphthol . . . . .	8,6	Farblos → Blau
Chinin II. Umschlag . . .	9,5—10	Violett → Farblos

In einer späteren Arbeit empfiehlt I. EISENBRAND<sup>3</sup> ein colorimetrisches Verfahren mit Hilfe fluorescierender Stäbe auch für Titrationen. Das Auftreten oder Verschwinden der Fluorescenz an dem in die Lösung tauchenden Stabteil dient als Indicator für den Endpunkt einer Titration, und zwar so, daß ein Farbumschlag in der zu titrierenden Lösung durch Fluorescenzveränderungen des unteren Stabteils angezeigt wird.

Gerade für Lebensmitteluntersuchungen wird diese neue Titrationsmethode unter der Analysenlampe von großem Vorteil sein, besonders da, wo saure farbige Lösungen wie Wein, Fruchtsaft, Holzessig oder Aufschwemmungen von Bodenproben vorliegen. So haben L. COLOMBIER<sup>4</sup> und V. VOLMAR und

<sup>1</sup> R. MELLET u. A. BISCHOFF: *Pharmac. Acta Helv.* 1929, 4, 135.

<sup>2</sup> I. EISENBRAND: *Pharm. Ztg.* 1929, 74, 249.

<sup>3</sup> I. EISENBRAND: *Zeitschr. angew. Chem.* 1929, 42, 447.

<sup>4</sup> L. COLOMBIER: *Ann. Falsif.* 1931, 24, 89; *C.* 1931, I, 3486.

I. M. CLAVERA<sup>1</sup> die freie Säure in Rotwein und in Abwässern aus einer Färberei mit Umbelliferon durch das Auftreten der Fluoreszenz gemessen. Mit diesem Indicator trifft man recht genau den Neutralisationspunkt, während Phenolphthalein zu hohe, Acridin ebenfalls unter der Analysenlampe zu niedrige pH-Werte liefern. Wichtig ist, daß nur sehr wenig Indicator verwendet wird, etwa 4—6 Tropfen einer alkoholischen Lösung 1:100000 für 150 ccm der zu titrierenden, stark zu verdünnenden Flüssigkeit. Um nicht direkt unter der Lampe mit schräg gestellter Bürette titrieren zu müssen, ist es praktischer, an der Hinterwand der Hanauer Quarzlampe ein Schwarzglasfilter einzusetzen. Man kann dann direkt vor dem Fenster den ERLENMEYER-Kolben und das Büretten-gestell aufstellen.

### 7. Einfluß des Reinheitsgrades.

Je eingehender man sich mit der Lumineszenzanalyse beschäftigt, desto mehr wird man zu der Überzeugung kommen, daß die Lumineszenzerscheinungen vieler Stoffe gar kein Charakteristikum dieser Stoffe darstellen, sondern auf kleinen Verunreinigungen beruhen. Damit bekommen natürlich die Literaturangaben über die Farbe der Fluoreszenz einen sehr problematischen Wert. S. DUTT<sup>2</sup> hat die auffallende Beobachtung gemacht, daß viele fluoreszierende Verbindungen ihre Fluoreszenz einbüßen, wenn man sie einem erschöpfenden Reinigungsprozeß unterwirft. Bis jetzt wurden Chinin, Resacetophenon, Anthracen,  $\alpha$ -Methylacridin, Eosin, Fluorescein, Anthranilsäure und Dicyanhydrochinon fluoreszenzlos erhalten. Die Fluoreszenz kehrt mehr oder weniger schnell zurück, wenn man die Substanzen der Laboratoriumsluft aussetzt, mit oxydierenden Agenzien behandelt oder auf den Schmelzpunkt erhitzt. Die Untersuchungen wurden nicht mit filtriertem ultraviolettem Licht ausgeführt. Man wird also beim Fortschreiten der Wissenschaft die fluoreszierenden Begleitstoffe allmählich zu fassen versuchen. Andererseits kann die Fluoreszenz auch durch Gegenwart gewisser Stoffe verhindert oder „entscheint“ werden. So wird z. B., um die bei Tageslicht schon sichtbare Fluoreszenz von flüssigem Paraffin herabzudrücken oder aufzuheben, Nitronaphthalin als Entscheidungsmittel zugesetzt.

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß von kleinen Verunreinigungen bei den Mineralien. Das rosarote Leuchten mit verschiedener Nüance beim Aragonit und Kalkspat, das blaue oder gelbe Leuchten einzelner Diamanten wird man sich als bedingt durch kleine Verunreinigungen zu erklären haben. Die Lumineszenz ist daher keine Eigenschaft des Minerals selbst, sondern sie beruht auf kleinen, im Mineral eingeschlossenen Fremdsubstanzen.

Ebenso wie durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, wie ausgeführt wurde, nicht selten starke Fluoreszenzen zum Vorschein kommen, so können auch Salzzusätze oft ähnlich wirken. Besonders scheint Zink eine fluoreszenzverstärkende Wirkung zu haben, die schon in dem bekannten Nachweis des Urobilins nach Zusatz von Zinkacetat seit langem angewendet wurde. Bei den Salzen der Salicylsäure fluorescieren das Quecksilber- und Kupfersalz überhaupt nicht, das Magnesiumsalz schwach, während Zinksalicylat stark leuchtet. Auch beim Chinosol (oxychinolinsulfosaures Kalium) findet man das gleiche: Chinosol fluoresciert fast gar nicht, während die entsprechende Zinkverbindung, die im sichtbaren Licht fast die gleiche Farbe wie das Kaliumsalz besitzt, mit stark gelber Fluoreszenz von der gleichen Intensität wie Uransalze leuchtet.

<sup>1</sup> V. VOLMAR u. I. M. CLAVERA: *Anales Soc. Espanola Fisica Quim.* 1931, **29**, 247; C. 1931, II, 149.

<sup>2</sup> S. DUTT: *Journ. Indian chem. Soc.* 1930, **7**, 505; C. 1930, II, 3002.

Dem Zink kommt übrigens nicht allein eine fluoreszenzverstärkende Wirkung zu. I. EISENBRAND<sup>1</sup> zeigte, daß Lösungen von Chinosol auch mit Salzen des Cadmiums und des Magnesiums in wäßrig-alkoholischer Lösung starke Fluoreszenzen zeigten, was auf einen Ringschluß innerkomplexer Art zurückzuführen ist, der auch mit einer ganzen Reihe anderer Metalle erfolgt. Durch die Oxin-(8-Oxychinolin-)Fällung gelingt es, Zink in der Verdünnung 1:100000 eben noch nachzuweisen.

Das Auftreten von Fluoreszenzerscheinungen durch kleine Verunreinigungen kann zur Wasseruntersuchung praktisch verwertet werden. H. IVEKOVIC<sup>2</sup> hat bei einer großen Zahl von Trinkwasserproben festgestellt, daß vom gesundheitlichen Standpunkte ganz einwandfreie Wässer sehr selten, man könnte fast sagen, nie fluorescieren. Die bläulich-weiße Fluoreszenz der Wässer wird durch die organischen Substanzen verursacht und zwar verläuft der Permanganatversuch parallel mit der Intensität der Fluoreszenz. Die Ursache der Fluoreszenz ist in der in dem Wasser gelösten organischen Substanz zu suchen. In Ergänzung dazu zeigt E. MERKER<sup>3</sup>, daß alles von Tieren und Pflanzen bewohnte Wasser, insbesondere aus Aquarien, Tümpeln und Teichen Fluoreszenz zeigt. Die erregenden Stoffe gehen durch praktisch keimdichte Filter hindurch. Ihre Natur ist bei Pflanzen noch unklar, bei Tieren handelt es sich zum Teil um Ausscheidungsstoffe aus den Nierenorganen.

### 8. Einfluß des Feinheitsgrades und der Zerteilung.

An Flußspat, Uvarovit und Lazurit angestellte Versuche über den Einfluß der Korngröße des Minerals auf die Lumineszenzdauer ließen erkennen, daß die Leuchtdauer zunimmt, wenn die Korngröße abnimmt. Die stärkste Strahlungsintensität ist bei feinerem Material in niedrigerer Temperatur zu beobachten als bei gröberem. Diese hier an Mineralien festgestellte Tatsache kann für die Lumineszenzanalyse allgemein ausgesprochen werden: Die Lumineszenz fester Stoffe wird durch den Feinheitsgrad beeinflusst. Ein gröberes Krystallpulver bleibt vielleicht dunkel, während dasselbe Präparat in leichter, voluminöser Form leuchtet.

Diese Erkenntnis hat in der chemischen Technik viel Bedeutung gewonnen. In der Gummiindustrie spielt z. B. von den anorganischen Substanzen in der neueren Mischungstechnik das Zinkoxyd eine große Rolle. Die Ungleichheit der Handelssorten ist auf die verschiedene Kornfeinheit und Reinheit zurückzuführen, die ihrerseits eng mit der Herstellungsweise der Sorten verknüpft sind. Unter der Lampe kommen diese Unterschiede in der verschiedenen Fluoreszenzfarbe von Zinkweißsorten zum Ausdruck, indem reinere und stärker geglühte Sorten ein helleres Licht ausstrahlen als unreine und schwächer geglühte. Auch bei Magnesit spielt in der Technik die Kornfeinheit eine Rolle.

Ebenso wie die Fluoreszenz von festen Stoffen häufig erst in Erscheinung tritt, wenn sie in Lösung gebracht werden, so kann man das Leuchten von Flüssigkeiten oder von in diesen gelösten Stoffen dadurch wesentlich verstärken, daß man für eine möglichst feine Verteilung der Flüssigkeit und eine gute Zerteilung des gelösten Stoffes sorgt, was durch Adsorption an geeignetem Material geschehen kann. O. GERNGROSS<sup>4</sup> und seine Mitarbeiter nahmen bei der Untersuchung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen Watte oder Nitro- und Acetylcellulosen und unterscheiden sogar zwischen einer „Faserfluoreszenz“

<sup>1</sup> I. EISENBRAND: Pharm. Ztg. 1930, **75**, 1033.

<sup>2</sup> H. IVEKOVIC: Zeitschr. Hygiene 1931, **112**, 54.

<sup>3</sup> E. MERKER: Naturwiss. 1931, **19**, 433.

<sup>4</sup> O. GERNGROSS: Collegium 1925, 565; 1927, 21.

und einer „Flüssigkeitsfluoreszenz“. K. NOACK<sup>1</sup> hat rotfluoreszierende Chlorophyll-Adsorptionsverbindungen im Modell hergestellt, wobei sich Kaolin, Tristearin, Eiweißstoffe und besonders das WILLSTÄTTERSche Aluminiumhydroxyd C als brauchbar erwiesen.

Die bewährteste Methode scheint aber die von P. W. DANCKWORTT und E. PFAU<sup>2</sup> empfohlene Capillaranalyse fluoreszierender Stoffe zu sein, mag sie nun ausgeführt werden als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier oder durch Aufziehen der Flüssigkeit in Filtrierpapierstreifen. Die Capillarbilder zeigen dann ganz charakteristische Farbzonen unter der Lampe. Die Methode wurde mit bestem Erfolg angewandt bei der Untersuchung von Drogenauszügen, von homöopathischen Präparaten, von Perubalsam, bei der Unterscheidung von Trauben- und Obstwein und vielen anderen Prüfungen.

Dabei hat RAPP<sup>3</sup> es als zweckmäßig empfunden, die Streifen vor der Farbbeurteilung einige Minuten unter die Quarzlampe zu legen, um die Strahlen einwirken zu lassen. Diese Einwirkung darf aber nur kurze Zeit geschehen, weil sonst eine Änderung der Fluoreszenz eintreten kann.

### 9. Änderung der Fluoreszenz.

Diese Änderung der Fluoreszenz in Farbe und Intensität ist für den Analytiker nicht unwichtig. So lange sich die Fluoreszenzfarbe nicht zahlenmäßig festlegen läßt, wird man in vielen Fällen sich Testproben oder bei der Capillaranalyse Teststreifen zum Vergleich vorrätig halten, die vor Licht geschützt aufbewahrt werden müssen. Gerade bei der feinen Verteilung auf Filtrierpapier ist mit einem Verblässen der Fluoreszenzfarbe zu rechnen. O. GERNGROSS und M. SCHULZE<sup>4</sup> haben über eine auffallende Lichtempfindlichkeit der gelben Fluoreszenz der Milch berichtet. Andererseits hat R. E. LIESEGANG<sup>5</sup> beobachtet, daß gewisse Stoffe, wie Zellstoff, Kollodiumschicht oder Gelatine, die im ultravioletten Licht fluoreszieren, diese Eigenschaft verlieren oder die Farbe des Fluoreszenzlichtes ändern, wenn sie vorher mehrere Stunden von der Sonne bestrahlt oder dem Tageslicht ausgesetzt wurden. Bestrahlt man pflanzliche Öle wie Olivenöl, Sesamöl oder Erdnußöl mit dem Gesamtlicht der Quarzlampe, so schlägt die ursprüngliche weißliche Fluoreszenz in ein ausgesprochenes Gelb um, ähnlich wie es Lebertran und Butter schon ohne Bestrahlung zeigen. Auch die Ultraviolettbestrahlung während der Analyse kann Veränderungen hervorrufen.

## III. Quantitative Fluoreszenzanalyse (Fluorometrie).

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Professor DR. O. LIESCHE †.)

Während anfangs nur qualitative Untersuchungen mit filtriertem, ultravioletten Licht ausgeführt wurden, ergab sich bald die Notwendigkeit, die subjektiv unter der Lampe beobachteten Farbenercheinungen irgendwie messend zu verfolgen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten haben verursacht, daß die Fluoreszenzanalyse zur quantitativen Bestimmung fluoreszierender Stoffe erst im Anfang ihrer Entwicklung steht, wenigstens wenn man

<sup>1</sup> K. NOACK: Biochem. Zeitschr. 1927, **183**, 135.

<sup>2</sup> P. W. DANCKWORTT u. E. PFAU: Arch. Pharm. u. Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1927, **265**, 68.

<sup>3</sup> RAPP: Pharm. Ztg. 1928, **73**, 1585.

<sup>4</sup> O. GERNGROSS u. M. SCHULZE: Chem.-Ztg. 1927, **51**, 501; Milchw. Forsch. 1928, **6**, 567.

<sup>5</sup> R. E. LIESEGANG: Zeitschr. wiss. Mikroskopie 1927, **43**, 517.

bestrebt ist, mit möglichst einfachen Apparaten auszukommen. Bei der Fluorometrie handelt es sich darum, zahlenmäßig oder graphisch bestimmte Beziehungen zwischen Konzentration und Fluoreszenzstärke der betreffenden Stoffe festzustellen, um diese Beziehungen im Anwendungsfalle analytisch auswerten zu können.

Von den bisherigen Versuchen seien nur die wichtigsten erwähnt:

E. BAYLE, R. FABRE und H. GEORGE<sup>1</sup> arbeiteten mit außerordentlich starken Spezialquarzlampen und mit einem Spektralphotometer von JOBIN und YVON. Der photometrische Vergleich der Fluoreszenzintensitäten beruhte dabei auf Variation der Intensitäten mit Hilfe eines Paares von NIKOLSCHEN Prismen. Sie arbeiteten mit verhältnismäßig hohen Lösungskonzentrationen, wobei auch nicht annähernd eine Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Lösungskonzentration bestand. Vielmehr zeigten die Kurven ein Konzentrationsoptimum, so daß zu jeder Bestimmung noch eine zweite bei geringerer Konzentration ausgeführt werden mußte, um zu entscheiden, ob die zu bestimmende Konzentration dem aufsteigenden oder dem absteigenden Ast der Kurve entsprach. Die ganze Methode ist sehr kompliziert und nur mit großem Aufwand an Apparatur und experimenteller Arbeit durchführbar.

F. VITTE<sup>2</sup> untersuchte die Fluoreszenz von Lösungen und den Einfluß der Konzentration in Bereichen, in denen diese mit steigender Konzentration abnimmt, mit einem von PERRIN<sup>3</sup> konstruierten Photometer. In dem verwendeten Fluorometer wurden zwei Fluoreszenzintensitäten photometrisch mit Hilfe eines verschiebbaren Photometerkeiles verglichen.

Noch etwas einfacher war das von SQUIRES und JEFFREE<sup>4</sup> konstruierte Photometer, bei dem beide Lichtstärken durch einen drehbaren Graukeil auf Gleichheit gebracht wurden. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe mit Nickeloxydglasfilter (WOODSches Filter).

L. J. DESHA<sup>5</sup> führte quantitative Messungen im filtrierten ultravioletten Lichte aus an verdünnten Lösungen von Chininsulfat und Anilin-Jodeosin nach dem Nephelometerprinzip mit einem KOBERSCHEN Nephelometer. Bei bestimmten Bereichen niedriger Konzentrationen wurde eine annähernde Gültigkeit der einfachen Colorimeterformel festgestellt, wonach bei optischer Gleichstellung die Konzentrationen im umgekehrten Verhältnis der im Nephelometer eingestellten Schichthöhen standen. Die Abweichungen von diesem Grenzgesetz wurden graphisch als Abweichung von der Hyperbel festgelegt. Außerdem wurde zur zahlenmäßigen Berechnung der gesuchten Konzentration die von KOBER<sup>6</sup> angegebene Nephelometerformel herangezogen, nachdem für diese die jeweils gültigen Korrektionsgrößen aus den Versuchserien ermittelt worden waren.

G. KLEIN und H. LINSER<sup>7</sup> arbeiteten im Prinzip nach derselben Methode wie DESHA mit einem Nephelometer der Firma E. Leitz zur quantitativen Bestimmung von Aesculin. Sie stellten für verschiedene Bereiche von 0,001—0,000001% Äsculin empirische Kurven auf, aus denen die gesuchten Konzentrationen ermittelt werden konnten. Zu einer einfachen zahlenmäßigen Beziehung zwischen Konzentrationen und wirksamen Schichthöhe kamen sie dabei nicht.

Ebenso wie G. KLEIN und H. LINSER<sup>7</sup> arbeitete auch J. EISENBRAND<sup>8</sup> im Prinzip nach der Methode von DESHA. Zur quantitativen Messung wurde ein Colorimeterkopf mit Stufengraukeil der Zeiß-Jkon A.-G. Dresden, benutzt. Der Verfasser stellte an Chininsulfatlösungen fest, daß für die Lichtabsorption das BEERSsche Gesetz gilt. Lichtabsorption und Fluoreszenzintensität sind durch eine logarithmische Beziehung verknüpft. In sehr verdünnten Lösungen geht diese Beziehung für den Grenzfall in eine einfachere Gesetzmäßigkeit über. Konzentration und Fluoreszenzintensität sind dann einander direkt proportional.

## A. Theoretische Betrachtung.

Unter Fluorometrie verstehen wir eine quantitative Auswertung der Fluoreszenzintensität mit dem Ziel der Konzentrationsbestimmung vor allem in verdünnten Lösungen. Es soll erörtert werden, ob und wie weit es möglich ist,

<sup>1</sup> E. BAYLE, R. FABRE u. H. GEORGE: *Chim. et Ind.* 1927, **17**, 179; *C.* 1927, **I**, 3023.

<sup>2</sup> F. VITTE: *Journ. Chim. physique* 1929, **26**, 276—287; *C.* 1929, **II**, 835.

<sup>3</sup> F. PERRIN: *Compt. rend. Paris* 1924, **178**, 2252; *C.* 1924, **II**, 1441.

<sup>4</sup> B. T. SQUIRES u. J. H. JEFFREE: *Journ. scient. Instruments* **5**, 273; *C.* 1928, **II**, 2172.

<sup>5</sup> L. J. DESHA: *Journ. Americ. Chem. Soc.* 1922, **42**, 1315; *C.* 1920, **IV**, 658.

<sup>6</sup> P. A. KOBER: *Journ. Biol. Chem.* 1913, **13**, 485; 1917, **29**, 155.

<sup>7</sup> G. KLEIN u. H. LINSER: *Biochem. Zeitschr.* 1930, **219**, 51.

<sup>8</sup> J. EISENBRAND: *Zeitschr. angew. Chem.* 1929, **42**, 447.

mit sinkenden Konzentrationen eine Annäherung an einfache Proportionalgesetze und schließlich praktische Übereinstimmung damit zu erlangen, die einer formellen Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes auch für die Fluoreszenzintensitäten zum Ausdruck kommt. Dazu ist es notwendig, in kurzen Zügen, ausgehend von den allgemeinen Gesetzen, die Lichtabsorption und deren Zusammenhang mit der Fluoreszenz zu erläutern.

Beim Durchdringen von filtriertem ultraviolettem Licht durch eine fluoreszierende Flüssigkeit oder Lösung wird ein größerer oder geringerer Teil des primären absorbierten Lichtes in ein sekundäres Fluoreszenzlicht umgewandelt. Die Lichtabsorption in der Flüssigkeit unterliegt ganz allgemein dem LAMBERTschen Absorptionsgesetz, das durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot d}. \quad (1)$$

Hierin ist  $J_0$  die Intensität des in die Schicht von der Dicke  $d$  eintretenden Lichtes,  $J$  die Intensität des nach Passieren der Schichtdicke  $d$  austretenden Lichtes;  $\varepsilon$  ist der Extinktionskoeffizient der betreffenden Flüssigkeit.

Durch Logarithmierung folgt:

$$\varepsilon = -\frac{1}{d} \cdot \log \left( \frac{J}{J_0} \right) \quad (2)$$

und für  $d = 1$  cm:

$$\varepsilon = -\log \left( \frac{J}{J_0} \right). \quad (3)$$

Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  ist also gleich dem negativen Logarithmus des Verhältnisses des eintretenden und des austretenden Lichtes beim Passieren der Schichtdicke von 1 cm.

Während dem LAMBERTschen Gesetz eine ganz allgemeine Geltung zukommt, bringt das BEERSche Gesetz eine im beschränkteren Umfang geltende einfache Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Konzentration zum Ausdruck. Es besagt, daß

$$\varepsilon = k \cdot c \quad (4)$$

ist, worin  $c$  die Konzentration des gelösten Stoffes bedeutet (etwa g in 1 Liter), während  $k$  der „spezifische Extinktionskoeffizient“ des in Lösung befindlichen Stoffes ist.

Abgesehen von etwaigen Dissoziationsvorgängen ist die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes um so strenger, je geringer die Konzentration und je geringer der Konzentrationsunterschied zweier miteinander zu vergleichenden Lösungen ist.

Auf dem kombinierten LAMBERT-BEERSchen Gesetz beruht die Colorimetrie und die einfache Colorimeterformel. Denn die Vereinigung von Gleichung (1) und (4) ergibt:

$$J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}. \quad (5)$$

Für zwei zu vergleichende Lösungen desselben Stoffes mit dem „spezifischen Extinktionskoeffizient“  $k$  gilt:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= J_0 \cdot 10^{-k \cdot c_1 \cdot d_1} \\ J_2 &= J_0 \cdot 10^{-k \cdot c_2 \cdot d_2} \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

Wird nun im Colorimeter durch Veränderung der Schichtdicken (d. h. Höhen der Flüssigkeitssäulen)  $J_1 = J_2$  gemacht, so ist auch

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2 \quad (6)$$

oder

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1}, \quad (6a)$$

d. h. die eingestellten Schichtdicken (bzw. Höhen) verhalten sich umgekehrt wie die Konzentrationen, oder das Produkt aus Schichthöhe und Konzentration bleibt konstant.

Beim Vergleich mit einer Standardlösung von der Konzentration  $c_1$  und der Schichtdicke  $d_1$  berechnet sich dann eine gesuchte Konzentration  $c_2$  aus der eingestellten Höhe  $d_2$  zu

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot d_1}{d_2}. \quad (7)$$

Wenn man, wie meist üblich, die Schichthöhe ( $d_1$ ) der Standardlösung ( $c_1$ ) konstant läßt und die Höhe ( $d_2$ ) der untersuchten Lösung auf Gleichheit einstellt, so ergibt die Funktion zwischen  $c_2$  und  $d_2$  eine umgekehrte Proportionalität und in ihrer Koordinatendarstellung eine Hyperbel.

Bequemer für die zahlenmäßige Übersicht bei Serienuntersuchungen und für deren graphische Darstellung ist es jedoch, der jeweils untersuchten Lösung von unbekannter Konzentration ( $c_2$ ) eine konstante Schichthöhe ( $d_2$ ) zu geben und für die Standardlösung von der höheren konstanten Konzentration ( $c_1$ ) diejenige kleinere Schichthöhe ( $d_1$ ) aufzusuchen, welche die Gleichheit ergibt. In diesem Falle erhalten wir direkte Proportionalität zwischen den Veränderlichen  $c_2$  und  $d_1$ , denn es ist

$$c_2 = d_1 \left( \frac{c_1}{d_2} \right). \quad (7a)$$

d. h.  $c_2 = d_1 \times \text{constans}$ .

Die graphische Darstellung ergibt eine gerade Linie. In unserem Falle tritt, wie sich später zeigen wird, der Vorteil dieses Verfahrens um so mehr hervor, als bei der Fluorometrie nicht in allen an sich für die Messung geeigneten Konzentrationsbereichen eine vollständige Übereinstimmung mit dem BEERSchen Gesetz erzielt wird. Wie man aber aus den späteren Abbildungen sehen wird, findet mit abnehmender Konzentration eine sehr deutliche Annäherung an das Gesetz statt. Bei der Darstellung auf Grund der umgekehrten Proportionalität wäre die Abweichung von der Hyperbel als Idealkurve weniger bequem und weniger anschaulich wiederzugeben. Es sei hier darauf hingewiesen, daß sich das Verfahren auch bei rein colorimetrischen Untersuchungen bewähren dürfte.

Um die eben auseinandergesetzten Grundlagen der Colorimetrie auf die Fluorometrie anzuwenden, stellen wir folgende Überlegungen an:

Nach Gleichung (1) ist die Menge des absorbierten Lichtes gleich der Differenz der Intensitäten  $J_0$  und  $J$ , nämlich:

$$J_0 - J = J_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot d}) \quad (8)$$

bzw. nach Gleichung (5)

$$J_0 - J = J_0 \cdot (1 - 10^{-k \cdot c \cdot d}). \quad (9)$$

Wir nehmen nunmehr als Idealfall an, daß Fluoreszenzintensität ( $F$ ) proportional dieser absorbierten Lichtmenge  $J_0 - J$  ist. Also

$$F = (J_0 - J) \times \text{constans}, \quad (10)$$

eine Annahme, die für konzentriertere Lösungen bestimmt nicht zutrifft, jedoch in Annäherung um so besser gilt, je geringer die Konzentration wird.

Wenn die Fluoreszenzintensitäten zweier Lösungen auf Gleichheit eingestellt werden, so wäre nach Gleichung (9) unter Beibehaltung der obigen Bezeichnungweise im idealen Grenzfall in Übereinstimmung mit Gleichung (6):

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2.$$

Für die graphische Darstellung der Annäherung an diesen Grenzfall, d. h. an die gerade Linie gilt nun das oben Gesagte.

Zum Verständnis sei hier vorweggenommen, daß die experimentelle Untersuchung die starke Annäherung an das Gesetz mit sinkenden Konzentrationen bestätigt hat. Vollständige Übereinstimmung wurde bei den bisher colorimetrisch ausgeführten Fluoreszenzmessungen jedoch nicht erreicht, wohl aber lassen sich analytisch brauchbare Eichkurven festlegen.

Die entsprechende, später beschriebene Methode ist als „fluoro-colorimetrisch“ bezeichnet.

Noch einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Beobachtungen nicht, wie bei der colorimetrischen Methode in Richtung des einfallenden Lichtes erfolgt, sondern wie bei der nephelometrischen Methode senkrecht dazu. Da es sich bei uns aber nicht um eine eigentliche Nephelometrie, sondern nur um eine apparative Übereinstimmung handelt, möge diese Methode im folgenden „fluoro-tyndallometrisch“ genannt werden, weil sie der Beobachtung des Tyndallichtes gleichkommt. Um hier zu einfachen Verhältnissen zu gelangen, ist die Annahme nötig, daß die in Richtung des einfallenden Lichtes durchstrahlte Schicht innerhalb des Beobachtungsfeldes durchleuchtet wird, und nicht infolge zu hoher Konzentration und folglich auch Absorption mehr oder weniger die sog. „Oberflächenfluoreszenz“ auftritt. In senkrechter Richtung, d. h. in der Beobachtungsrichtung genügt die Annahme einer reinen Summierung der von dünnen Einzelschichten ausgestrahlten Lichtintensitäten. Für den Fall einer genauen Übereinstimmung mit dem BEERSchen Gesetz muß zudem angenommen werden, daß bei gleich hohen Schichten die Fluoreszenzintensität der Konzentration streng proportional ist. Die theoretische Möglichkeit hierfür wird zweckmäßiger etwas später im Zusammenhang mit der „fluoro-photometrischen“ Methode besprochen.

Die genannten Voraussetzungen sind in geeigneten Konzentrationsbereichen tatsächlich so weit erfüllt, daß die „fluoro-tyndallometrische“ Methode eine noch deutlichere Annäherung an die einfache Colorimeterformel (Gleichung 6) ergibt als die fluoro-colorimetrische Methode. Sie ist für eine größere Anzahl fluoreszierender Stoffe geeignet und läßt sich manchmal über ziemlich große Konzentrationsbereiche hinweg durchführen. Bei einzelnen Substanzen und geringen Konzentrationen wurde sogar praktische Übereinstimmung mit (Gleichung 6) erzielt, so daß in den betreffenden Bereichen die Konzentration aus den Meßresultaten berechnet werden kann und die Benutzung einer Eichkurve sich erübrigt.

Etwas komplizierter werden die Betrachtungen wieder für den Fall, daß die Fluorometrie auf die Photometrie im eigentlichen Sinne, d. h. die Messung des Verhältnisses zweier Lichtintensitäten zurückgeführt wird. Wir nennen diese Methode „fluoro-photometrisch“. Auch hier ergaben die Messungen bei sinkenden Konzentrationen eine zweifelsfreie Annäherung an ein ganz einfaches Proportionalgesetz, nach dem die Fluoreszenzintensität  $F$  proportional der Konzentration ist. Dabei wird Konstanz des Primärlichtes und konstante Gleichheit der beiden wirksamen Schichtdicken (in Cüvetten) angenommen.

In dem besagten Grenzfall wäre also:  $F = c \times \text{constans}$ .

Zu derselben Folgerung für hinreichend verdünnte Lösungen sind auch andere Forscher gelangt<sup>1</sup>. Es ist deshalb wichtig, einmal mathematisch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, inwiefern das komplizierte Exponentialgesetz bei starken Verdünnungen einer einfachen linearen Abhängigkeit sich nähern kann.

Wir gehen von Gleichung (8) bzw. (9) aus:

$$J_0 - J = J_0(1 - 10^{-k \cdot c \cdot d}) \quad (11)$$

Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie er von PLOTNIKOW<sup>2</sup> für photochemische Reaktionen bei schwachen Lichtabsorptionen erörtert worden ist.

Eine Reihenentwicklung des Klammerausdruckes in Gleichung (11) ergibt:

$$J_0 - J = J_0 \left[ 2,3 \cdot k \cdot c \cdot d - \frac{(2,3 \cdot k \cdot c \cdot d)^2}{2!} + \frac{(2,3 \cdot k \cdot c \cdot d)^3}{3!} - + \dots \right], \quad (12)$$

<sup>1</sup> J. EISENBRAND: Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 447.

<sup>2</sup> J. PLOTNIKOW: Kurzer Leitfaden der Photochemie, S. 170. Leipzig 1928.

wobei 2,3 (genauer 2,302585) die Bedeutung des „natürlichen Logarithmus“ von 10 hat ( $\ln 10$ ).

Insofern das Quadrat des Ausdruckes  $(2,3 \cdot k \cdot c \cdot d)$  wegen genügender Kleinheit der Größen  $k$  und  $c$  bereits vernachlässigt werden kann, folgt tatsächlich aus Gleichung (12):

$$J_0 - J = 2,3 J_0 \cdot k \cdot c \cdot d, \quad (13)$$

d. h. nach Gleichung (10):  $F = c \cdot d \cdot \text{constans}$ .

Photometrisch wird nun das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten zweier Lösungen verschiedener Konzentrationen bestimmt. Also

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{c_1 \cdot d_1}{c_2 \cdot d_2} \quad (14)$$

und wenn nach Voraussetzung  $d_1 = d_2$  ist,

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{c_1}{c_2}. \quad (15)$$

Demnach sind für den in Betracht gezogenen Idealfall die Fluoreszenzintensitäten den Konzentrationen proportional. Bei dem von uns benutzten Zeißschen Stufenphotometer sind aber bei gleichem Gesichtsfeld die Trommelleinstellungen ( $Tr$ ) umgekehrt proportional den entsprechenden Lichtintensitäten.

Folglich ist: 
$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{Tr_2}{Tr_1} = \frac{c_1}{c_2}, \quad (16)$$

d. h. 
$$c_1 \cdot Tr_1 = c_2 \cdot Tr_2 \quad (16a)$$

oder 
$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{Tr_2}{Tr_1}. \quad (16b)$$

Somit hat man wieder eine formelle Übereinstimmung mit der einfachen Colorimetergleichung erzielt, so daß in der graphischen Darstellung und methodischen Auswertung genau so vorgegangen werden kann, wie früher beschrieben. Der zu untersuchenden Lösung wird immer eine konstante Trommelstellung zuerteilt und die Trommelstellung der Vergleichslösung solange verändert, bis Gleichheit im Gesichtsfelde beobachtet wird.

Im voraus ist jedoch hier zu sagen, daß, so deutlich auch wieder eine Annäherung an den idealen Grenzfall aus den Versuchsserien hervorgeht, trotzdem eine vollständige Übereinstimmung nicht erzielt wurde. Die analytische Auswertung mußte immer mittels Eichkurven erfolgen.

## B. Apparat.

### 1. Colorimeter und Nephelometer.

Es empfiehlt sich, die Untersuchungen in einem absolut verdunkelten Arbeitsraum vorzunehmen. Als Lichtquelle dient eine Hanauer Analysenquarzlampe mit einem großen Schwarzglasfenster von  $12 \times 23$  cm in der Rückwand. Man kann dadurch auf größere Entfernungen hin viel größere Flächen bestrahlen und leichter Beleuchtungsfelder mit möglichst gleichmäßiger Lichtverteilung benutzen.

Für die colorimetrischen Bestimmungen wird das Duboscq-Colorimeter von HELIGE mit einem Ablenkungsaufsatz benutzt, der den Einblick in das Okular unter einem bequemen Neigungswinkel ( $30^\circ$  gegen die Horizontale) gestattet. Das Licht der Quarzlampe geht von einem Spiegel mit ultraviolett-durchlässiger Glasschicht durch die zu untersuchenden Flüssigkeitssäulen der Zylindergefäße, durch die Tauchstäbe und durch die optische Apparat. Die am Okular angebrachte feine Lochblende hat sich für die colorimetrische Methode

als besonders vorteilhaft erwiesen; denn bei geeigneter Spiegelstellung kann der Durchgang des Primärlichtes so gestaltet werden, daß es gerade von der Blende abgehalten wird und nicht ins Auge gelangt (s. Abb. 7). Der Durchgang des Primärlichtes bis zum Auge muß aber deswegen vermieden werden, weil das Schwarzglasfilter auch einen Teil des sichtbaren blauen und roten Lichtes durchläßt. Farbfilter, die sonst zur Beseitigung solchen „falschen Lichtes“ vorteilhaft Verwendung finden, können nicht angewandt werden, weil die Lichtintensitäten für die Beobachtung zu stark abgeschwächt werden. Hier sei schon bemerkt, daß die fluoro-colorimetrische Methode auf Grund der damit gemachten Erfahrungen nicht empfohlen werden soll, wenigstens nicht mit der einfachen beschriebenen Apparatur. Denn sie ist hinsichtlich optischer Einstellung und

Konstanz ziemlich schwierig. Aber der Beweis ihrer Möglichkeit ist theoretisch interessant und bei Präzisierung der Beleuchtungsoptik kann vielleicht auch ihre praktische Anwendbarkeit erweitert werden.

Die fluoro-tyndallometrische Methode, die mit dem gleichen Instrument unter Benutzung des Nephelometersatzes durchgeführt wird, hat den Vorteil, daß das Licht auf eine größere Fläche einstrahlt als im Colorimeter. Daher ist die Fluoreszenzintensität im Nephelometer erheblich größer. Im Colorimeter kann man nur mit starken Verdünnungen arbeiten, weil sonst das erregende Licht nicht genügend durchdringt. Im Nephelometer dagegen ist die Einstrahlung des Primärlichtes und die Ausstrahlung des Fluoreszenzlichtes über die ganze eingestellte Flüssigkeitssäule hinweg gleichmäßig und für das Auge kommt in der zum einfallenden Licht senkrechten Beobachtungseinrichtung eine Summenwirkung zustande. Es sind nur so hohe Konzentrationen zu vermeiden, die an den Zylinderwänden eine Art „Oberflächenfluoreszenz“ bedingen

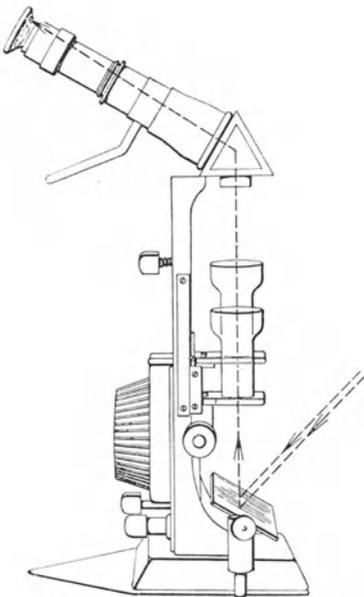


Abb. 7.

und das Erregerlicht nicht in das optische Beobachtungsfeld gelangen lassen. Diese Methode hat tatsächlich in bezug auf die Erfassung großer Konzentrationsbereiche sowie auf die Annäherung an das BEERSche Gesetz und seine teilweise Erreichung am weitesten geführt.

Um zu einer genauen und bequemen Beobachtung zu kommen, wird das Colorimeter und das Nephelometer in Lichtschutzkästen mit schwarzen Wänden so eingebaut, daß für die colorimetrische Methode das filtrierte ultraviolette Licht nur den in Abb. 7 ersichtlichen Spiegel beleuchtet, und für die nephelometrische Methode so, daß das Licht der Analysenquarzlampe horizontal auf die Flüssigkeitssäulen fallen kann. Dadurch ist die Justierung des Apparates bedeutend leichter und vor allen Dingen wird das Auge vor seitlichem Licht der Quarzlampe geschützt. Als geeigneter Abstand zwischen Schwarzglasfenster und Colorimeter bzw. Nephelometer erwiesen sich 30–40 cm. Die für das Colorimeter und Nephelometer von der Firma Hellige gelieferten Zylindergefäße sind genügend ultraviolettdurchlässig und frei von eigener Fluoreszenz, so daß auf die Verwendung von Quarzgefäßen verzichtet werden kann. Von den verschiedenen Colorimetersätzen kommt der gewöhnliche Makrosatz mit prismatischen achtseitigen Tauchstäben zur Benutzung. Die

Nephelometerzylinder bestehen aus dünnwandigem, nicht fluoreszierendem Reagensglasrohr.

Zur Justierung des Apparates werden Lösungen gleicher Konzentration verglichen, die wirksamen Schichthöhen beider Gefäße gleich hoch eingestellt und nun durch Drehung und seitliche Verschiebung des Lichtschutzkastens mit dem Apparat vor der Analysenquarzlampe die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Helligkeit gebracht. Um eine möglichst genaue Einstellung zu erreichen, wird die Gleichheit des Gesichtsfeldes bei verschiedenen, links und rechts jeweils gleichen Flüssigkeitshöhen kontrolliert. Die Einstellung ist zufriedenstellend, wenn bei einer Einstellung der rechten Schichthöhe auf 50, 25 und 10 mm diese Werte auch bei der linken Schichthöhe von gleicher Lösungskonzentration bei wiederholten Einstellungen wiedergefunden werden. Diese Einstellungen werden vor jeder neuen Versuchsreihe wiederholt. Falls an der gesamten Anordnung keinerlei Änderung eingetreten ist, erweist sich die Einstellung auch über mehrere Tage hinweg konstant. Trotzdem ist eine jedesmalige Kontrolle und Nachprüfung zu empfehlen. Alle Einstellungen werden sechsmal hintereinander vorgenommen. Als Resultat wird das Mittel der Ablesungen angesehen.

## 2. Stufenphotometer, seine Anordnung und Justierung vor der Analysenquarzlampe.

Zur Einstellung des PULFRICH-schen Stufenphotometers für die fluorometrische Methode sind die in den Zeißschen Druckschriften angegebenen Gebrauchsregeln streng zu beobachten. Das Instrument wird immer in horizontaler Stellung benutzt mit anschraubbaren Cuvettenhaltern (Abb. 8). Als Cuvetten werden verschmolzene Glascuvetten gleicher Dimensionen verwendet.

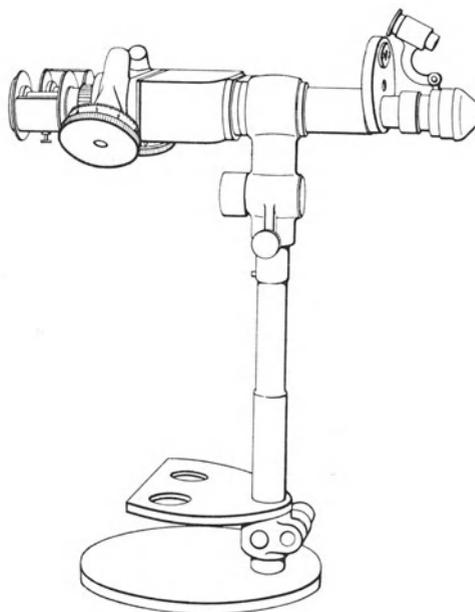


Abb. 8.

a) Beobachtung im durchfallenden Primärlicht. Die Aufstellung vor dem Rückfenster der Analysenquarzlampe erfolgt so, daß die ungefähre Brennerachse etwa 2 cm unter den optischen Achsen des Photometers liegt, so daß das Licht in schräger Richtung in die Cuvetten einfällt. Infolge dieser Anordnung kann die Hauptmenge des Primärlichtes nicht längs der optischen Horizontalachsen ins Auge gelangen. Allerdings ist das schon vorher erwähnte falsche sichtbare Licht bei der Beobachtung nicht ganz auszuschalten, wodurch in manchen Fällen die Beobachtung beeinträchtigt wird. Die Ursache liegt wahrscheinlich in unvermeidlichen mehrfachen Reflexionen des Primärlichtes an den beiden Flächen des Schwarzglasfensters und an der optischen Apparatur. Die Abblendung für den Beobachter wird hier nicht durch einen Lichtschutzkasten, sondern durch Aufstellen von schwarzen Pappen mit geeigneten Ausschnitten erreicht.

Die Einstellung und Gleichstellung erfolgt im Prinzip wie beim Colorimeter mit gleichen Trommelstellungen links und rechts und gleichen Objekten. Zur

ersten Einstellung wird als Vergleichsobjekt ein Paar aus derselben Platte geschnittener Urangläser benutzt. Nach Austausch der Gläser links und rechts mit der gleichen fluorescierenden Lösung bleibt die Einstellung immer gleich; es genügt daher die Einstellung mit den Urangläsern.

b) Beobachtung im auffallenden Primärlicht. Wegen der oben geschilderten Störungen, die bei der Beobachtung im durchfallenden Licht infolge „falschen sichtbaren Lichtes“ auftreten, lassen sich bei der soeben beschriebenen Anordnung des Stufenphotometers bei einigen Substanzen (z. B. Fluorescein, Natriumsalicylat, Chlorophyll und Hämatoporphyrin) die Messungen nicht mit der erwünschten Sicherheit durchführen. Deshalb wird außerdem eine Anordnung für die Beobachtung im auffallenden Licht getroffen, die kurz beschrieben sei: Es wird das untere Fenster der Analysenquarzlampe benutzt

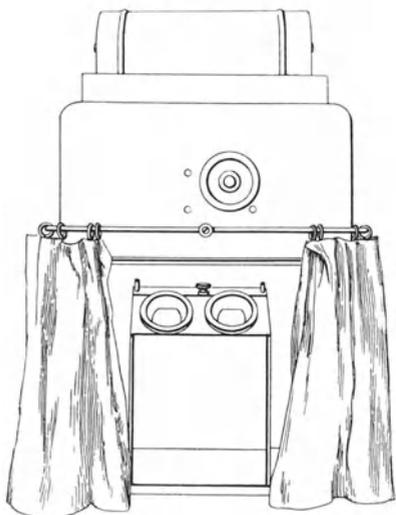


Abb. 9.

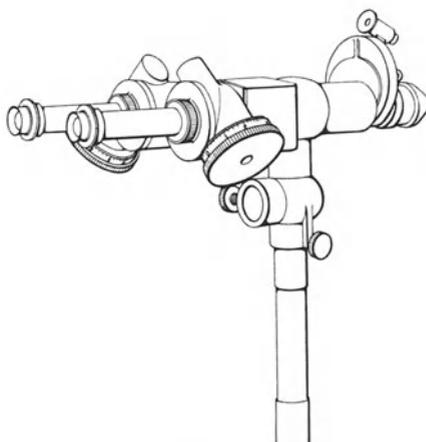


Abb. 10.

und durch dieses werden die oben beschriebenen Cuvetten bestrahlt. Die Cuvetten liegen mit einer Neigung von  $45^\circ$  in den sonst zur Aufnahme fester und halbfester Stoffe dienenden Metallhohlgefäßen auf dem dazu gehörigen Gestell. Beistehende Abb. 9 läßt die Anordnung erkennen. An das Stufenphotometer selbst sind statt der Cuvettenhalter Verlängerungsröhre von 80 mm angeschraubt, die durch Mikroskopobjektive mit einer Brennweite von 30 mm abgeschlossen sind (Abb. 10).

Die Beobachtung erfolgt, nachdem die optischen Achsen des Photometers in Höhe der Cuvettenmittelpunkte gebracht, und die Frontobjektive den Cuvetten bis auf etwa 5 cm genähert sind. Die Feineinstellung auf Gleichheit mit gleichen Objekten erfolgt wieder durch geringes seitliches Verrücken und Drehen des Photometers.

### C. Anwendung der quantitativen Fluoreszenzanalyse.

#### 1. Herstellung der Standardlösungen und der Reihenlösungen mit bestimmten Konzentrationsdifferenzen.

Zur Herstellung der Standardlösungen werden bestimmte Mengen des zur Untersuchung dienenden Stoffes abgewogen und in geeigneten Lösungsmitteln, die selbst keine Fluoreszenzerscheinungen zeigen, zu bestimmten Volumen

gelöst. Diese Lösungen dienen als Standardlösungen. Von diesen Standardlösungen werden zunächst Verdünnungen im Verhältnis von 10 : 1 hergestellt, so daß man Konzentrationen von 10, 1, 0,1, 0,01, 0,001, 0,0001 g des gelösten Stoffes in 1 Liter erhält.

Zur Orientierung, in welchen Konzentrationsbereichen eine Messung möglich ist, werden je zwei Konzentrationen im Verhältnis 10 : 1 miteinander in den einzelnen Apparaten verglichen und auf gleiche Helligkeit eingestellt. Wenn die optische Gleichstellung erhebliche Unterschiede der Skaleneinstellungen in dem Sinne ergibt, daß die 1 : 10 verdünnte Lösung wesentlich schwächer fluoresciert, so können innerhalb dieser Konzentrationsbereiche Reihenuntersuchungen vorgenommen werden. Die Reihen werden in der Weise hergestellt, daß beispielsweise zwischen die Grenzkonzentrationen von 1,0 und 0,1 g in 1 Liter fünf Konzentrationen in gleichen Abständen eingeschoben werden. Also enthält eine solche Reihe z. B. die 7 Konzentrationen: 1,0, 0,85, 0,70, 0,55, 0,40, 0,25, 0,1 g in 1 Liter.

### 2. Durchführung der Versuchsreihen mit Chininsulfat.

Infolge der Erfahrungen verschiedener Autoren und auf Grund von Versuchen im Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover bestand die größte Aussicht, die drei verschiedenen Meßmethoden durchzuführen, beim Chininsulfat  $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8 H_2O$ . Es hat den Vorzug, daß es sich durch eine intensive rein blaue Fluoreszenz in schwefelsaurer Lösung auszeichnet und, daß es in den hier in Betracht kommenden Konzentrationen und Schichtdicken selbst keine sichtbaren Strahlen absorbiert, d. h. selbst farblos ist.

Die folgenden graphischen Aufzeichnungen und Tabelle zeigen die einzelnen Meßresultate beim Chininsulfat nach den verschiedenen Methoden.

Tabelle 1. Chininsulfat, fluoro-colorimetrisch gemessen (g in 1 Liter).

Links $c = 0,1$ =const. $h$	Rechts $h = 50 \text{ mm}$ =const. $c$	Links $c = 0,1$ =const. $h$	Rechts $h = 50 \text{ mm}$ =const. $c$
50,0	0,10	50,0	0,010
49,3	0,085	47,3	0,0085
46,6	0,070	38,9	0,0070
43,2	0,055	32,5	0,0055
37,9	0,040	25,5	0,0040
27,5	0,025	16,6	0,0025
11,1	0,010	6,7	0,0010

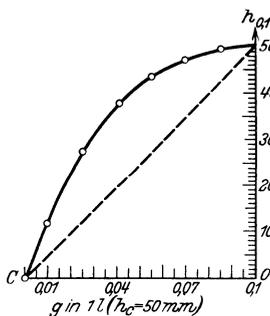


Abb. 11.

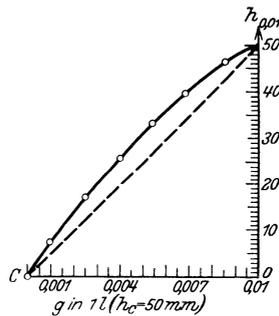


Abb. 12.

Die erste Lösung des abgewogenen Chininsulfates (Arzneibuch-Präparat) und sämtliche Verdünnungen erfolgten mit 0,1 n-Schwefelsäure.

Die Kurvenbilder sind jeweils neben die zugehörige Tabelle gesetzt. Zum Verständnis der Kurvenbilder und der Bezeichnungen möge darauf zurückverwiesen werden, was im theoretischen Teil über die Auswertungsmethode und die Annäherung an eine direkte Proportionalität zwischen Meßwerten und den variablen (bzw. gesuchten) Konzentrationen gesagt worden ist. Es sei nur kurz wiederholt: Die wirksame Schichthöhe der innerhalb einer Reihe konstant bleibenden Standardlösung (z. B.  $h_{0,1}$ ) wird verändert, um optische Gleichheit mit den verschiedenen Lösungen der Reihe zu erzielen. Für letztere wird aber immer die gleichbleibende Schichthöhe (z. B.  $h_c = 50 \text{ mm}$ ) vor der Messung an der (rechten) Skala eingestellt. Für die fluoro-colorimetrische und die fluoro-tyndallometrische Methode gilt dies in gleicher Weise. Für die fluoro-photometrische Methode tritt einfach an Stelle des Symbols  $h$  (Höhe) das Symbol  $Tr$  (Trommelstellung).

Die Bezeichnungen „links“ und „rechts“ in den Tabellen beziehen sich auf die beiden zu vergleichenden Präparate und ihre zugehörigen Meßskalen vom Beobachter aus gesehen, aber nicht auf die in allen Fällen vertauschten Gesichtsfeldhälften.

Tabelle 2. Chininsulfat, fluoro-tyndallometrisch gemessen (g in 1 Liter).

Links $c = 0,1$ = const. $h$	Rechts $h = 50 \text{ mm}$ = const. $c$	Links $c = 0,01$ = const. $h$	Rechts $h = 50 \text{ mm}$ = const. $c$	Links $c = 0,001$ = const. $h$	Rechts $h = 50 \text{ mm}$ = const. $c$
50,0	0,10	50,0	0,010	50,0	0,0010
49,8	0,085	44,5	0,0085	42,6	0,00085
49,1	0,070	37,5	0,0070	35,5	0,00070
46,2	0,055	29,8	0,0055	27,6	0,00055
40,1	0,040	22,2	0,0040	20,1	0,00040
30,2	0,025	14,0	0,0025	13,1	0,00025
15,0	0,010	6,2	0,0010	5,8	0,00010

Nach der fluoro-colorimetrischen Methode konnten beim Chininsulfat zwei Reihen in den Konzentrationsbereichen von 0,1—0,01 und 0,01—0,001 g in 1 Liter 0,1 n-Schwefelsäure gemessen werden. Während die erste Kurve im Meß- und Konzentrationsbereich

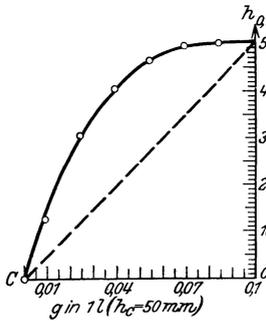


Abb. 13.

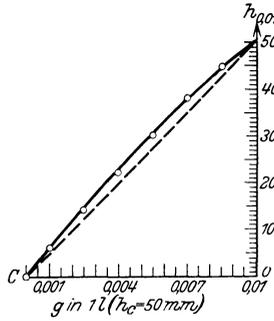


Abb. 14.

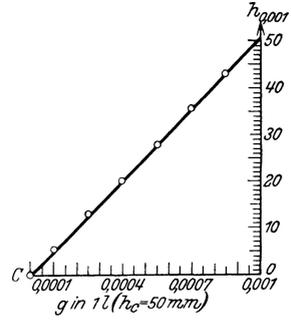


Abb. 15.

von 0,1—0,01 noch eine erhebliche Abweichung vom idealen Grenzgesetz zeigt, kann man bei der zweiten Kurve schon eine Annäherung an das Gesetz ersehen, und diese Kurve läßt sich sehr gut als Eichkurve benutzen.

Wie aus den fluoro-tyndallometrischen Meßresultaten zu ersehen ist, wurde die praktische Übereinstimmung mit dem Idealgesetz bei den Messungen im Konzentrationsbereich von 0,001—0,0001 erreicht. Eine Eichkurve erübrigt sich dann. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (7a) im theoretischen Teil. Die gesuchte Konzentration ist einfach:

$$c = h \cdot \frac{0,001}{50} = 0,00002 \cdot h \text{ g in 1 Liter,}$$

wenn  $h$  die variierte, jeweils gemessene Höhe der Standardlösung von der Konzentration 0,001 g in 1 Liter ist. Bei den Messungen im Konzentrationsbereich von 0,01—0,001 wurde eine deutliche Annäherung an das Gesetz gefunden und die zugehörige Kurve

Tabelle 3. Chininsulfat, fluoro-photometrisch gemessen im durchfallenden Licht (g in 1 Liter). In Cüvetten mit 2,47 mm Schichtdicke.

Links $c = 1,0$ = const. $Tr$	Rechts $Tr = 100 \text{ mm}$ = const. $c$	Links $c = 0,1$ = const. $Tr$	Rechts $Tr = 100 \text{ mm}$ = const. $c$
100,0	1,0	100,0	0,10
99,4	0,85	88,5	0,085
96,1	0,70	77,4	0,070
92,0	0,55	60,2	0,055
84,9	0,40	45,2	0,040
65,8	0,25	27,8	0,025
35,0	0,10	11,1	0,010

konnte sehr gut als Eichkurve benutzt werden. Dagegen sind die Konzentrationen 0,1—0,01 zur Auswertung wieder ungeeignet.

Auch bei der fluoro-photometrischen Methode wurde eine Annäherung an das Gesetz, wie das zweite Kurvenbild zeigt, erreicht. Die Kurve ist als Eichkurve geeignet, während die erste Kurve sich für analytische Auswertungen nicht eignen dürfte.

Zur Kritik und Prüfung der drei angewandten Meßmethoden wurden dem Beobachter ihm unbekannte Lösungen von Chininsulfat gegeben mit der Aufgabe, das darin befindliche absolute Gewicht in mg Chininsulfat zu bestimmen. Die gegebenen Lösungen wurden mit 0,1 n-Schwefelsäure zunächst auf 100 ccm aufgefüllt. Durch Vergleich mit den bekannten Hauptstandardlösungen und weiteren Verdünnungen 1:10 wurden geeignete Konzentrationsbereiche für die einzelnen Messungen gefunden. Hierauf wurde die Vergleichsmessung mit der jeweils höheren Grenzstandardlösung des betreffenden Bereiches vorgenommen und das Resultat immer als Mittel von sechs aufeinanderfolgenden Ablesungen festgelegt. Tabelle 4 enthält die gefundenen und in der letzten Rubrik rechts die gegebenen Zahlen. Die Übereinstimmung ist durchweg sehr gut.

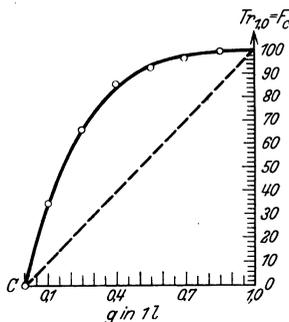


Abb. 16.

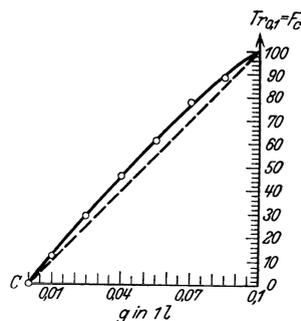


Abb. 17.

Tabelle 4. Chininsulfat, fluometrisch gefunden.

Analyse Nr.	Aufgefüllt auf 100 ccm in 0,1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Bereich g/l	Photometrisch im Bereich von 0,1—0,01 g/l nach Eichkurve		Colorimetrisch im Bereich von 0,01—0,001 g/l nach Eichkurve		Tyndallometrisch im Bereich von 0,01—0,001 g/l nach Eichkurve		Tyndallometrisch im Bereich von 0,001—0,0001 g berechnet		Gegeben mg
		Prozent $Tr=Fc$	gefunden mg	h mm	gefunden mg	h mm	gefunden mg	h mm	gefunden mg	
I	0,01—0,001	—	—	27,9	0,47	26,2	0,47	23,5	0,47	0,468
II	0,1—0,01	42,3	3,7	23,5	3,8	20,9	3,8	18,8	3,76	3,68
III	0,001—0,0001	—	—	—	—	—	—	38,8	0,0776	0,078
IV	0,1—0,1	21,7	1,9	12,1	1,7	11,1	1,8	9,5	1,9	1,89
V	0,01—0,001	—	—	15,2	0,23	13,5	0,23	11,7	0,234	0,235
VI	0,01—0,001	—	—	41,9	0,75	39,1	0,74	37,5	0,750	0,750

### 3. Versuche mit anderen fluoreszierenden Stoffen<sup>1</sup>.

a) Bei Fluorescein waren nur Messungen nach der fluoro-tyndallometrischen Meßmethode möglich. Bei der colorimetrischen Methode waren die Lösungen verschiedener Konzentrationsbereiche zu lichtschwach, während beim Stufenphotometer immer Farbverschiedenheiten auftraten. Der Versuch, mit Farbfiltern diese Farbverschiedenheiten zu beheben, scheiterte, weil dann die Objekte zu lichtschwach waren.

b) Bei Natriumsalicylat war nur die Messung einer Reihe nach der fluoro-tyndallometrischen Methode möglich. Die Kurve weicht erheblich von der geraden Linie ab und dürfte sich höchstens in ihrem unteren Teil als Eichkurve eignen. Geringere Konzentrationen erwiesen sich als zu lichtschwach.

c) Beim Chlorophyll wurde nach fluoro-tyndallometrischen Methode in dem Bereich von 0,1—0,01 g in 1 Liter (bezogen auf das Handelspräparat Bürgi) eine leidlich brauchbare Eichkurve gefunden. Der nächste Bereich von 0,01 bis 0,001 g in 1 Liter ergab gute Übereinstimmung mit der geraden Linie.

d) Bei Hämatoporphyrin erwies sich ebenfalls die fluoro-tyndallometrische Methode in dem Bereich von 0,01—0,001 g/l (bezogen auf das Handelspräparat) durchführbar. Die Messung höherer Konzentration scheitern an der „Oberflächenfluoreszenz“, die Messung niedriger Konzentration an Lichtschwachheit.

<sup>1</sup> Einzelheiten finden sich in der Dissertation von J. ENNEKING: Tierärztliche Hochschule Hannover 1930.

## D. Ergebnisse der quantitativen Fluoreszenzanalyse.

Unsere Untersuchungen über die quantitative Fluoreszenzanalyse haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Fluorometrische Messungen von Lösungen fluoreszierender Stoffe können grundsätzlich, sowohl nach der colorimetrischen, wie auch nach der nephelometrischen (tyndallometrischen) Methode und schließlich rein photometrisch ausgeführt werden.

2. Die colorimetrische und die tyndallometrische Methode führen mit abnehmender Konzentration der Lösungen zu einer mehr oder weniger vollkommenen Annäherung an die einfache Colorimeterformel, wonach die Schichthöhen den Konzentrationen umgekehrt proportional sind (BEERSches Gesetz).

3. Bei der photometrischen Methode kommt das Grenzesetz für sehr kleine Konzentrationen dadurch zum Ausdruck, daß bei gleicher Schichtdicke die Fluoreszenzintensitäten den Konzentrationen direkt proportional werden. Da im Zeißschen Stufenphotometer die Zahlenangaben der Trommelskalen diesen Fluoreszenzintensitäten umgekehrt proportional sind, läßt sich die photometrische Methode in der zahlenmäßigen Darstellung der Versuchsreihen und ihrer graphischen Wiedergabe formell mit der colorimetrischen und nephelometrischen (tyndallometrischen) Methode in Übereinstimmung bringen.

4. Um die Darstellung möglichst bequem und übersichtlich zu gestalten und den idealen Grenzfall statt durch eine Hyperbel durch eine gerade Linie wiedergeben zu können, wurde durchweg folgendermaßen verfahren: Die in einer Versuchsreihe veränderte (bzw. unbekannte) Konzentration wurde immer rechts auf dieselbe Meßzahl eingestellt (Colorimeter und Nephelometer 50 mm, Stufenphotometer 100%). Die konstante Vergleichslösung von einer bekannten höheren Grenzkonzentration wurde nunmehr in ihrer Einstellung bis zur Erreichung gleicher Gesichtsfelder reduziert. Dadurch wurde für den idealen Grenzfall direkte Proportionalität zwischen der jeweiligen veränderten (bzw. gesuchten) Konzentration und der zugehörigen Einstellung der bekannten Vergleichslösung erreicht.

5. Die Annäherung an das ideale Grenzesetz mit sinkender Konzentration konnte bei allen untersuchten Lösungen deutlich zum Ausdruck gebracht werden. Innerhalb geeigneter Konzentrationsbereiche konnten Eichkurven festgelegt werden, deren Brauchbarkeit zu analytischen Auswertungen an mehreren Beispielen gezeigt wurde. Nur die fluoro-tyndallometrische Methode führte bei einigen Präparaten und in geeigneten Konzentrationsbereichen zu einer genügenden Übereinstimmung mit dem idealen Grenzfall, d. h. zu einer direkten Proportionalität zwischen der erhaltenen Meßzahl und der Konzentration. Es gilt dies für Chininsulfat in 0,1 n-Schwefelsäure für den Meßbereich von 0,001 bis 0,0001 g/l Fluorescein in 0,1 n-Ammoniak für die Meßbereiche von 0,01 bis 0,001 und 0,001—0,0001 g/l, Chlorophyll im Alkoholauszug für den Meßbereich von 0,01—0,001 g/l gezogen auf das Ausgangsmaterial.

6. Nach den vorliegenden Erfahrungen dürfte es sich besonders lohnen, die fluoro-tyndallometrische Methodik weiter auszubauen, denn diese hat mit der hier vorläufig benutzten Apparatur am weitesten geführt. Es darf als durchaus wahrscheinlich angenommen werden, daß mit einer Verbesserung der Lichtquelle und des Beleuchtungsapparates, der Filtrierung der ultravioletten Strahlen und schließlich der nephelometrischen Messung selbst die Methode in bezug auf die Sicherheit und Erfassung weiterer fluoreszierender Stoffe und Konzentrationsbereiche noch vervollkommenet werden kann.

# Mikroskopie.

Von

Professor **DR. C. GRIEBEL**-Berlin<sup>1</sup>.

Mit 87 Abbildungen.

## I. Das Mikroskop und seine Anwendung.

### A. Theorie und optische Einrichtung des Mikroskopes<sup>2</sup>.

Das Mikroskop ist eine Einrichtung, um dem unbewaffneten Auge unsichtbare Gegenstände durch Vergrößerung mittels optischer Linsen sichtbar zu machen. Die einfachste Form des Mikroskopes ist die aus einer Glaslinse oder einem Linsensystem bestehende Lupe. Das eigentliche zusammengesetzte Mikroskop besitzt dagegen zwei Linsensysteme. Man unterscheidet am Mikroskop den optischen Teil, der die Vergrößerung bewirkt und den mechanischen, der die richtige Einstellung und Ausnutzung des optischen Teiles ermöglicht. Beide sind für die Leistungsfähigkeit des Mikroskopes von gleicher Bedeutung.

#### 1. Eigenschaften optischer Linsen, Strahlengang und Bilderzeugung durch Linsen.

Eine optische Linse besteht aus durchsichtigem Stoffe, meist Glas, seltener Fluorit oder Quarz, und ist entweder von einer flachen und einer gekrümmten oder zwei gekrümmten Flächen begrenzt. Man unterscheidet danach und nach der Art der Krümmung bikonvexe, plankonvexe, konkav-konvexe und bikonkave, plankonkave, konvex-konkave Linsen.

Die Gerade zwischen den geometrischen Mittelpunkten der Begrenzungsflächen einer Linse heißt die Achse der Linse. Linsen mit gemeinsamer Achse werden zentriert genannt. Bei bikonvexen und bikonkaven Linsen mit Begrenzungsflächen gleicher Krümmung heißt der Mittelpunkt des in die Linse fallenden Teiles der Achse der optische Mittelpunkt. Der zur Achse senkrechte Durchmesser der Linse heißt ihre Öffnung.

Die konvexen Linsen sammeln die Lichtstrahlen und vergrößern, die konkaven zerstreuen sie und verkleinern. Bei den Kombinationen beider hängt es von dem Grade der Krümmungen ab, welche Eigenschaft überwiegt.

Ein aus der Luft senkrecht auf eine Glasfläche treffender Lichtstrahl geht ohne Ablenkung von seiner Richtung (ungebrochen) weiter. Jeder schräg auftreffende Strahl wird von der im Eintrittspunkt auf der Fläche Senkrechten (dem Einfallslot) abgelenkt, beim Eintritt in ein dichteres Medium (mit größerem Brechungsexponenten) dem Einfallslot zugebrochen,

<sup>1</sup> Bearbeitet unter Benutzung des von Prof. Dr. A. SPIECKERMANN bearbeiteten gleichnamigen Abschnittes in J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl. Bd. 3, I, S. 148—209.

<sup>2</sup> Eine eingehende Darstellung vom Standpunkt des Mathematikers findet sich in CZAPSKI-EPPENSTEIN: Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, 3. Aufl. Leipzig 1924.

beim Eintritt in ein dünneres Medium (mit geringerem Brechungsindex) vom Einfallslot weggebrochen.

Bei den Linsen mit beiderseitiger gleicher Krümmung werden nur die durch den optischen Mittelpunkt gehenden Strahlen nicht gebrochen, bei den anderen

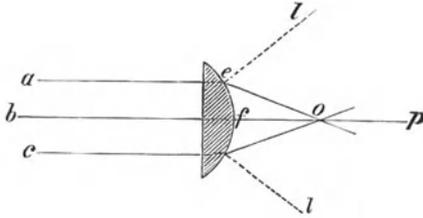


Abb. 1. Strahlengang in einer plankonvexen Linse. Der Achsenstrahl  $bp$  wird nicht gebrochen, die parallel auffallenden Strahlen  $a$  und  $c$  werden vom Einfallslot ( $el$ ) hinweggebrochen und schneiden sich im Punkt  $o$  (Brennpunkt).

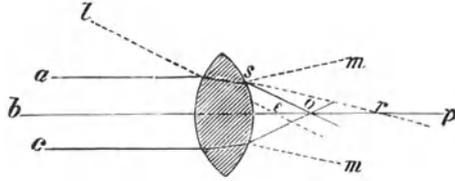


Abb. 2. Strahlengang in einer bikonvexen Linse. Die parallel auffallenden Strahlen  $a$  und  $c$  werden an der ersten Fläche dem Einfallslot ( $l$ ) zugebrochen, an der zweiten vom Einfallslot hinweggebrochen und schneiden sich mit dem ungebrochenen Achsenstrahl  $bp$  in  $o$  (Brennpunkt).

Linsen nur der in die Achse fallende Strahl. Alle anderen werden von ihrer Richtung abgelenkt, und zwar um so mehr, je weiter sie vom Mittelpunkt entfernt sind. Für die Brechung der Lichtstrahlen durch Linsen gilt das

Gesetz:  $\frac{1}{B} + \frac{1}{D} = (n - 1) \frac{1}{r} + \frac{1}{r^1}$ ,  
 worin  $D$  den Abstand des leuchtenden Punktes von der Linse,  $B$  den des Bildpunktes,  $n$  den Brechungsindex des Linsenstoffes gegen Luft,  $r$  und  $r^1$  die Radien der Begrenzungsflächen bedeuten.

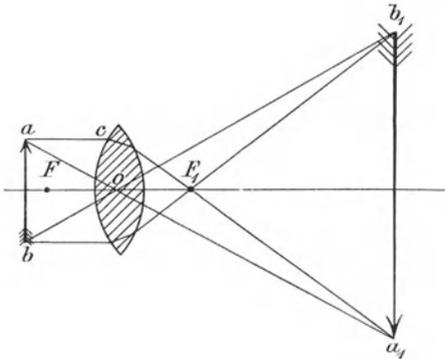


Abb. 3. Bilderzeugung durch konvexe Linse bei wenig außerhalb der Brennweite liegendem Gegenstand — reelles Bild.  
 $ab$  Gegenstand,  $a_1b_1$  Bild,  $FF_1$  Brennpunkte.

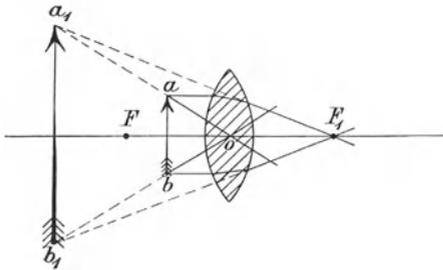


Abb. 4. Bilderzeugung durch konvexe Linse bei innerhalb der Brennweite liegendem Gegenstand — virtuelles Bild.  
 $ab$  Gegenstand,  $a_1b_1$  Bild,  $FF_1$  Brennpunkte.

Der Bildpunkt parallel auf die Linse treffender Strahlen, für die also  $D = \infty$ ,  $\frac{1}{D} = 0$  ist, wird Brennpunkt (Fokus), seine Entfernung von der Linse Brennweite ( $f$ ) der Linse genannt. Letztere wird in Millimetern ausgedrückt. Die Brennpunkte der Sammellinsen sind reelle, d. h. parallel auftreffende Strahlen vereinigen sich auf der anderen Seite der Linse wirklich in einem auf einem Schirm auffangbaren Bildpunkt, die der Zerstreuungslinsen virtuelle, d. h. die Strahlen verlassen die Linse so, als kämen sie von einem auf der der Lichtquelle zugewendeten Seite der Linse liegenden Punkt her. Den Strahlengang durch plankonvexe und bikonvexe Linsen veranschaulichen die Abb. 1 u. 2.

Da jedem Punkt eines vor einer Sammellinse befindlichen Gegenstandes ein Bildpunkt auf der anderen Seite

der Linse entspricht, so entsteht ein Bild, dessen Lage man leicht konstruieren kann. Die Lage des Bildes ergibt sich aus der obigen Gleichung für die Brechung der Lichtstrahlen durch Linsen, die in entsprechend vereinfachter

Form  $\frac{1}{B} + \frac{1}{D} = \frac{1}{f}$  lautet. Von den verschiedenen Möglichkeiten kommen für die mikroskopischen Apparate im wesentlichen nur zwei in Betracht, nämlich: 1. daß der Gegenstand von der Linse etwas weiter entfernt liegt als der Brennpunkt, 2. daß der Gegenstand zwischen Linse und Brennpunkt liegt. Im ersteren Falle entwerfen Sammellinsen ein vergrößertes, umgekehrtes reelles, im zweiten ein vergrößertes, aufrechtes virtuelles Bild. Zerstreuungslinsen liefern bei allen Lagen des Gegenstandes ein aufrechtes, verkleinertes virtuelles Bild. Man vergleiche die Abb. 3, 4 und 5. Diese Gesetze gelten in dieser Form nur für unendlich dünne Linsen. Bei den optischen Linsen treten gewisse, durch die Linsendicke bewirkte Verschiebungen ein.

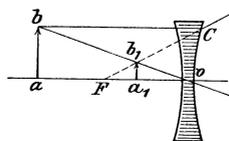


Abb. 5. Bilderzeugung durch konkave Linse — virtuelles Bild. *ab* Gegenstand, *a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>* Bild, *F* Brennpunkt.

Bei den Lupen mit einer Linse oder einem Linsensystem liegen die Verhältnisse, wie sie soeben für die Entstehung eines virtuellen Bildes beschrieben wurden. Das Mikroskop besteht aus zwei Linsensystemen, die man sich als zwei Linsen mit gemeinsamer optischer Achse vorstellen kann. Das dem Objekt zugekehrte System heißt Objektiv, das dem Auge zugekehrte Okular. Das Objektiv entwirft vom betrachteten Gegenstand ein umgekehrtes, vergrößertes (reelles) Bild, das innerhalb der Brennweite des Okulars liegt. Letzteres erzeugt wie eine Lupe von diesem Bilde ein virtuelles, wieder vergrößertes Bild, das vom Auge betrachtet wird (Abb. 6). Die Größe der durch Linsen entworfenen Bilder verhält sich zu der des Gegenstandes wie die Bildweite zur Gegenstandsweite. Letztere Größen ergeben sich aus der Gleichung  $\frac{1}{B} + \frac{1}{D} = \frac{1}{f}$ . Die Vergrößerung ist also für das Objektiv  $\frac{B}{D}$ , für das Okular  $\frac{B^1}{D^1}$ ; die Gesamtvergrößerung (*V*) berechnet sich daraus als  $\frac{B \cdot B^1}{D \cdot D^1}$ .

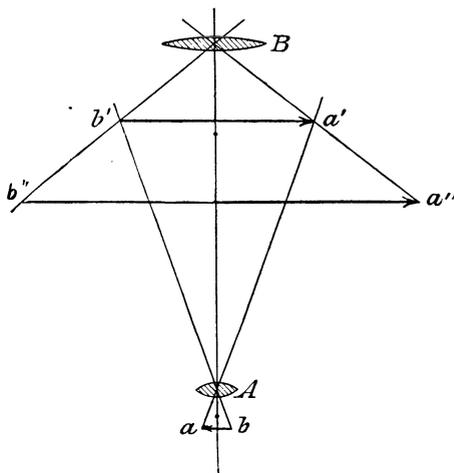


Abb. 6. Strahlengang und Bilderzeugung im zusammengesetzten Mikroskop. *a'b'* reelles, durch das Objektiv erzeugtes Bild, *a''b''* virtuelles, durch das Okular erzeugtes Bild.

## 2. Abweichungen des Strahlenganges in Linsen und Linsensystemen.

### Achromatische und aplanatische Systeme.

Die Strahlen verschiedener Wellenlänge, aus denen sich das weiße Licht zusammensetzt, werden von einfachen Linsen verschieden stark gebrochen und zwar um so mehr, je kleiner ihre Wellenlänge ist. Deshalb erzeugen die einzelnen Strahlenarten farbige Bilder in verschiedenen Bildebenen, und das Gesamtbild erscheint von farbigen Säumen umgeben (Abb. 7).

Man nennt diese Erscheinung die chromatische Aberration.

Die chromatische Aberration läßt sich durch Kombination von Konvex- und Konkavlinen aus Stoffen mit verschieden starker Dispersion und verschiedenen Brechungsindizes zum Teil beheben, ohne daß die Brechung der Konvexlinsen erheblich beeinträchtigt wird. Man stellt solche Kombinationen von Konvexlinsen aus Crown- und Konkavlinen aus Flintglas

her. Sie heißen achromatische Linsen. Da die Dispersion in diesen beiden Glassorten nicht für alle Wellenlängen gleich ist, so läßt sich durch die achromatischen Linsen eine vollständige Vereinigung der Strahlen nicht für alle, sondern

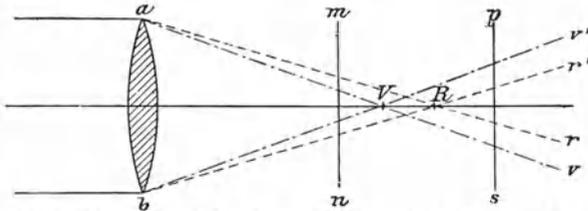


Abb. 7. Die chromatische Aberration.  $r$  rote,  $v$  violette Strahlen,  $R$  Brennpunkt der roten,  $V$  Brennpunkt der violetten Strahlen. Bei  $mn$  hat das Bild auf einem Schirm einen roten, bei  $ps$  einen violetten Saum.

nur für zwei verschiedene Farben erzielen. Die noch verbleibenden Farbenreste heißen das sekundäre Spektrum.

Die oben entwickelten Gesetze für die Brechung der Lichtstrahlen durch Linsen gelten streng genommen nur für die zentralen Strahlen und für Linsen mit geringer Wöl-

bung. Bei stärker gewölbten Linsen ist jedoch die Brennweite der Randstrahlen kleiner als die der zentralen Strahlen. Es entsteht also kein scharfer Brennpunkt, sondern eine Brennlinie. In der Abb. 8 ist der Schnittpunkt für die Zentralstrahlen  $A$ , für die Randstrahlen  $B$ . Man erhält daher auf einem Schirm in  $A$  außer dem hellen Punkt einen dunkleren Kreis mit dem Radius  $AC$ ,

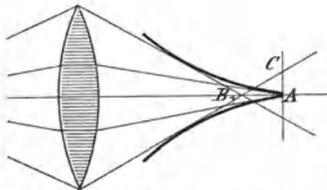


Abb. 8. Sphärische Aberration. Die zentralen Strahlen schneiden sich in  $A$ , die Randstrahlen in  $B$ .  $AB$  sphärische Längen-,  $AC$  sphärische Seitenaberrung.

also ein verwaschenes Bild. Diese Abweichung heißt, da sie mit der Wölbung der Linse zunimmt, sphärische Aberration, und zwar nennt man  $AB$  die sphärische Längen-,  $AC$  die sphärische Seitenaberrung. Die sphärische Aberration läßt sich vermindern durch Ablendung der Randstrahlen, die aber natürlich mit einem erheblichen Lichtverluste verbunden und daher bei stärkeren Vergrößerungen ausgeschlossen ist. Außerdem läßt sich die sphärische Aberration dadurch größtenteils beseitigen, daß man die Krümmungen der beiden konvexen

Linienflächen in einem solchen Verhältnis herstellt, daß die sphärische Abweichung nur noch ein Minimum beträgt. Linsen, die dieses Minimum der Aberration besitzen, heißen Linsen bester Form. Aus Glas mit dem Brechungsindex 1,5 erhält man z. B. die Linse bester Form für parallele Strahlen bei einem Verhältnis der Krümmungsradien von 1:6.

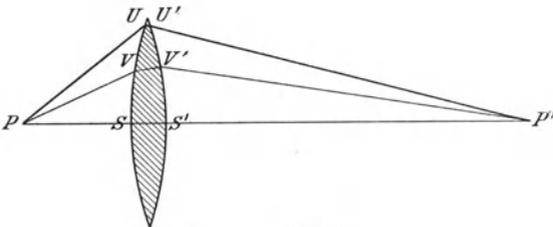


Abb. 9.

Für parallel auffallende Strahlen ist die Aberration geringer, wenn die gewölbtere Seite der Linse dem Gegenstand zugekehrt ist, für divergent auffallende im entgegengesetzten Falle. Da ferner die Aberration um so geringer wird, je größer das Brechungsvermögen ist,

so kann auch durch Kombination verschieden stark brechender Glassorten eine Korrektur erfolgen.

Ein scharfes, unverzerrtes, ähnliches Bild eines seitlich beschränkten Objektes gibt ein chromatisch und sphärisch korrigiertes optisches System aber erst dann, wenn die sog. Sinusbedingung in den Achsenbündeln erfüllt ist. Diese erfordert ein konstantes Verhältnis der Sinus der von dem Gegenstands-

und dem Bildpunkt mit der Achse gebildeten Winkel (Abb. 9), also  $\sin SPU$ :  $\sin S'P'U' = \sin SPV$ :  $\sin S'P'V'$ . Systeme, die diese Bedingung erfüllen, heißen aplanatische.

### 3. Objektive.

a) **Allgemeines.** Außer den unter 1 und 2 gegebenen theoretischen Grundlagen über den Strahlengang und die Bilderzeugung ist für das Verständnis der Mikroskopobjektive und ihre Anwendung in der Praxis noch folgendes von Bedeutung: Nicht das Vergrößerungsvermögen ist die wichtigste Eigenschaft eines Objektivs, sondern sein Auflösungs- und Zeichnungsvermögen.

Das Vergrößerungsvermögen spielt allerdings insofern eine Rolle, als bestimmte Einzelheiten erst bei einer gewissen Vergrößerung sichtbar werden. Ein Maß für das Vergrößerungsvermögen ist die Brennweite, und zwar vergrößert ein System um so stärker, je kleiner die Brennweite ist.

Unter dem Auflösungsvermögen versteht man die Fähigkeit des Objektivs feine Strukturen in ihre Elemente zerlegt wiederzugeben. Das Auflösungsvermögen eines Objektes hängt ab von seiner numerischen Apertur, mit der es zu- und abnimmt. Die numerische Apertur — ein von **ABBE** eingeführter Begriff — ist das Produkt aus dem Brechungsindex des zwischen dem Präparat und der Frontlinse des Objektivs befindlichen Mediums und dem Sinus des halben Öffnungswinkels des Systems. Unter dem Öffnungswinkel versteht man den Winkel zwischen den vom Brennpunkt ausgehenden, den äußersten Linsenrand treffenden Strahlen.

Zeichnungsvermögen nennt man die Fähigkeit eines Objektivs ein scharfes, von Farbsäumen freies Bild zu liefern. Sie ist abhängig von dem Grad der bei der Herstellung erreichten Korrektur der sphärischen und chromatischen Aberration.

In der Praxis unterscheidet man zunächst zwischen Trockensystemen und den unten noch näher zu behandelnden Immersionssystemen, bei denen die Frontlinse in eine Flüssigkeit eingetaucht wird. Von beiden Systemarten gibt es wieder 2 Haupttypen, nämlich Achromate und Apochromate. Ein Bindeglied zwischen beiden bilden die sog. Fluoritsysteme, die auch als Halbapochromate bezeichnet werden. Diese Typen unterscheiden sich hauptsächlich durch den mehr oder minder hohen Grad der erreichten Farbkorrektur.

Der Bau der Trockensysteme ist aus Abb. 10 (schwaches Trockensystem) und Abb. 11 (starkes Trockensystem) ersichtlich.

b) **Achromate.** Bei den Achromaten sind durch die Korrektur zwei Spektralfarben auf die gleiche Brennweite gebracht. Hierdurch werden die Systeme aber nicht vollständig farbenfrei, sondern sie zeigen noch das sog. sekundäre Spektrum, das sich aber nur bei schiefer Beleuchtung durch einen gelblichen oder grünlichen Schimmer äußert, während die scharf eingestellten Objekte bei zentraler Beleuchtung nur einen grauweißen Saum zeigen, eine Erscheinung, die man besonders bei starken Vergrößerungen an sehr kleinen Objekten, wie z. B. Bakterien, deutlich wahrnimmt.

Die Achromate sind für die meisten praktischen und wissenschaftlichen Arbeiten im Laboratorium ohne weiteres ausreichend.

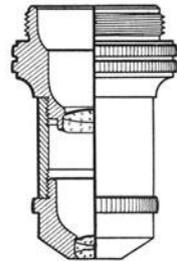


Abb. 10. Schwaches Trockensystem.

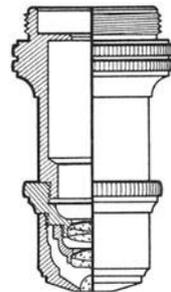


Abb. 11. Starkes Trockensystem.

c) **Fluoritsysteme** sind wie die Achromate gebaut, jedoch sind zum Teil Fluoritlinsen verwendet, wodurch das sekundäre Spektrum stark reduziert wird. Die Fluoritsysteme sind, da sie die teuren Fluoritlinsen nur in einer Mindestmenge enthalten, wesentlich billiger als die Apochromate; sie können trotzdem die letzteren in den meisten Fällen ersetzen. Den Achromaten sind die Fluoritsysteme, besonders bei Dunkel-feldbeobachtungen, überlegen.

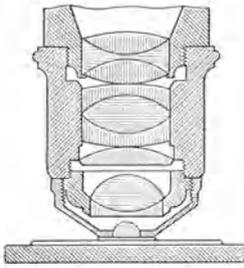


Abb. 12.  
Apochromatsystem  
von 2 mm Brennweite und  
1,40 numerischer Apertur.  
(Nach CZAPSKI.)

d) **Apochromate.** Der Firma Carl Zeiß in Jena ist es zuerst (1886) gelungen, durch Verwendung besonderer Glassorten in Verbindung mit Fluoritlinsen Objektiv herzustellen, die 3 Farben des Spektrums in einem Punkt vereinigen — hierdurch wird das sekundäre Spektrum fast restlos beseitigt — und die sphärische Aberration für zwei verschiedene Farben des Spektrums korrigieren. Diese Objektivie heißen Apochromate (Abb. 12). Die Apochromate leiden nur noch an einem gewissen Farbenfehler für die außeraxialen Teile des Sehfeldes, der chromatischen Differenz der Vergrößerung. Die Bilder der verschiedenen Wellenlängen werden

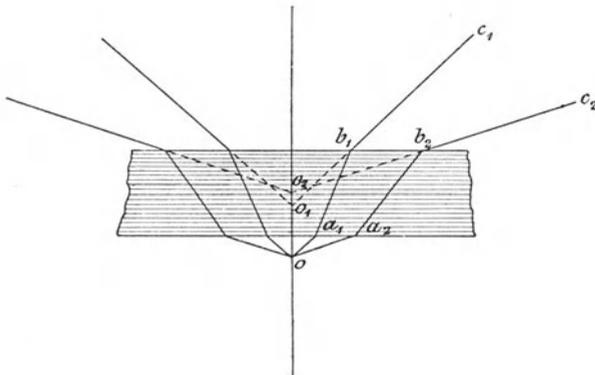


Abb. 13. Strahlengang vom Gegenstand durch das Deckglas. Die von  $o$  ausgehenden Strahlen werden sowohl an der Unterseite wie an der Oberseite des Deckglases so gebrochen, als kämen sie nicht von einem, sondern von mehreren Punkten  $o_1$ ,  $o_2$  usw. Das Bild von  $o$  wird also eine Linie.

verschieden groß, und zwar die der blauen Strahlen größer, als die der roten. Bei Verwendung eines gewöhnlichen Okulares erscheinen daher dunkle Objekte am Rande des Sehfeldes innen blau, außen rot. Um diesen Fehler aufzuheben, hat die Firma Carl Zeiß Okulare konstruiert, die denselben Fehler im entgegengesetzten Sinne haben, also für Rot stärker, für Blau schwächer vergrößern. Durch sie wird der Fehler fast aufgehoben. Sie heißen daher Kompensationsokulare. Diese können auch in Verbindung mit achromatischen Trockensystemen benutzt werden. Die Firma Ernst Leitz bringt neuerdings an Stelle der Kompensationsokulare sog. periplanatische Okulare in den Handel, die zugleich die Wölbung des Bildfeldes wesentlich vermindern.

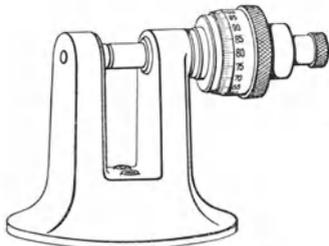


Abb. 14. Deckglastaster.

Sowohl bei apochromatischen wie bei achromatischen Trockensystemen von hoher numerischer Apertur (über 0,65) tritt der Einfluß des zur Bedeckung des Objektes benutzten Deckgläschens auf die Güte des Bildes deutlich zutage. Ein zu dünnes Deckglas bewirkt nämlich sphärische Unterkorrektur, ein zu dickes sphärische Überkorrektur, weil die gewöhnlichen Trockensysteme für eine Deckglasdicke von 0,16—0,17 mm korrigiert sind. Der Einfluß des Deckglases auf den Strahlengang ist in Abb. 13 dargestellt. Soll daher

eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit starker Trockensysteme (auch bei Wasserimmersionen) vermieden werden, so muß man zuvor die Dicke seiner Deckgläser selbst bestimmen und die geeigneten auswählen, was mittels sog. Deckglastaster (Abb. 14) leicht möglich ist.

Um stärkere Systeme auch für andere Deckglasdicken brauchbar zu machen, werden von den großen optischen Firmen auch Objektive mit Korrektionsfassung hergestellt. Bei ihnen läßt sich der Abstand der Linsen regulieren, so daß durch Drehung an einem mit Teilung versehenen Ring direkt die Einstellung für eine bestimmte Deckglasdicke möglich ist.

e) Immersionssysteme. Auf die Größe der Aberration, die ein Strahlenbündel beim Austritt aus dem Deckglas und beim Eintritt in die Frontlinse erfährt, ist die Brechung in der Luftzwischen-schicht von großem Einfluß. AMICI hat daher durch Einschaltung

einer Zwischenschicht mit geringerem Brechungsindex diesen Einfluß vermindert. Solche Systeme heißen Immersionssysteme. Abgesehen von der Verminderung der Aberration und der damit einhergehenden Unabhängigkeit von der Dicke des Deckglases, sind diese Systeme auch lichtstärker als „Trockensysteme“, da, wie Abb. 15 zeigt, bei ihnen Strahlenbündel von größerem Öffnungswinkel zur Abbildung verwendet werden können. Ferner ist die numerische Apertur der Immersionssysteme größer als die der Trockensysteme. Bei letzteren ist sie theoretisch für einen Öffnungswinkel von  $180^\circ$  auf 1, praktisch auf 0,95 beschränkt. Die Immersionsflüssigkeit mit einem höheren Exponenten als 1 gestattet auch Erzielung einer höheren Apertur.

Nach den Feststellungen ABBES ist die numerische Apertur für alle wesentlichen Leistungen eines Systems maßgebend. Daraus folgt ohne weiteres die Überlegenheit der Immersionssysteme über die Trockensysteme.

Die Vorzüge der Immersionssysteme treten am stärksten zutage, wenn Deckglas, Immersionsflüssigkeit und Frontlinse den gleichen Brechungsindex aufweisen. Dies wird erreicht durch die Benutzung von eingedicktem Zedernöl ( $n = 1,515$ ) als Immersionsflüssigkeit. Solche Systeme bezeichnet man als homogene Immersionen.

Eine weitere Verbesserung hat die homogene Immersion durch die Einführung der sog. Duplexfront erfahren. Bei dieser ist über der halbkugeligen Frontlinse noch eine plankonvexe oder konkav-konvexe einfache Linse angebracht. Den Aufbau zweier Immersionssysteme von 2 mm Brennweite und einer numerischen Apertur von 1,30 zeigen die Abb. 16 und 17). Die Apertur moderner Immersionssysteme beträgt bei Wasser als Immersionsflüssigkeit bis 1,25, bei homogener Immersion 1,3—1,4.

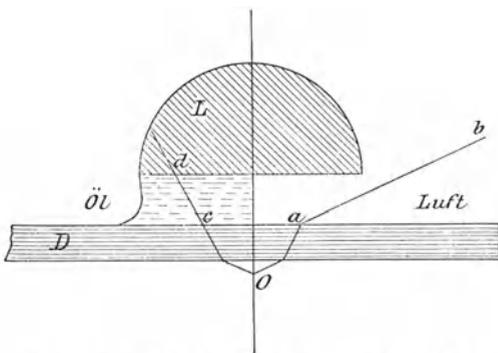


Abb. 15. Wirkung der Immersionsflüssigkeit auf den Strahlengang. O Gegenstand, D Deckglas, L Frontlinse.

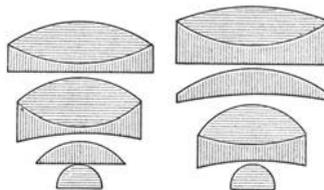


Abb. 16.

Abb. 17.

System mit homogener Immersion von 2 mm Brennweite und 1,30 numerischer Apertur mit Duplexfront. (Nach CZAPSKI.)

### 4. Okulare.

Die Okulare der Mikroskope bestehen aus zwei Linsen in der Anordnung nach HUYGHENS oder RAMSDEN. Beim HUYGHENSSchen Okular wirkt die obere Linse, die Augenlinse, als Lupe; die untere Linse, das Kollektiv, fängt die von dem Objektiv kommenden Strahlen auf, macht sie konvergenter, verkleinert das Bild und erreicht so, daß auch die Randstrahlen noch in das Gesichtsfeld fallen, dieses also vergrößert wird. In Abb. 18 würde das durch das Objektiv entworfene Bild des Gegenstandes  $PQ$  nach  $P_1Q_1$  fallen, in das Gesichtsfeld aber würden beim Fehlen des Kollektivs  $K$  nur die von

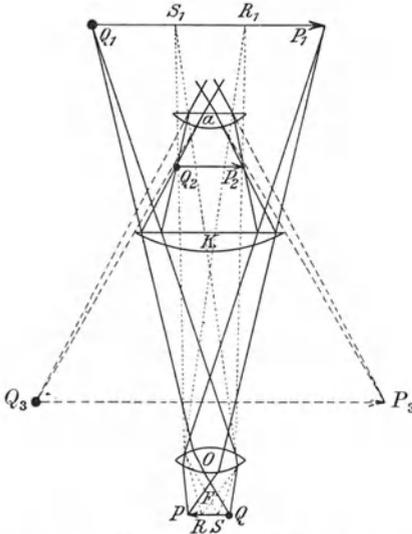


Abb. 18. Bilderzeugung durch ein HUYGHENSSches Okular.

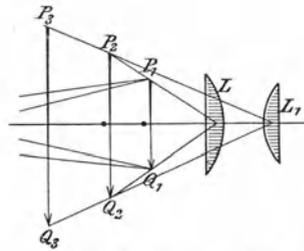


Abb. 19. Bilderzeugung durch ein RAMSDENSches Okular.

$R$  und  $S$  ausgehenden Strahlen gelangen.  $K$  entwirft nun ein reelles Bild  $Q_2P_2$  von dem durch die Lupe  $a$  das schließliche virtuelle Bild in  $P_3Q_3$  entworfen wird. In den HUYGHENSSchen Okularen ist an der Stelle, wo das reelle Bild erscheint, zur Abgrenzung des Gesichtsfeldes eine Blende angebracht. Die Anwendung zweier Linsen ermöglicht auch die Erzielung einer möglichststen Achromasie des Okulars.

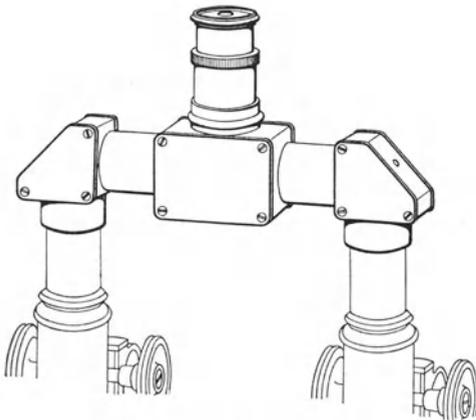


Abb. 20. Vergleichsokular.

Das RAMSDENSche Okular (Abb.19) besteht aus zwei Linsen, die beide als Lupen wirken, von denen die eine von dem durch das Objektiv entworfenen Bild  $P_1Q_1$  ein virtuelles Bild  $P_2Q_2$ , die zweite von diesem wiederum ein virtuelles Bild  $P_3Q_3$  entwirft. Das RAMSDENSche Okular wird häufig als Meßokular mit Fadenzug oder Mikrometer verwendet. Diese Meßinstrumente befinden sich im Okular am Orte des reellen Bildes. Sie liegen daher beim RAMSDEN-Okular außer-

halb der Linsen, beim HUYGHENS-Okular zwischen diesen, was in mancherlei Beziehung unzuweckmäßig ist.

Die obenerwähnten Kompensationsokulare sind zum Teil nach dem RAMSDENSchen Prinzip gebaut.

Die bei den Apochromaten ebenfalls bereits genannten periplanatischen

Okulare von Ernst Leitz sind den HUYGHENSSchen Okularen ähnlich konstruiert. Empfehlenswert sind sie besonders in der Mikrophotographie. Den gleichen Zweck, nämlich eine Ebnung des Gesichtsfeldes, verfolgen die von verschiedenen Firmen konstruierten sog. aplanatischen, orthoskopischen, periskopischen usw. Okulare.

Außer diesen Okularen stellen die optischen Werkstätten noch verschiedenartige Okulare für besondere Zwecke her. Es seien hier noch kurz erwähnt das bildaufrichtende Prismenokular, das ABBESche stereoskopische Doppelokular, in dem die stereoskopische Wirkung durch drei Prismen erzeugt wird. Für spektroskopische Untersuchungen, insbesondere zur Beobachtung der Absorptionsspektren mikroskopischer Gegenstände dient das Spektralokular nach ABBE (s. unter Mikrospektroskop). Genannt sei schließlich noch das brückenförmige Vergleichsokular (Abb. 20) zum Vergleich von zwei verschiedenen Präparaten, die in zwei Mikroskopen eingestellt sind.

Zur optischen Einrichtung des Mikroskops gehören schließlich noch die Beleuchtungsapparate. Da sie aber nicht der Bilderzeugung selbst dienen, sollen sie im folgenden Abschnitt behandelt werden.

## B. Mechanische Einrichtung des Mikroskopes.

Die Gesamtheit der mechanischen Einrichtungen des Mikroskops bezeichnet man als Stativ. An diesem unterscheidet man den Fuß, die Säule, den Tubus, den Objektisch und die Beleuchtungsvorrichtung. Bei größeren Instrumenten läßt sich der Oberteil des Mikroskops durch ein zwischen Fuß und Säule befindliches Scharnier horizontal umlegen. Am oberen Teil der Säule ist der Tubus mit der Einstellvorrichtung, am unteren der Objektisch mit der Beleuchtungsvorrichtung befestigt. Aus Abb. 21 sind die wesentlichen Teile eines modernen Mikroskops ersichtlich.

### 1. Tubus.

Der Tubus ist in seinem Innern geschwärzt und besitzt gewöhnlich einen Auszug mit Millimeterteilung zur Herstellung der für die höchstmögliche Leistung der Objektive nötigen Tubuslänge. In seine obere Öffnung werden die Okulare eingeschoben. Das untere Ende trägt entweder ein Gewinde zum Einschrauben der Objektive oder Vorrichtungen, um mehrere Objektive beim Arbeiten bequem auswechseln zu können. Solche Vorrichtungen sind Revolver, Schlitten, Objektivzangen. Bei Benutzung dieser Apparate ist ihre Höhe zu berücksichtigen und die Tubuslänge entsprechend zu regeln.

Die Revolver bestehen aus zwei Metallplatten, von denen die eine um die gemeinsame Achse drehbar ist und mehrere Ausschnitte mit Gewinden für Objektive besitzt. Die andere Platte ist durch Anschrauben mit dem Tubus fest verbunden. Durch Drehen können die verschiedenen Objektive vor die Tubusöffnung gebracht werden, während die unbenutzten durch die obere Platte verschlossen sind. Die Objektive sind mit ihren Fassungen so abgeglichen, daß beim Wechseln derselben mit dem Revolver nur eine Regelung mit der Mikrometerschraube nötig wird.

Die Schlittenobjektivwechsler (Abb. 22) bestehen aus einem Tubusschlitten und einem Objektivschlitten, die ineinander passen.

Die Objektivzangen, die manche Firmen herstellen, gestatten ebenfalls ein sehr schnelles Wechseln der Objektive.

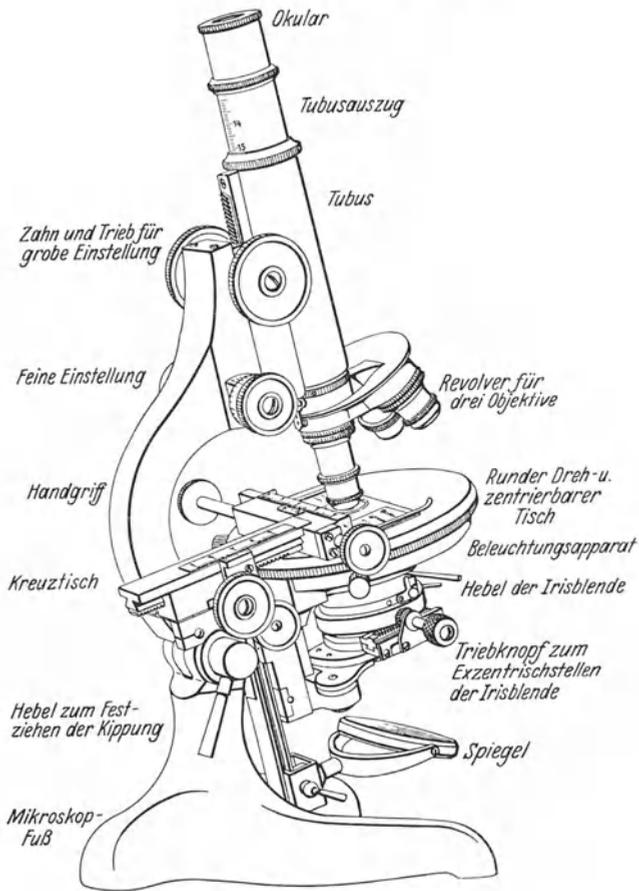


Abb. 21.

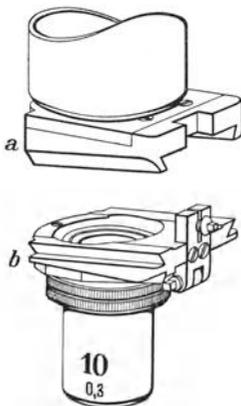


Abb. 22. Schlittenobjektivwechsler.

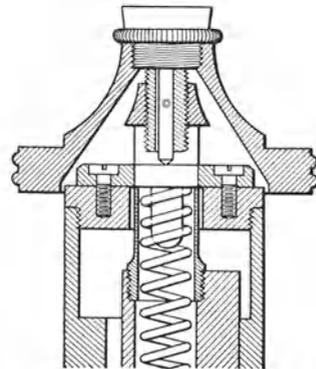
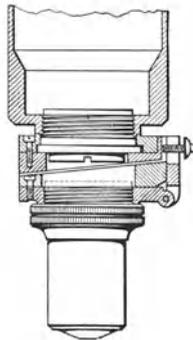


Abb. 23. Prismatische Mikrometerschraube.

## 2. Einstellvorrichtung.

Alle besseren Instrumente haben Vorrichtungen für grobe und feine Einstellung. Die grobe Einstellung erfolgt durch ein Triebwerk aus einer Zahnstange

mit schief geschnittenen Zähnen am Tubus und einer in der Säule befindlichen Triebwalze mit ebensolchen Zähnen, die durch zwei seitliche Knöpfe bequem gedreht werden kann. Die feinere Einstellung, die sog. Mikrometerschraubeneinstellung, weil sie auch zur Dickenmessung dünner Objekte dient, wird in sehr verschiedener Weise bewirkt. Bei der älteren Form (Abb. 23) erfolgt die feine Einstellung durch das Gegeneinanderwirken einer fein geschnittenen

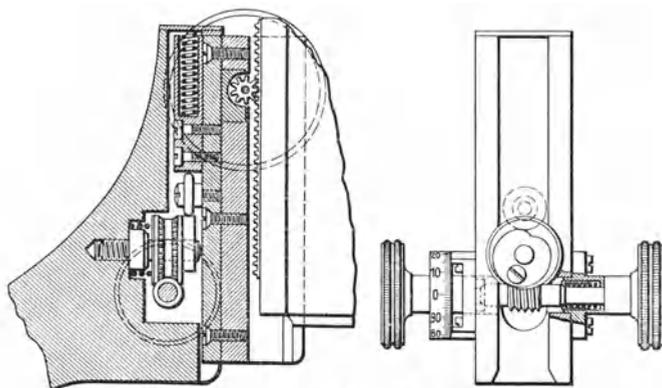


Abb. 24. Herz-mikrometerschraube von Leitz.

Schraube und einer Spiralfeder. Letztere befindet sich im Innern eines Prismas. Der über dem Prisma befindliche Kopf der Mikrometerschraube ist gewöhnlich mit einer Teilung versehen, die eine Messung der Hebung und Senkung des Tubus gestattet.

Von den neueren Konstruktionen sei die an den Zeiß-Mikroskopen befindliche Zahnradfeinbewegung nach MEYER, sowie die von Leitz hergestellte Herz-mikrometerschraube (Abb. 24) und Kugelmikrometerschraube genannt. Gemeinsam ist diesen Konstruktionen unter anderem, daß sie fast unmittelbar hinter dem groben Trieb innerhalb der Säule so angebracht sind, daß der Tubusträger ohne Schädigung der Mikrometerschraube als Handgriff benutzt werden kann. Von den beiden Triebknöpfen der Feinbewegung ist der eine mit einer Trommelteilung versehen, die die Verschiebung des Tubus abzulesen gestattet. Bei den Zeiß-Instrumenten entspricht ein Teilstrich 0,002 mm.

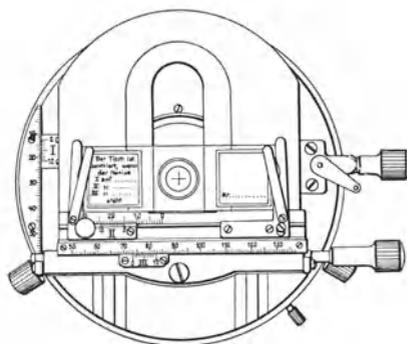


Abb. 25. Großer Kreuztisch.

### 3. Objektisch.

Der Objektisch ist entweder viereckig oder rund und soll so geräumig sein, daß auch größere Präparate und Kulturschalen auf ihm Platz haben. Die Tischöffnung kann durch eine Blende verkleinert werden.

Größere Stative besitzen gewöhnlich einen drehbaren und zentrierbaren Objektisch, der eine schiefe Beleuchtung des Objektes von allen Seiten ermöglicht.

Kreuztische dienen dazu, ein Objekt mittels zweier Schrauben in der Ebene des Tisches in zwei aufeinander senkrechten Richtungen zu bewegen. Sie sind entweder fest an den Instrumenten angebracht oder können nach

Belieben aufgesetzt werden. Bei dem großen Kreuztisch von Zeiß (Abb. 25) beträgt die Bewegungsbreite nach der einen Richtung 50 mm, nach der anderen 30 mm. An zwei Skalen mit Nonien können die Verschiebungen abgelesen

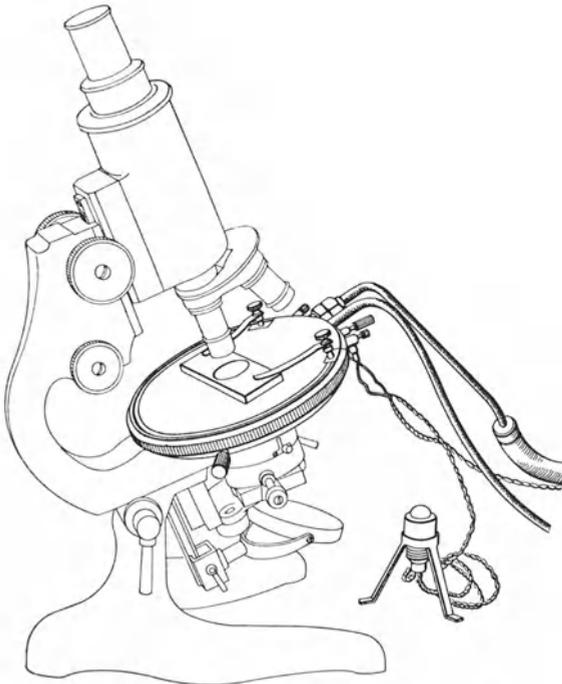


Abb. 26. Heiz- und Kühltisch nach EISENBERG.

werden. Diese Tische erleichtern das Verschieben kleiner Objekte und das Absuchen größerer Präparate. Auch kann man mit ihnen bestimmte Stellen im Präparat, falls man die Nonienangaben notiert hat, jederzeit leicht wiederfinden. Über ihre Verwendung für quantitative Bestimmung einzelner Gewebsteile in Pulvern vgl. unter II.

Um Organismen bei höheren Temperaturen mit dem Mikroskop zu beobachten, benutzt man heizbare Objektische.

Zugleich auch für die Anwendung niedriger Temperaturen eingerichtet ist der von der Firma Ernst Leitz gebaute heiz- und kühlbare Objektisch mit automatischer Thermoregulierung nach Dr. EISENBERG (Abb. 26), der auf

Temperaturen von etwa  $-20^{\circ}$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$  eingestellt werden kann. Die Heizung erfolgt auf elektrischem Wege, die Kühlung mittels Flüssigkeit oder Kohlensäure.

Heiztische zur Mikroschmelzpunktbestimmung siehe unter E 7.

#### 4. Beleuchtungseinrichtungen.

a) Für Beleuchtung mit durchfallendem Licht. Die Beleuchtung erfolgt durch einen unter dem Objektisch angebrachten, nach allen Seiten

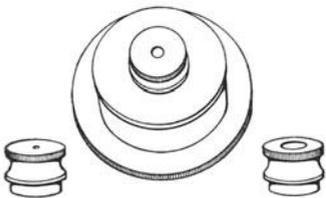


Abb. 27.  
Zylinderblende.



Abb. 28.  
Iriszylinderblende.

drehbaren Spiegel mit einer planen und einer konkaven Fläche. Die Lichtstrahlen des Randes können durch entsprechende Blenden abgeblendet werden. Man unterscheidet Scheiben-, Zylinder- und Irisblenden. Erstere sind drehbare Scheiben mit verschiedenen weiten

Öffnungen. Die Zylinderblenden (Abb. 27) sind kurze Röhren, die in eine Hülse unter dem Tisch eingeschoben und oben durch Diaphragmen mit verschiedenen weiten Öffnungen verschlossen werden. Irisblenden (Abb. 28) bestehen aus einem Ringe oder einem Zylinder, dessen Öffnung durch zahlreiche halbmondförmige nach der Mitte zu bewegliche Stahllamellen mehr oder weniger geschlossen werden kann. Sie sind an allen größeren Instrumenten angebracht.

Für weit entfernte große Lichtquellen (helle Wolken) benutzt man den Planspiegel, für kleinere Lichtquellen den Konkavspiegel.

Für stärkere Vergrößerungen reicht die Beleuchtung mit dem Spiegel nicht aus. Besonders die Immersionssysteme verlangen für ihre volle Ausnutzung besondere Beleuchtungsapparate. Der jetzt allgemein benutzte Beleuchtungsapparat ist von ABBE (Abb. 29) angegeben. Er besteht aus dem Spiegel, der Blende und dem Kondensorsystem. Dieses besteht aus zwei oder mehreren

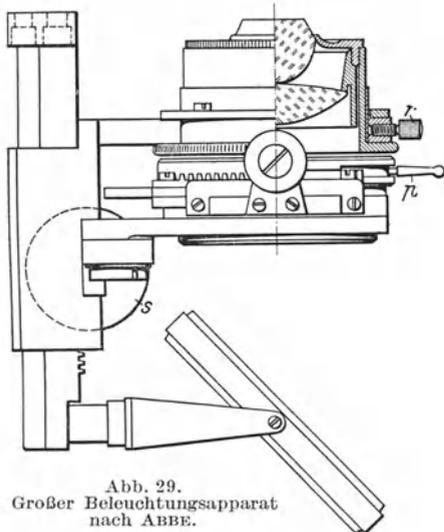


Abb. 29.  
Großer Beleuchtungsapparat  
nach ABBE.

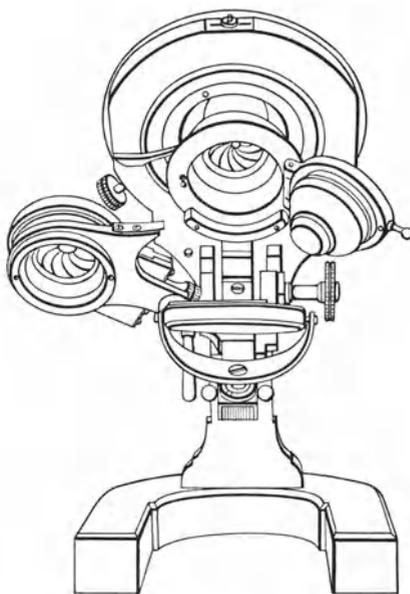


Abb. 30. Beleuchtungsapparat nach ABBE mit  
herausgeklapptem Kondensor.

Linsen und besitzt eine Brennweite von 10—15 mm und eine numerische Apertur von 1,20—1,40. Der Kondensor steckt in einer Hülse und kann leicht gegen eine andere Kombination ausgewechselt werden. Die Blende ist eine seitlich herausklappbare und durch einen Trieb für schiefe Beleuchtung verstellbare Irisblende. Der ganze Apparat kann durch Zahntrieb gehoben und gesenkt werden.

Für größere Instrumente liefern die optischen Werkstätten auch einen ausklappbaren Kondensor (Abb. 30) mit Iriszylinderblende, der es gestattet, ohne weiteres von der Beleuchtung mit dem Kondensor zu der mit dem Spiegel überzugehen. Für kleinere Instrumente werden auch noch einfachere, aber trotzdem sehr leistungsfähige Beleuchtungsapparate gebaut.

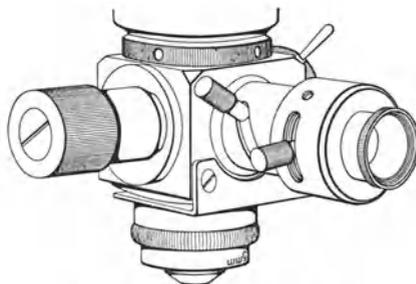


Abb. 31. Opacilluminator.

b) Beleuchtung mit auffallendem Licht. Um undurchsichtige Objekte von oben her zu beleuchten, dient bei geringem Arbeitsabstande der Vertikal- oder Opacilluminator. Gemeinsam ist diesen Apparaten, daß das durch ein seitliches Fenster im Objektiv einfallende Licht durch ein unter 45° geneigtes Glasplättchen oder durch ein Prisma total reflektiert und auf das Objekt geworfen wird.

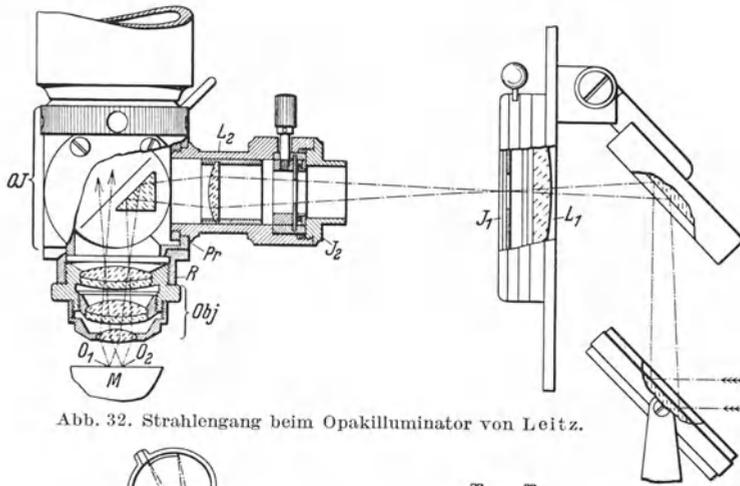


Abb. 32. Strahlengang beim Opakilluminator von Leitz.

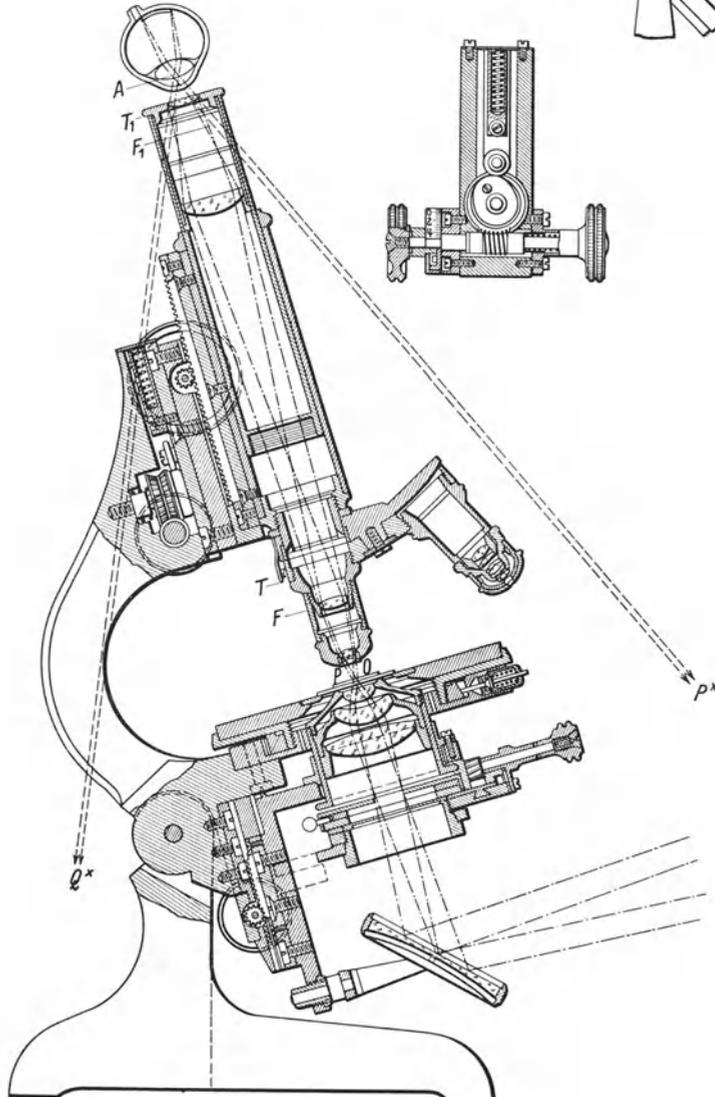


Abb. 33. Strahlengang im Mikroskop.

Bei der neuen Konstruktion von Leitz befindet sich für stärkere Systeme — hierbei finden kurz gefaßte Objektive Verwendung — das Beleuchtungsprisma in einem besonderen Zwischenstück, das zwischen Tubus und Objektiv eingeschaltet wird (Abb. 31). Der Strahlengang wird durch Abb. 32 veranschaulicht. Das Licht gelangt über 2 Spiegel durch die Blende  $J_1$  in das Ansatzrohr und durch die Linse  $L_2$  auf das reflektierende Prisma  $Pr.$ ; die von diesen reflektierten Strahlen gehen durch das Objektiv ( $Obj.$ ) und treffen auf das Objekt  $M$ .

### 5. Strahlengang im zusammengesetzten Mikroskop.

Nachdem nunmehr die optische und mechanische Einrichtung des zusammengesetzten Mikroskopes besprochen ist, sei zum Schluß noch ein Längsschnitt durch ein Mikroskop der Firma Leitz (Abb. 33) wiedergegeben, der den Strahlengang gut veranschaulicht. Der Planspiegel wirft das Licht auf den Beleuchtungsapparat, dessen Irisblende halb geschlossen ist. Die äußersten Randstrahlen, die von dem Objekt  $PQ$  noch in die Frontlinse gelangen, werden durch die hintere Linse so gebrochen, daß sie ein reelles Bild etwa in der Höhe der Augenlinse des Okulars ergeben würden. Sie werden aber vom Kollektiv so gebrochen, daß das Bild in die Blende des Okulars fällt, das nun innerhalb der Brennweite der Augenlinse liegt, so daß nunmehr das umgekehrte virtuelle, stark vergrößerte Bild  $P^xQ^x$  zustande kommt.

## C. Binokulares Mikroskop.

Stereoskopisches Sehen ist für den Mikroskopiker in manchen Fällen von erheblichem Vorteil. Es wird ermöglicht durch das binokulare Mikroskop nach

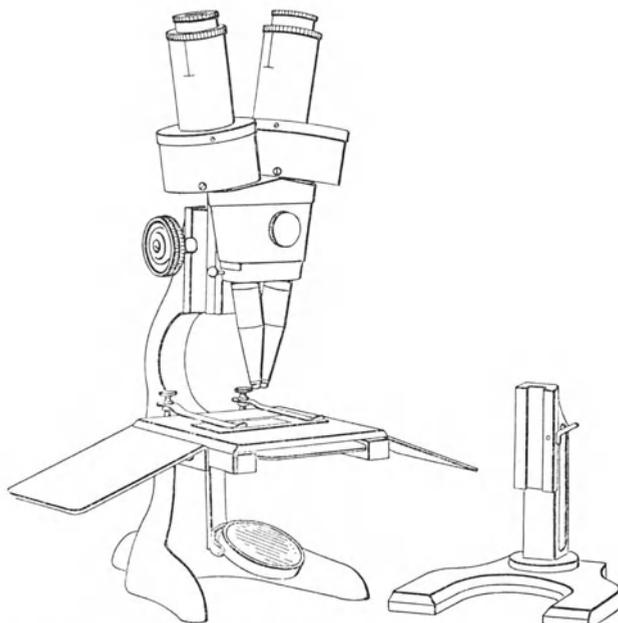


Abb. 34. Stereoskopisches Binokular-Mikroskop nach GREENOUGH.

GREENOUGH (Abb. 34), das mit zwei vollständigen, gegeneinander geneigten Mikroskoptuben mit bildaufrichtendem Prisma versehen ist und bei dem die Okulartuben auf den richtigen Augenabstand des Beobachters einstellbar sind.

Bei Anwendung der stärksten Okulare und Objektive läßt sich eine etwa 200fache Vergrößerung erzielen. Der Oberteil des Mikroskopes läßt sich abnehmen

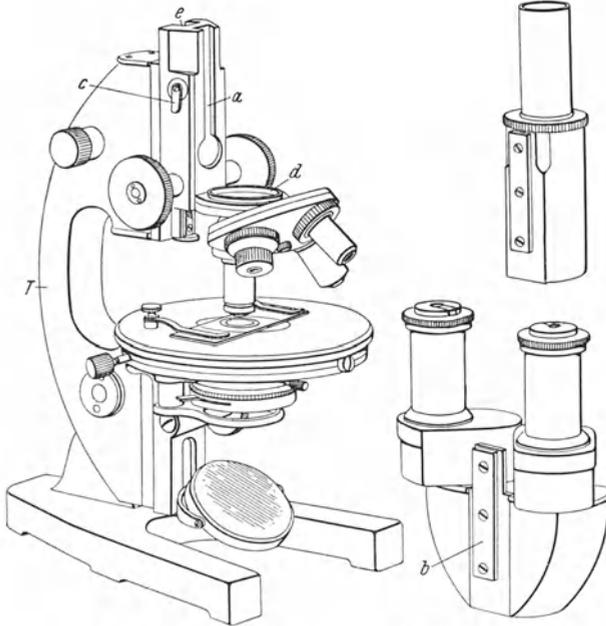


Abb. 35. Monobjektiv-binokulares Mikroskop mit abgenommenen Tuben.

und auf einen besonderen Fuß ohne Objektisch aufsetzen. Man kann auf diese Weise an größere Gegenstände aller Art, wie Kleider, Urkunden usw. leicht herankommen, was z. B. für kriminalistische Untersuchungen von größter Wichtigkeit ist. Bei dieser Verwendungsart entspricht das Instrument den binokularen Lupen (vgl. S. 483), da hierbei im auffallenden Licht gearbeitet wird. Neuerdings werden die binokularen Mikroskope auch mit parallelen Okulartuben hergestellt, weil bei dieser Anordnung die Augen des Beobachters weniger ermüden.

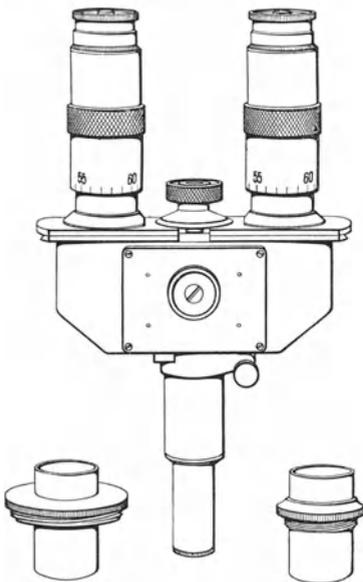


Abb. 36. Bildaufrichtender binokularer Stereo-Tubusaufsatz. (Nach LIHOTZKY.)

Die Vorteile binokularer Beobachtung mit parallelen Okularen haben weiter dazu geführt, binokulare Mikroskope unter Verwendung nur eines Objektives herzustellen (Abb. 35). Die hiermit erhaltenen Bilder zeigen selbst bei starken Vergrößerungen oft prachtvolle Plastik, obwohl hierbei stereoskopisches Sehen eigentlich nicht vorliegt. Bei derartigen Konstruktionen kann der binokulare Tubus meist auch gegen einen monokularen ausgewechselt werden.

Auch binokulare Tubusaufsätze, die an Stelle des gewöhnlichen Okulars eingesteckt werden, befinden sich im Handel (Abb. 36).

Beim binokularen monobjektiven Mikroskop können die stärksten Objektive Verwendung finden, was beim binokularen Mikroskop nach GREENOUGH wegen der Neigung der beiden Tuben gegeneinander nicht möglich ist, weil sich Objektive mit kurzer Brennweite nicht mehr in der erforderlichen Weise nebeneinander anordnen lassen.

## D. Anschaffung, Behandlung und Gebrauch des Mikroskopes.

### 1. Anschaffung und Prüfung des Mikroskopes.

Bei der Anschaffung eines Mikroskopes wende man sich nur an eine renommierte Firma und lasse sich nicht durch billige Angebote zum Ankauf minderwertiger Instrumente verleiten.

Die Leistungsfähigkeit eines Mikroskopes prüft man mit Hilfe der jedem Instrument beigegebenen Testobjekte. Dies sind meist die Flügelschuppen

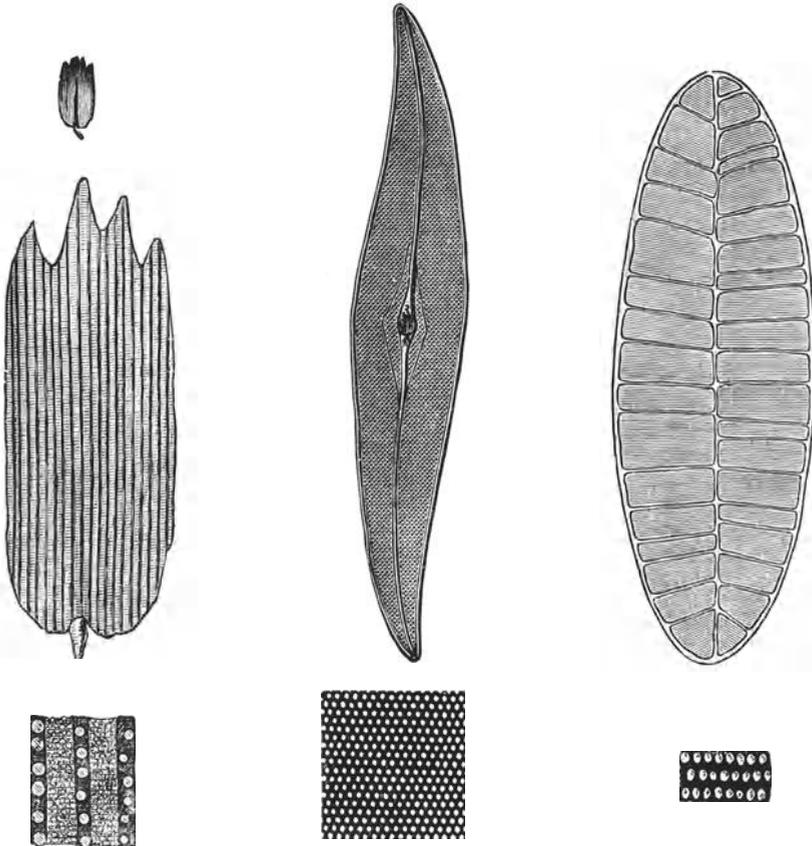


Abb. 37. Flügelschuppe von Epinephele Janira, oben 1:40, in der Mitte 1:325, unten 1:1000.

Abb. 38 Pleurosigma angulatum, oben 1:325, unten 1:1900.

Abb. 39. Surirella gemma, oben 1:350, unten 1:2200.

des Schmetterlings Epinephele Janira und die Schalen einiger Kieselalgen (Pleurosigma angulatum und Surirella gemma). Man verlangt von einem guten Instrument scharf begrenzte Bilder mit möglichst weitgehender Auflösung der feineren Strukturen. Mit Rücksicht auf diese Forderungen sollen die genannten Testobjekte folgendes zeigen: Auf den Flügelschuppen von Epinephele sollen bei 40facher Vergrößerung feine Längslinien erkennbar sein, zwischen denen bei 150facher Vergrößerung und zentraler Beleuchtung feinere Querstreifen hervortreten. Bei 800—1000facher Vergrößerung lösen sich die Längslinien in Streifen mit runden Körpern auf. Auch die Querlinien erscheinen als Streifen, zwischen denen zwei bis drei runde Körper nebeneinander liegen (Abb. 37).

*Pleurosigma angulatum* dient zur Prüfung von Vergrößerungen von 200 an aufwärts. Bei etwa 250facher Vergrößerung sieht man mit Objektiven mit einer numerischen Apertur über 0,8 auf der Schale drei Liniensysteme, von denen das eine senkrecht zur Mittellinie, die beiden andern schräg zu ihr verlaufen. Bei stärkeren Vergrößerungen erscheinen die durch die schrägen Systeme gebildeten Felder rund (Abb. 38).

*Surirella gemma* dient zur Prüfung für homogene Immersionssysteme. Auf der Schale verlaufen auf beiden Seiten der Mittellinie Querleisten aus zahlreichen feinen Linien, die durch homogene Immersionen in Reihen ovaler Flecken aufgelöst werden (Abb. 39).

## 2. Behandlung des Mikroskopes.

Mikroskope älteren Modells soll man beim Tragen stets am Fuß anfassen, nicht am Tubusträger, weil sonst die Mikrometerschraube leidet. Bei neueren Konstruktionen dient ein Teil des Tubusträgers zugleich als Handhabe.

In chemischen Laboratorien dürfen Mikroskope nicht aufbewahrt werden, da sowohl die Metallteile als auch die Optik durch Säuredämpfe und Schwefelwasserstoff leiden. Auch beim Arbeiten mit metallangreifenden Reagenzien ist größte Vorsicht geboten.

Das Mikroskop ist nach der Arbeit in den Kasten zu stellen oder durch einen Glassturz gegen Staub zu schützen. Die Getriebe werden von Zeit zu Zeit nach Entfernung etwaigen Schmutzes mit einem Tropfen Knochenöl geölt.

Das Auseinandernehmen der Mikrometereinstellvorrichtung sowie der Objektive ist möglichst zu vermeiden. Etwaige Mängel werden besser von einer optischen Werkstätte beseitigt. Nur die Okulare können zwecks Reinigung auseinander genommen werden. Die Reinigung der zugänglichen Linsen der Objektive wird mit einem Pinsel oder einem Stück reinen weichen Wildleders vorgenommen.

Die Ölimmersionssysteme müssen nach jedesmaligem Gebrauch durch Abwischen mit einem reinen Leinwandläppchen oder Fließpapier vom Öl gereinigt werden. Die letzten Ölreste entfernt man durch schnelles Nachwischen mit einem Lederläppchen, das mit einer Spur Xylol, Chloroform oder Benzin getränkt ist.

## 3. Gebrauch des Mikroskopes.

Das Mikroskop soll auf einem Tisch in der Nähe des Fensters seine Aufstellung finden. Zweckmäßig ist ein nach Norden gelegener Raum, weil ein solcher niemals direktes Sonnenlicht erhält, das zum Mikroskopieren im allgemeinen ungeeignet ist.

Vor der Einstellung eines Objektes wird der Spiegel gegen den Himmel, am besten gegen eine weiße Wolke gerichtet und solange gedreht, bis bei Verwendung eines schwachen Objektivs die größte Helligkeit erreicht ist.

In ungünstig gelegenen Räumen ist man namentlich im Winter fast immer auf künstliches Licht angewiesen. Gewisse Untersuchungen, bei denen eine immer gleichmäßige Beleuchtung erwünscht ist, werden zudem zumeist bei künstlichem Licht ausgeführt. Für diese Zwecke werden von verschiedenen Firmen besondere Mikroskopierlampen gebaut, die entweder die Verwendung von Gas oder elektrischem Licht gestatten (Abb. 40). Eine vielseitige Verwendungsmöglichkeit kommt von den neueren Konstruktionen der mit einer Glühlampe versehenen Niedervoltlampe von Leitz zu (Abb. 41), die außer für die mikroskopische Arbeit auch für Mikrophotographie und Pro-

jektion gedacht ist. Für die beiden letzten Zwecke erscheint jedoch eine Mikrobogenlampe (vgl. S. 496) mehr geeignet. Genannt sei hier noch die Punktlichtlampe von Zeiß (Abb. 42), die eine Mittelstellung zwischen Glühlampe und Bogenlampe einnimmt.

Zwecks Untersuchung wird das Präparat so gelegt, daß es sich in der Mitte der Objektischöffnung befindet. Bei der Einstellung wird der Anfänger, ehe er den ungefähren Arbeitsabstand seiner Objektive kennt, am besten so verfahren, daß er den Tubus mit der großen Schraube soweit herunter dreht, bis die Frontlinse des Objektivs fast das Deckglas berührt, und nun langsam nach oben dreht, bis im Gesichtsfelde das Bild erscheint. Erst dann ist die Mikrometerschraube zu benutzen. Beim Auswechseln der Objektive mittels der verschiedenen Wechseinrichtungen (Revolver u. a.) befindet sich ein einmal eingestelltes Präparat meist in der richtigen Entfernung und braucht nur noch mittels der Mikrometerschraube scharf eingestellt zu werden. Bei kleineren Gegenständen wird der Anfänger gut tun, zunächst stets mit der schwächsten Vergrößerung das Präparat aufzusuchen und genau zu zentrieren.

Besondere Vorsicht ist beim Arbeiten mit Ölimmersionen nötig, da deren sehr empfindliche Frontlinse beim Aufstoßen auf das Deckglas leicht aus ihrer richtigen Fassung kommt. Man bringt auf das Deckglas einen Tropfen Immersionsöl und schraubt nun, indem man von der Seite genau aufpaßt, den Tubus so tief herab, daß die Frontlinse in das Öl soeben eintaucht. Hierauf senkt man den Tubus sehr vorsichtig weiter, bis die Frontlinse fast das Deckglas berührt und dreht nunmehr mit der Mikrometerschraube, während man in das Okular sieht, langsam zurück, bis das Bild erscheint. Auf die richtige Dicke der Deckgläser (etwa 0,17 mm, jedenfalls nicht wesentlich über 0,2 mm) ist hierbei besonders zu achten.

Gefärbte Präparate sind stets in möglichst starker Beleuchtung mit senkrecht auffallenden Strahlen zu betrachten. Man öffnet daher die Blende vollständig. Nicht gefärbte Objekte, von denen durch verschiedene Brechung in den einzelnen Partien ein Struktur-bild mit Licht und Schatten erzeugt werden soll, werden dagegen mit mehr oder minder verengter Blende und je nach der Lichtquelle mit Plan- oder Konkavspiegel betrachtet. Bei der Benutzung starker Trockensysteme oder homogener Immersionen ist der ABBESche Beleuchtungsapparat nicht zu entbehren. Dieser muß so eingestellt werden, daß das Bild der Lichtquelle in das Präparat fällt. Im allgemeinen

genügt es bei guter Beleuchtung, den Beleuchtungsapparat bei Verwendung ferner Lichtquellen möglichst hoch, bei Verwendung naher tiefer zu stellen.

Die Betrachtung der Präparate geschieht gewöhnlich immer mit demselben Auge. Zweckmäßig ist es jedoch mit den Augen abzuwechseln, um eine

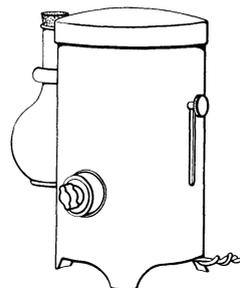


Abb. 40.  
Mikroskopierglühlampe.

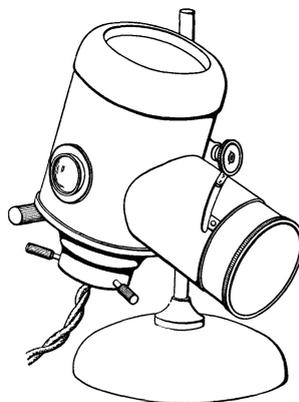


Abb. 41.  
Niedervoltlampe von Leitz.

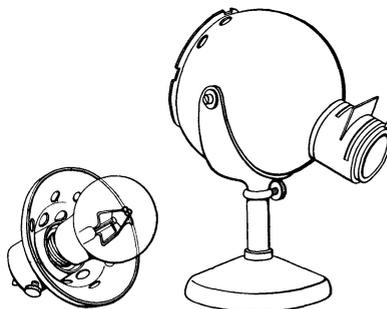


Abb. 42. Punktlichtlampe von Zeiß.

Überanstrengung zu vermeiden. Das nicht mikroskopierende Auge muß offen gehalten werden. Solange den Anfänger Nebenbilder stören, empfiehlt es sich, das unbeschäftigte Auge mit der Hand zu verdecken, nicht zuzukneifen. Da die Tiefe des Gesichtsfeldes der mikroskopischen Objektive, insbesondere der stärkeren, gering ist, so muß die Einstellung für die verschiedenen Schichten des Präparates andauernd durch die Mikrometerschraube geändert werden. Dabei führt die linke Hand das Präparat, während die rechte an der Mikrometerschraube bleibt.

Man beginne die Besichtigung stets mit dem schwächsten Objektiv und Okular und schreite, nachdem man so einen Überblick über das ganze Präparat erhalten hat, mit stärkeren Objektiven zur Untersuchung der Einzelheiten fort. Erst nachdem man hier an der Grenze angelangt ist, schaffe man sich weitere Vergrößerungen durch stärkere Okulare. Im allgemeinen wird man über die 1000fache Vergrößerung selten hinauszugehen brauchen. Nur bei Bakterienuntersuchungen geht man zuweilen bis zu 2000facher hinauf. Gewisse Schwierigkeiten hat der Anfänger oft bei der Deutung derjenigen Erscheinungen, die durch die verschiedene Brechung in Objekt und Einschlußflüssigkeit hervorgebracht werden. Man merke sich ganz allgemein, daß stärker lichtbrechende Objekte, die in einer schwächer brechenden Flüssigkeit unter dem Deckglase beobachtet werden, bei tiefer Einstellung dunkler, bei hoher Einstellung heller als das Gesichtsfeld erscheinen und daß schwächer lichtbrechende Objekte in stärker brechenden Medien sich umgekehrt verhalten.

Luftblasen, die zuweilen unabsichtlich in ein Präparat gelangen, zeigen bei mittlerer Einstellung eine dunkle, nach außen scharf abgegrenzte Randzone, die mit dem Senken des Tubus sich vergrößert. Sie entsteht dadurch, daß die aus dem Wasser in die Blase eintretenden Lichtstrahlen in den Randteilen so stark gebrochen werden, daß sie nicht mehr in das Objektiv gelangen.

## E. Nebenapparate des Mikroskopes und ihre Anwendung.

### 1. Lupen.

Obwohl die Lupen eigentlich keine Nebenapparate des Mikroskopes sind, sollen sie doch hier kurz behandelt werden.

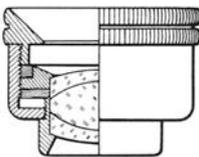


Abb. 43.  
STEINHEIL'sche Lupe.

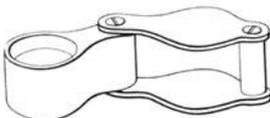


Abb. 44. Einschlaglupe.

Über die Entstehung des Lupenbildes ist bereits S. 465 das Wichtigste gesagt worden. Die Lupen erzeugen in dem Auge ein virtuelles vergrößertes Bild. Da die Größe eines Bildes für das Auge der Größe des Seh winkels, d. h. des Winkels aus den äußersten Randstrahlen, die noch in das Auge gelangen, proportional ist, so muß die Lupe so nahe wie möglich an das Auge gebracht werden. Die Vergrößerung einer Lupe ist gleich dem Quotienten aus der Sehweite (250 mm) und der Brennweite der Linse.

Für den Gebrauch im Laboratorium kommen nur solche Lupen in Betracht, die ein bis zum Rande deutliches und von Farbenfehlern freies Bild liefern. Diesen Anforderungen genügen die aus 3 verkitteten Linsen bestehenden aplanatischen Lupen nach STEINHEIL (Abb. 43), die von den optischen Firmen sowohl als Einschlaglupen (Abb. 44) wie als Stativlupen mit etwa 6—20facher Vergrößerung geliefert werden.

Stärkere Lupen werden meist auf verstellbaren Stativen montiert und heißen dann Stativlupen (Abb. 45) oder Präpariermikroskope (Abb. 46).

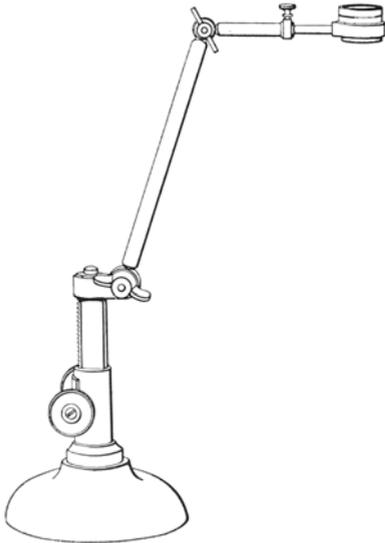


Abb. 45. Stativlupe.

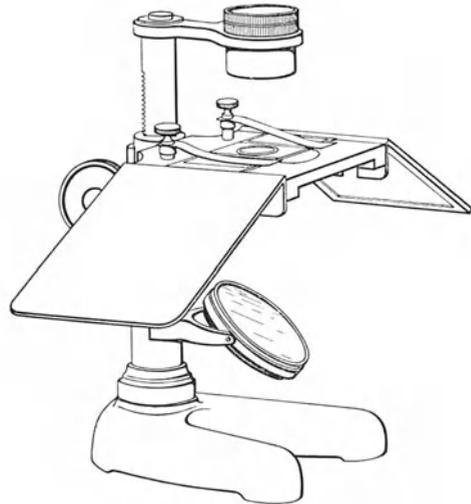


Abb. 46. Präpariermikroskop.

Letztere besitzen einen Präpariertisch mit Beleuchtungsspiegel und Armstützen. Die einfachste Ausführung eines Präpariertisches mit Lupe zeigt Abb. 47).

Binokulare Präparierlupen mit großem Arbeitsabstand und großem Sehfeld für  $3\frac{1}{2}$ —30fache Vergrößerung auf auswechselbaren Stativen — Lupenkörper und Okulare sind ebenfalls auswechselbar — zeigt Abb. 48.



Abb. 47. Präpariertisch mit Lupe.

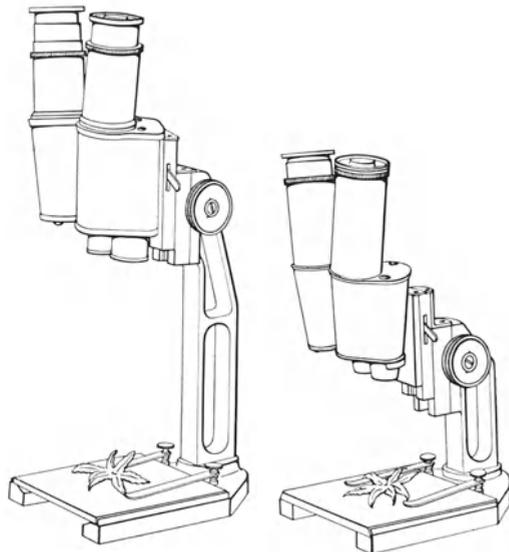


Abb. 48. Binokulare Präparierlupen.

## 2. Zeichenapparate.

Wenn es auf genaue Wiedergabe der Formen und Verhältnisse mikroskopischer Gegenstände ankommt, müssen Zeichenapparate zu Hilfe genommen

werden. Es gibt eine große Zahl solcher Apparate, die bei richtiger Benutzung sämtlich brauchbare Bilder liefern. Hier sollen nur zwei besprochen werden, die sich besonders eingebürgert haben, nämlich das Zeichenokular von Leitz und der Zeichenapparat von ABBE.

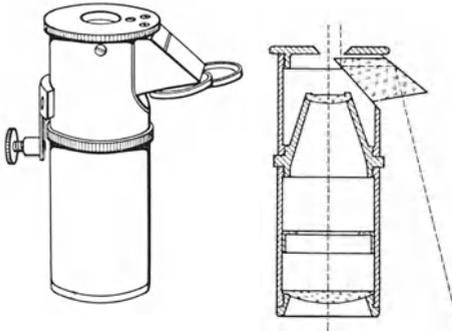


Abb. 49.

Die Zeichenapparate beruhen alle auf dem Prinzip mit Hilfe eines Prismas durch zweimalige totale Reflexion die auf der Zeichenfläche ruhende Bleistiftspitze zugleich mit dem mikroskopischen Bild sichtbar zu machen, so daß sich die Konturen des Bildes leicht nachziehen lassen.

Das Leitzsche Zeichenokular (Abb. 49) wird in zwei Konstruktionen geliefert. Die eine wird am aufrechten Tubus durch eine seitliche Schraube festgeklemmt. Die Dämpfung der Zeichenfläche geschieht durch zwei vor die untere Prismenfläche schaltbare Rauchgläser. Die Zeichenfläche muß bei diesem Okular, um Verzerrungen zu vermeiden, um  $12^\circ$  geneigt sein. Durch besondere aufklappbare Zeichentische ist dies leicht zu erreichen.

Bei der anderen noch mehr gebräuchlichen Konstruktion ist durch eine etwas abgeänderte Form des Prismas erreicht, daß das Bild bei einem um  $45^\circ$  geneigten Mikroskop ohne Verzerrung in der Horizontalen unmittelbar vor dem Beobachter in der normalen Sehweite entsteht (Abb. 50).

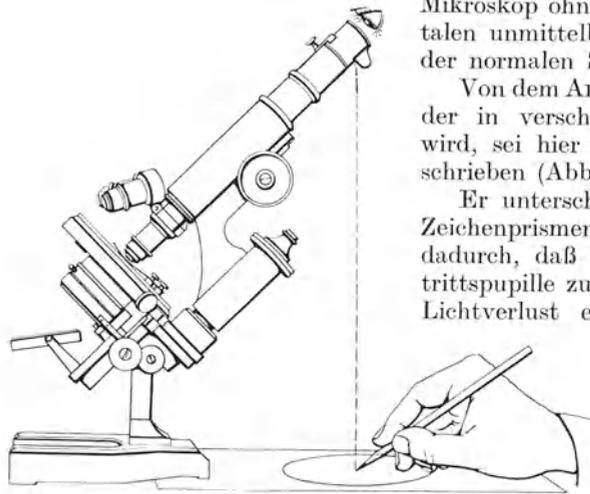


Abb. 50.

Von dem ABBESCHEN Zeichenapparat, der in verschiedenen Formen hergestellt wird, sei hier nur die vollkommenste beschrieben (Abb. 51 und 52).

Er unterscheidet sich von den anderen Zeichenprismen und -okularen wesentlich dadurch, daß die volle Öffnung der Austrittspupille zur Geltung kommt, also kein Lichtverlust eintritt, was besonders für

Bakterienzeichnungen bei starken Vergrößerungen von großer Bedeutung ist. Dies wird durch die Anbringung zweier gleichschenkliger, rechtwinkliger Prismen, die mit der Hypotenusenfläche zusammen-

gekittet sind, in der Höhe des Augenortes erreicht. Die Kittfläche des oberen Prismas trägt einen Silberbelag, in dessen Mitte ein 1 oder 2 mm (für schwächere Vergrößerungen) weiter Kreis ausgeschabt ist, durch den der Gegenstand betrachtet wird. Die Zeichenfläche wird durch einen an einem seitlichen Arm befestigten drehbaren Spiegel *A* (Abb. 51) und durch den Spiegelbelag des Prismenkörpers sichtbar gemacht. Zur Herstellung gleicher Helligkeit in Bild und Zeichenfläche dienen eine über den Prismenwürfel gestülpte drehbare Kappe *R* (Abb. 52) mit fünf verschiedenen Rauchglasscheiben und eine unter dem Würfel exzentrisch drehbare Scheibe *B* mit ebenfalls fünf Rauchglasscheiben.

Über den Gebrauch dieses Apparates sei noch folgendes bemerkt. Der Apparat wird mittels des unter dem Prismenkörper befindlichen Ringes *K* auf den Tubus geschraubt, indem man dabei das Okular herauszieht. Sodann wird die Öffnung mittels zweier Schrauben *H* und *L* zentriert.

Ob das Prisma sich in richtiger Höhe befindet, erkennt man in folgender Weise: Man blickt bei ziemlich geschlossener Blende des Beleuchtungsapparates

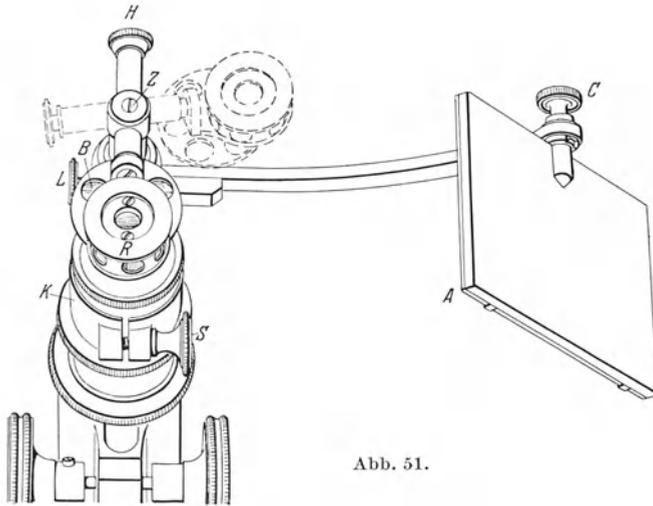


Abb. 51.

von oben in Sehweite auf das Okular. Das als helles Scheibchen über dem Okular schwebende Bild der Objektivöffnung muß mit dem Sehloch im Prisma zusammenfallen. Dies ist erreicht, wenn bei seitlicher Hin- und Herbewegung des Kopfes der helle Kreis gegenüber der Prismenöffnung keine Bewegung zeigt. Durch Einschaltung der Kappe und der Drehscheibe mit den Rauchgläsern, wenn nötig auch noch durch Arbeiten mit Blende und Spiegel, wird

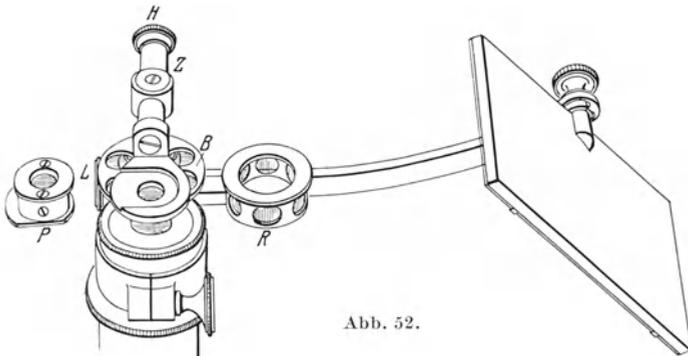


Abb. 52.

dann gleiche Helligkeit im Präparat und auf dem Zeichenbrett hergestellt. Diese besteht, wenn die Bleistiftspitze und die Umriss des Gegenstandes gleich scharf auf der Zeichenfläche erscheinen. Letztere ist bei diesem Apparat horizontal angeordnet. Steht der Spiegel in einem Winkel von  $45^\circ$ , so wird jede Verzerrung vermieden. Als Zeichenbrett kann man einen der käuflichen Zeichentische, ebensogut aber ein einfaches Brett aus weichem Holze benutzen.

Die Zeichenapparate dienen im allgemeinen nur zur Festlegung der Konturen. Einzelheiten zeichnet man mit freiem Auge ein.

### 3. Meßapparate.

Die sehr häufig erforderlichen Messungen mikroskopischer Gegenstände werden in der Regel mit Hilfe eines Okularmikrometers ausgeführt. Als Maßeinheit gilt hierbei das Mikron ( $\mu$ ) = 0,001 mm.

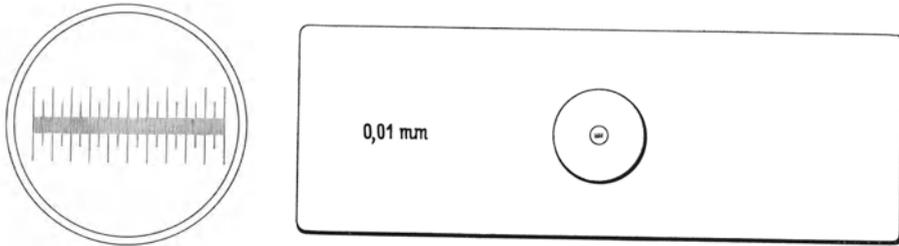


Abb. 53. Objektmikrometer, 1 mm in 100 Teile geteilt.

Das Okularmikrometer besteht aus einem kreisförmigen Glasplättchen, in dessen Mitte sich ein durch Ätzung oder Photographie hergestellter Maßstab befindet (gewöhnlich 5 mm in 50 oder 100 Teile geteilt). Dieses Glasplättchen wird nach Abschrauben der oberen Okularlinse auf den Blendenring des

Okulars gelegt, mit der Teilung nach oben, und die Augenlinse wieder aufgeschraubt. Bei besonderen Mikrometerokularen ist die Augenlinse verschiebbar, um die Teilung des Maßstabes möglichst scharf einstellen zu können. Die Messung erfolgt in der Weise, daß man den betreffenden Gegenstand mit der Mikrometer-skala zur Deckung bringt — am leichtesten gelingt dies mit dem zentrierbaren Objektstisch — und feststellt, wieviel Teilstriche des Maßstabes durch den Gegenstand bedeckt werden. Um hieraus aber die wirkliche Größe des Gegenstandes berechnen zu können, muß der Größenwert eines Skalenteiles für das benutzte Objektiv bekannt sein. Man wird sich dabei im allgemeinen auf die Angaben der optischen Firmen verlassen, die diesen Wert für ihre sämtlichen Systeme ermittelt haben. Lediglich für ganz genaue Messungen ist es erforderlich, diese Bestimmung mit Hilfe eines Objektmikrometers selbst vorzunehmen. Letzteres besteht aus einem Objektträger, der in der Mitte einen feinen Maßstab (1 mm in 100 Teile geteilt) trägt (Abb. 53). Diesen Maßstab stellt man wie ein gewöhnliches Objekt scharf ein und kann nunmehr ablesen, wieviel Teile des Objektmikrometers mit einer bestimmten Anzahl der Teilstriche des Okularmikrometers zusammenfallen. Durch einfache Rechnung ergibt sich hieraus der absolute Wert eines Teilstriches des letzteren. Wird z. B. gefunden, daß 10 Teile des Okularmikrometers 5 Teilen (= 0,05 mm) des Objektmikrometers entsprechen, so ist ein Skalenteil des Okularmikrometers = 0,005 mm =  $5\mu$ . Eine solche Bestimmung muß für jedes Objekt mehrfach ausgeführt werden. Aus den jeweilig erhaltenen Beobachtungen nimmt man dann das Mittel. Notwendig ist bei allen Messungen außerdem, daß immer die gleiche Tubuslänge genau eingehalten wird.

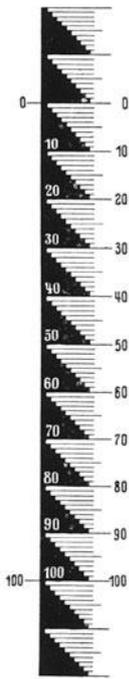


Abb. 54. Stufenmikrometer nach METZ.

Erwähnt sei noch das von Leitz hergestellte Stufenmikrometerokular mit vereinfachter Mikronteilung nach METZ (Abb. 54), durch das die Zählung der Teilstriche erleichtert und die Berechnung vereinfacht wird, weil die Mikrometerwerte für die einzelnen Objektive ganze und daher leicht multiplizierbare Zahlen sind.

Größenmessungen lassen sich auch mit Hilfe eines Zeichen-Projektions- oder mikrophotographischen Apparates ausführen, indem man das nachgezeichnete oder auf der Mattscheibe aufgefangene Bild des Objektes mit dem unter den gleichen Verhältnissen erhaltenen Bild eines Objektmikrometers vergleicht.

#### 4. Zählapparate.

Zur Auszählung bestimmter Zellelemente in einem Trockenpräparat oder in einem Präparat, in dem die Teilchen vor der Zugabe einer Flüssigkeit durch verdünntes Kollodium oder dgl. fixiert wurden (z. B. Kakaoschleimzellen), verwendet man Okularnetzmikrometer. Diese bestehen aus einem auf die Okularblende zu legenden runden Glasplättchen, auf dem sich eine Netzeinteilung von 5 oder 10 mm im Quadrat mit Feldern von 0,5 mm Seitenlänge befindet (Abb. 55). Der wirkliche Wert der Netzeinteilung ist natürlich von Objektiv, Okular und Tubuslänge abhängig und wird mit Hilfe eines Objektmikrometers bestimmt.

Zur Auszählung von Zellen oder einzelligen Organismen in Flüssigkeiten, dienen besondere Zählkammern, die gewöhnlich Objektnetzmikrometer darstellen,

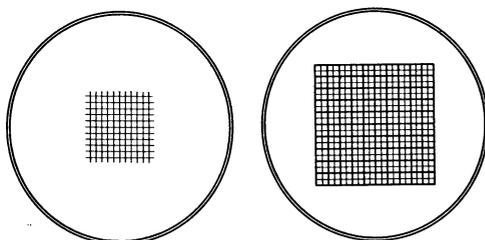


Abb. 55. Okularnetzmikrometer.

also absolute Werte für die Netzeinteilung angeben. Sie sind außerdem so konstruiert, daß nach dem Auflegen des Deckglases eine Flüssigkeitssäule von bestimmter Höhe entsteht. Durch Auszählen einer größeren Anzahl von Mikrometerquadraten läßt sich auf diese Weise z. B. die Zahl von Hefezellen in gärenden Flüssigkeiten oder Hefeaufschwemmungen bestimmen, wenn zuvor eine hinreichende Verdünnung der Flüssigkeit und eine genügende Zerteilung der Zellverbände durch Säure oder Lauge — hierfür bestehen besondere Arbeitsvorschriften — erfolgt war.

Zweckmäßig ist auch eine Netzeinteilung am Boden solcher Zählkammern, die zur quantitativen Bestimmung gewisser charakteristischer Elemente in vegetabilischen Drogen und Lebensmitteln (vgl. Bd. VI unter Gewürze und Kakao) dienen. Man geht hierbei von einer abgewogenen Substanzmenge aus, die in die Zählkammer gebracht und in dieser mit einer zur Füllung der Kammer eben hinreichenden Flüssigkeitsmenge verteilt wird. Die Kammern müssen daher eine genaue Durchmusterung aller im Präparat vorhandenen Teilchen ermöglichen. Als geeignet erwiesen haben sich z. B. Kammern von 16 mm Seitenlänge und 0,2—0,25 mm Tiefe, die durch vier in Form eines Quadrates auf einen Objektträger aufgekittete Deckglasleisten gebildet werden. Die nach den Angaben von GRIEBEL und SONNTAG hergestellte Kammer zur Bestimmung der Kakaosklereiden<sup>1</sup> ist am Boden nicht in Quadrate, sondern in 40 Längsstreifen von 0,4 mm Breite geteilt. Die gleiche Einteilung weist der für dieselben Zwecke bestimmte Objektträger nach GRIEBEL und SONNTAG auf, der zur Herstellung von Ausstrichen dient, die mit verdünntem Kollodium fixiert werden.

Für die Auszählung von Bakterien sind die vorstehend erwähnten Einrichtungen sämtlich nicht geeignet. Die für diese Zwecke in Betracht kommenden Methoden werden an anderer Stelle behandelt.

<sup>1</sup> GRIEBEL u. SONNTAG: Z. 1926, 51, 185.

### 5. Polarisationsapparate.

Polarisationsapparate werden in Verbindung mit dem Mikroskop hauptsächlich zur Prüfung von Krystallen, insbesondere auch bei der Untersuchung von pflanzlichen Teilen zum Nachweis von Krystallsandzellen und kleineren Oxalateinzelkrystallen, weiter bei der Untersuchung von Fetten, zur Feststellung des Schichtenzentrums bei Stärkekörnern usw. verwendet.

Die neueren Apparate dieser Art (Abb. 56) bestehen aus einem gewöhnlich mit Teilkreis versehenen, auf das Okular aufzusetzenden Analysator (Kalkspatprisma mit geraden Endflächen) und einem an Stelle des gewöhnlichen Kondensators zu verwendenden Polarisationskondensator, der ein NICOLSches Kalkspatprisma enthält.

Die Untersuchungen erfolgen in der Regel bei gekreuzten Prismen. Optisch isotrope (einfach brechende) Objekte bleiben zwischen gekreuzten Prismen in jeder Lage dunkel (z. B. reguläre Krystalle, wie Natriumchlorid). Optisch anisotrope (doppelbrechende) Substanzen zeigen bei

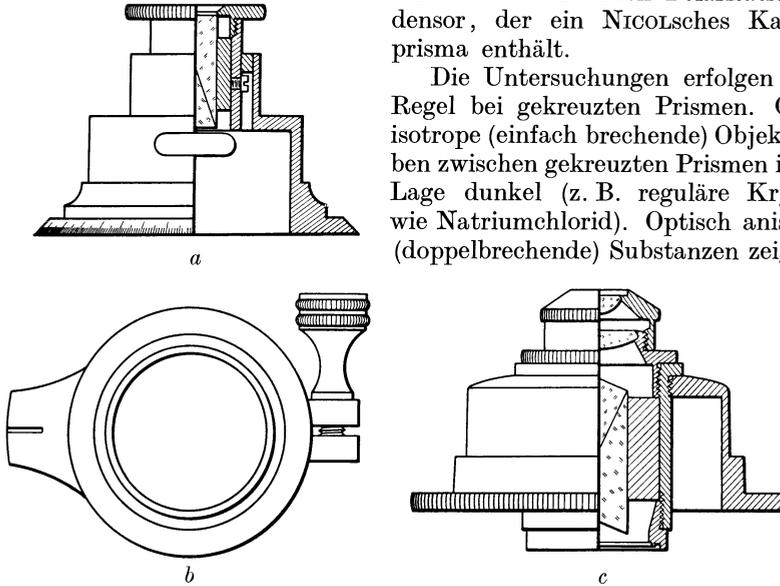


Abb. 56. Polarisationsapparat von Leitz.

*a* Analysator mit Teilkreis, *b* Zwischenstück mit Auflagering und Index, *c* Polarisationskondensator.

der Drehung um  $360^\circ$  viermal abwechselnd Aufhellung und Verdunkelung. Man braucht daher für solche Untersuchungen einen drehbaren Tisch.

Bemerkt sei, daß abgesehen von Krystallen auch die pflanzliche Zellwand — namentlich in verholztem Zustand — doppelbrechend wirkt. Es erscheinen daher auch Steinzellen, Bastfasern, Holzfasern, Gefäße u. dgl. zwischen gekreuzten Prismen besonders hell.

### 6. Mikrospektroskop.

Das Mikrospektroskop (Abb. 57), auch Mikrospektralokular genannt, ist die Verbindung eines Okulars mit einem Spektroskop. Es dient in erster Linie zur Untersuchung von Absorptionsspektren kleinerer (z. B. hämoglobin- oder chlorophyllhaltiger) Objekte, und wird nach Art eines Okulars in den Mikroskoptubus eingesetzt.

Klappt man durch das Gelenk *G* den oberen Teil des Apparates, der das Spektralprisma enthält, zur Seite, so erblickt man durch das jetzt frei liegende Okular das Bild des im erweiterten Teil untergebrachten Spaltes und stellt nunmehr das zu untersuchende Objekt auf den Spalt scharf ein, so daß dieser der Höhe und der Breite nach von dem Bilde des Objekts bedeckt wird. Die Regulierung der Spaltbreite erfolgt durch die Schraube *S*<sub>2</sub>, die der Länge durch *S*<sub>1</sub>.

Hierauf schaltet man das Prisma wieder ein und erblickt nun das Absorptionsspektrum. Auf dem seitlich an der Spaltröhre angebrachten Tischchen können kleine mit Vergleichsflüssigkeiten gefüllte Gläser befestigt werden, so daß man das erhaltene Spektrum leicht mit denen dieser Flüssigkeiten vergleichen kann. Das seitliche Ansatzrohr des Oberteiles enthält außerdem eine Wellenlängenskala, die bei zweckmäßiger Beleuchtung zusammen mit dem Spektrum gesehen wird.

Das Mikrospektroskop ist z. B. für die Prüfung kleiner Teilchen auf Hämoglobin unentbehrlich.

### 7. Apparate zur Mikroschmelzpunktbestimmung.

Für die Mikroschmelzpunktbestimmung sind eine Anzahl von auf den Objektisch aufzusetzenden Einrichtungen konstruiert worden, von denen der KLEINSche Apparat<sup>1</sup> genannt sei. Die vollkommenste Einrichtung dieser Art ist zur Zeit der von C. Reichert in Wien hergestellte Elektrische Heiztisch nach KOFLER und HILBCK<sup>2</sup>, der auch eine Zusatzeinrichtung für Mikrosublimation hat. Er bildet eine flachzylindrische Kapsel, in der sich eine mit elektrischem Strom betriebene Heizkammer befindet. In diese wird die zu untersuchende Substanz

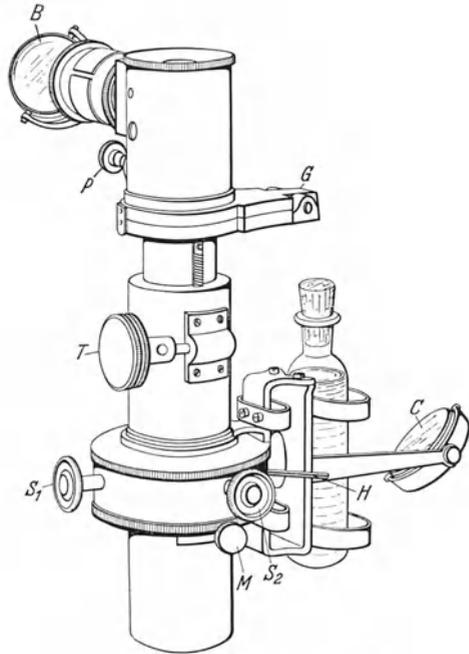


Abb. 57. Mikrospektroskop.

auf einem Objektträger eingebracht. Eine bewegliche Objektführ-Vorrichtung ermöglicht eine Verschiebung des Präparates in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Zur Temperaturmessung dient ein Thermoelement mit Millivoltmeter, das eine von 0—350° reichende Temperaturskala trägt. Der Anschluß des Heiztisches an das Leitungsnetz erfolgt mittels eines Regulierwiderstandes.

Der Heiztisch läßt sich auf den normalen Objektisch des Mikroskopes aufsetzen. Die Beobachtung erfolgt mit einem hitzebeständigen (unverkitteten) Objektiv. Bei häufigem Gebrauch empfiehlt sich auch die Verwendung eines besonderen hitzefesten Mikroskopstatives.

### F. Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie.

Bei der Dunkelfeldbeleuchtung erscheinen die Objekte hell leuchtend auf dunklem Grunde, wodurch die Sichtbarkeitsbedingungen wesentlich verbessert werden. Erreicht wird dies durch seitliche Beleuchtung der Objekte, wenn man zugleich verhindert, daß die beleuchtenden Strahlen unmittelbar in das Mikroskop gelangen können, so daß also nur die abgelenkten Strahlen das Bild erzeugen. Werden hierbei spezifisch helle Lichtquellen angewandt, wie Sonnen- oder Bogenlicht, so werden unter bestimmten Umständen auch Teilchen

<sup>1</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 192; G. KLEIN: Praktikum der Histochemie. Wien u. Berlin 1929.

<sup>2</sup> KOFLER u. HILBCK: Mikrochemie 1931, 9, 38.

wahrgenommen, deren Größe unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit von  $0,2\mu$  liegt. Einrichtungen, die dies ermöglichen, werden Ultramikroskope genannt. Die Ultramikroskopie ist daher ein besonderer Teil der Dunkelfeldbeleuchtung. Mit Hilfe des Ultramikroskopes ist jedoch nur das Vorhandensein kleinster Teilchen festzustellen, nicht dagegen ihre wirkliche Größe und Gestalt.

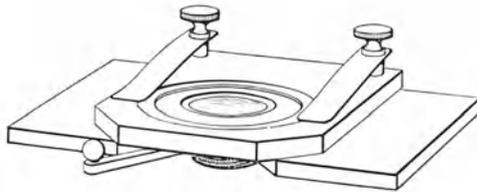


Abb. 58. Plattenkondensator.

Die ältere Methode der Dunkelfeldbeleuchtung, durch eine Zentralblende im Objektiv die geradlinig vom Objekt kommenden Strahlen abzublenden, ist wegen der hierbei auftretenden störenden Beugungserscheinungen vollständig verlassen worden. Man läßt jetzt die Beleuchtungsstrahlen das Objekt so schräg durchsetzen, daß sie nicht mehr in das Objektiv gelangen können. Das Beobachtungsobjektiv muß daher eine geringere Apertur haben als die zur Beleuchtung benutzten Strahlen. Bei Trockensystemen ist dies ohne weiteres möglich. Immersionssysteme müssen dagegen in der Regel auf eine niedrigere Apertur abgeblendet werden, was gewöhnlich durch eine besondere Irisblende innerhalb des Objektivs geschieht.

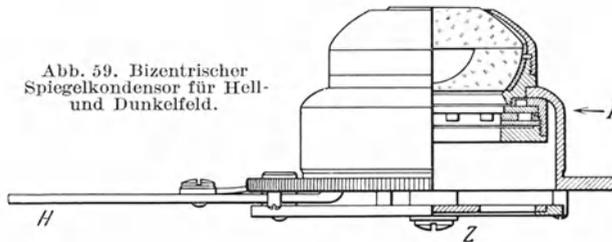


Abb. 59. Bizentrischer Spiegelkondensator für Hell- und Dunkelfeld.

Die für die Erzeugung von Dunkelfeldbeleuchtung geeigneten neueren Einrichtungen sind die Spiegelkondensoren verschiedener Konstruktion. Sie werden entweder an Stelle des gewöhnlichen Kondensors in den Beleuchtungsapparat eingeschoben oder in Form von „Plattenkondensoren“ (Abb. 58) auf dem Objektstativ befestigt. Die Plattenkondensoren können daher auch an einfachen Stativen angebracht werden.

Den Strahlengang in dem von Leitz hergestellten bizentrischen Spiegelkondensator (Abb. 59) für Hell- und Dunkelfeld zeigt Abb. 60. Die Strahlbündel 4, 3, 3, 4 werden von den Kugelflächen  $S_1$  und  $S_2$  so gespiegelt, daß sie im Objekt  $O$  wieder vereinigt werden. Will man zur Hellfeldbeleuchtung übergehen, so wird die Irisblende  $J$  geöffnet und die Zentralblende  $Z$  eingeschaltet. Nunmehr gelangen die Strahlen 1, 2, 2, 1 in den Kondensator, werden von  $S_3$  auf die diffus reflektierende Fläche  $D$  geworfen und erleuchtet von hier aus das Objekt, allerdings mit kleiner Apertur. Das Auflösungsvermögen ist daher nicht das normale des betreffenden Beobachtungsobjektivs.

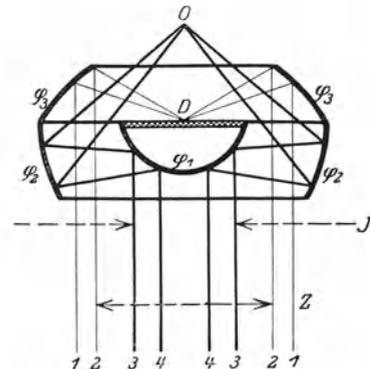


Abb. 60. Strahlengang im bizentrischen Spiegelkondensator.

Der Wechsel vom Dunkel- zum Hellfeld hat vielmehr nur orientierende Bedeutung. Die Einrichtung ist zur Beobachtung ungefärbter und gefärbter Präparate in Wasser wie auch in Kanadabalsam geeignet.

Zu den Spiegelkondensoren gehört auch der von Zeiß hergestellte Paraboloidkondensator nach SIEDENTOPF, der sich, ebenso wie der Wechselkondensator

nach SIEDENTOPF, auf Objektträger verschiedener Dicke einstellen läßt, während die Anwendung des zuvor beschriebenen Kondensors Objektträger von 0,9 bis 1,1 mm Dicke voraussetzt.

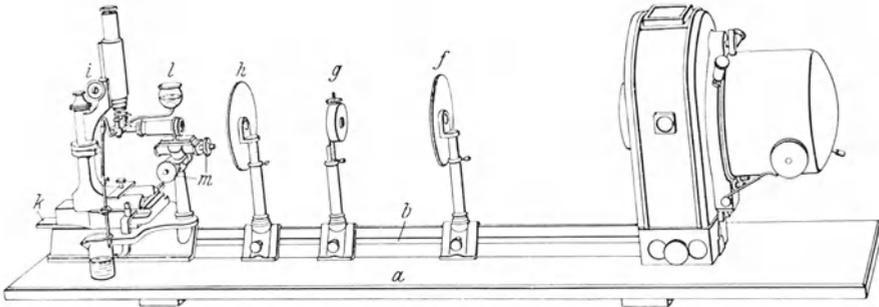


Abb. 61. Spaltultramikroskop nach SIEDENTOPF und ZSIGMONDY.

Der Zeißsche Kardioidkondensator nach SIEDENTOPF ist zentrierbar und besonders für die Untersuchung kolloider Lösungen geeignet.

Alle Dunkelfeldkondensoren werden mit der Unterseite des Objektträgers durch einen Tropfen Immersionsöl (seltener Glycerin oder Wasser) verbunden, wobei Luftblasen unbedingt entfernt werden müssen.

Die Schichtdicke des Präparates muß sehr dünn sein, und das in dem Präparat vorhandene lichtbrechende Material darf nicht zu dicht liegen.

Als Lichtquelle für die Dunkelfeldbeleuchtung verwendet man am besten kleine Bogenlampen. Es genügen aber auch Glühlampen von 100—200 Watt.

Für die Sichtbarmachung von ultramikroskopischen Teilchen (Ultramikronen) in Flüssigkeiten genügen die gewöhnlichen Dunkelfeldeinrichtungen nicht. Für diese Zwecke ist nicht nur Sonnen- oder Bogenlicht, sondern

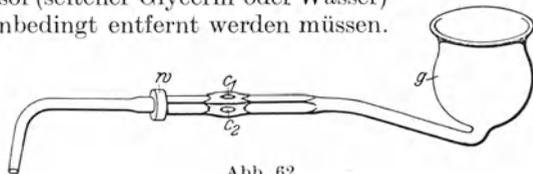


Abb. 62.

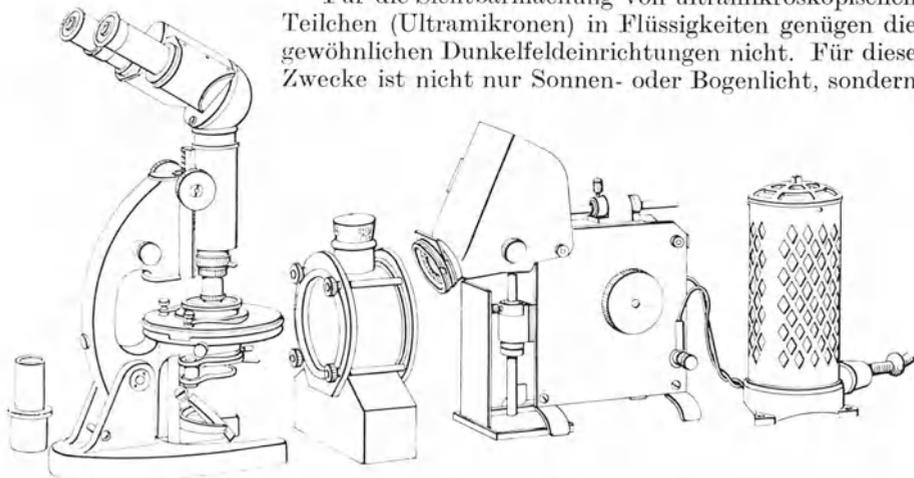


Abb. 63. Kardioidultramikroskop nach SIEDENTOPF.

auch die genaueste Vereinigung der Beleuchtungsstrahlen an der im Präparat zu untersuchenden Stelle nötig. Dies wurde zuerst durch das Spaltultramikroskop von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY mit orthogonaler Anordnung

der Beleuchtungs- und Beobachtungsrichtung (Abb. 61) erreicht. Bei diesem wird mit Hilfe eines Präzisionsspalt durch zwei Projektionsobjektive und ein Beleuchtungsobjektiv im Gesichtsfeld des Beobachtungsobjektives eine nur wenige  $\mu$  dicke beleuchtete Schicht, also gewissermaßen ein optischer Dünnschnitt des Präparates, hergestellt.

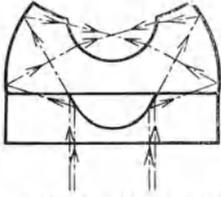


Abb. 64. Strahlengang im Ultrakondensator.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich hierbei in besonderen am Beobachtungsobjektiv befestigten mit Quarzfenstern versehenen Küvetten (Abb. 62).

Für die Untersuchung kolloider Lösungen ist besonders das Kardiodultramikroskop nach SIEDENTOPF (Abb. 63) bestimmt, das eine Verbindung des gewöhnlichen Ultramikroskops mit dem Kardiodikondensator darstellt. Die Anordnung des Beobachtungs- und Beleuchtungssystems ist hierbei zum Unterschied vom Spaltnikroskop eine koaxiale.

Die Objekte werden in einer Kammer aus Quarzglas untergebracht, die so beschaffen ist, daß die Schichtdicke des Präparates stets  $1-2\mu$  beträgt.

Durch den von JENTSCH konstruierten Ultrakondensator, der von Leitz hergestellt wird, ist die ultramikroskopische Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten wesentlich vereinfacht worden. Es handelt sich hierbei um einen

Spiegelkondensator, dessen oberer Teil einen für die Aufnahme der zu prüfenden Objekte bestimmten Hohlraum besitzt. Der Strahlengang ist in Abbildung 64 dargestellt. Der Ultrakondensator wird einfach auf den Objektisch gesetzt und aus freier Hand zentriert. Die Beobachtung erfolgt mit schwachen Objektiven und starken Okularen.

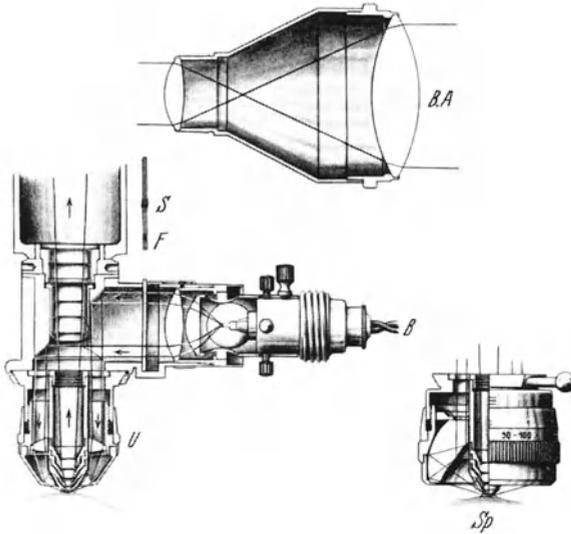
Bei diesen ultramikroskopischen Einrichtungen erscheinen die das Licht abbeugenden Teilchen (Ultramikronen) als leuchtende Scheibchen (sog. Beugungsscheibchen). Ihre Form ist nicht erkennbar.

Die zuerst beschriebenen Einrichtungen für

Abb. 65. Ultropak nach HEINE. *S* Sektorenbende, *F* Schlitz zur Aufnahme der Filter, *B* Beleuchtungseinrichtung, angeschraubt, *BA* Beleuchtungsansatz für stärkere Lichtquellen, *Sp* Spezial-Spiegelkondensator, *U* Ultropakobjektiv.

Dunkelfeldbeleuchtung finden in der Bakteriologie und der Biologie häufiger Verwendung. Die eigentlichen ultramikroskopischen Apparate haben hauptsächlich für die Untersuchung von kolloiden Lösungen Bedeutung gewonnen.

Eine Vereinigung von Dunkelfeld- und Ultrabeleuchtung im auffallenden Licht ermöglicht das von Leitz hergestellte „Ultropak“ nach HEINE (Abb. 65), das auch zur Untersuchung lebender Gewebe bei jeder Vergrößerung geeignet ist. Diese Auflichtbeleuchtung gelingt mit Hilfe besonders gebauter Systeme, bei denen um das Objektiv herum ein in der Höhe verstellbarer Ringkondensator



angeordnet ist, der das Licht konvergierend auf das Objekt leitet. Die Zuführung des Lichtes erfolgt beim Ultropak ähnlich wie beim Opakilluminator, jedoch ist die Verwendung findende kleine Niedervoltlampe genau zentrierbar und in der Fassung verschiebbar. Durch Variieren der Höhenstellung des Ringkondensors wird dann die günstigste Beleuchtung des Objektes in jedem Fall ermittelt.

Die Objektive — es werden zur Zeit 15 verschiedene hergestellt, einschließlich Wasser- und Ölimmersionen — können mit oder ohne Deckglas benutzt werden. Auch können die zu untersuchenden Objekte von beliebiger Ausdehnung sein, wenn man ein geeignetes Stativ — am besten ein Spezialstativ — zur Verfügung hat.

## G. Lumineszenzmikroskop.

Bei der Beleuchtung durch ultraviolettes Licht treten an manchen Objekten Lumineszenzerscheinungen auf, die für diagnostische Zwecke herangezogen werden können.

Bei dem von Zeiß hergestellten Lumineszenzmikroskop dient als Lichtquelle eine Bogenlampe mit Nickelkohlen oder eine Hanauer Quarzlampe. Mittels einer Quarzlinse werden die Strahlen zunächst durch ein WOOD-LEHMANN'Sches Filter — eine zweikammerige Blauviolettglasfilterküvette mit Nitrosodimethylanilin und Kupfersulfatlösung — geleitet, wobei die gelben und grünen Strahlen durch das Uviolglas, die blauen und violetten durch Nitrosodimethylanilinslösung und die roten durch die Kupfersulfatlösung absorbiert werden. Das so filtrierte Licht gelangt auf eine an Stelle des Mikroskopspiegels befindliches Quarzprisma und von hier durch einen Quarzkondensor auf das Objekt, das sich auf einem Objektträger aus Quarz oder Uviolglas befindet, der mit dem Kondensor durch einen Tropfen Wasser verbunden ist. Zum Bedecken der Objekte werden dünne Euphosgläser verwendet, die die ultravioletten Strahlen absorbieren. In das mit gewöhnlicher Optik versehene Mikroskop gelangt daher nur das im Objekt erzeugte Lumineszenzlicht.

Ähnliche Instrumente werden auch von Reichert<sup>1</sup> hergestellt, jedoch hat der hohe Preis derartiger Einrichtungen ihre Verwendung bisher sehr eingeschränkt. Eine einfachere Vorrichtung, unter Benutzung der Zeißschen Punktlichtlampe, beschreibt KÖGEL<sup>2</sup>. DANCKWORTT<sup>3</sup> verwendet für diese Zwecke die Analysenquarzlampe und läßt das filtrierte Licht von der Seite auf die Objekte fallen, wobei sich durch Anbringung von zwei Opakspiegeln die Wirkung erhöhen läßt. In das Okular muß hierbei ein Ultraviolettschutzglasfilter eingelegt werden, damit keine ultravioletten Strahlen ins Auge gelangen.

## H. Mikrophotographie.

### 1. Allgemeines.

Die Darstellung eines mikroskopischen Objektes durch Photographie hat im allgemeinen gegenüber der Zeichnung den Vorzug, daß eine größere Naturtreue erreicht wird, da eine Zeichnung, auch wenn sie mit Hilfe des Zeichenapparates hergestellt ist, immer mehr oder weniger subjektiv bleibt. Das Mikrophotogramm hat allerdings den Nachteil, daß es nur eine einzige Bildebene scharf

<sup>1</sup> Vgl. z. B. M. HAITINGER: Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop. Mikrochemie 1931, **9**, 430.

<sup>2</sup> KÖGEL: Die chemische Fabrik 1928, **1**, 55.

<sup>3</sup> DANCKWORTT: Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. 2. Auflage. Leipzig 1929.

wiedergibt, während sich in der Zeichnung eine ganze Anzahl von Bildebenen, die beim Heben und Senken des Tubus nach und nach zur Beobachtung gelangen und die vom Mikroskopiker unwillkürlich zu einem Gesamtbild vereinigt werden, miteinander kombinieren lassen. Störend wirken beim Photogramm außerdem unter Umständen Zufälligkeiten, die gar nicht zum Bild gehören, sich aber nicht ausschalten lassen, sowie Nebensächliches, wogegen man bei der Zeichnung nur das Wesentliche darzustellen pflegt. Andererseits können komplizierte Übersichtsaufnahmen gewöhnlich auf photographischem Wege viel rascher und naturwahrer wiedergegeben werden als durch Zeichnung. Die Entscheidung, ob das eine oder andere Verfahren vorzuziehen ist, kann nur auf Grund praktischer Erfahrungen von Fall zu Fall erfolgen. Hierbei fällt oft die Dicke des Objektes sehr ins Gewicht, denn von zu dicken Teilchen läßt sich nur ausnahmsweise ein brauchbares Photogramm gewinnen, während der Zeichner auch dann oft noch in der Lage ist, das Charakteristische des Bildes festzuhalten. Im allgemeinen wird man jedoch das Photogramm stets dann vorziehen, wenn das Bild als Beweismittel vor Gericht dienen soll, was z. B. bei kriminalistischen Untersuchungen die Regel ist.

## 2. Das Mikroskop.

Für mikrophotographische Zwecke stellen verschiedene Firmen Spezialmikroskope mit sehr weitem und kurzem Tubus her, bei denen die Objektive auch ohne Okular Verwendung finden können. Solche Instrumente sind aber nur dann notwendig, wenn man Übersichtsbilder sehr großer Präparate aufnehmen will. Da derartige Aufnahmen jedoch in der Praxis des Lebensmittelchemikers im allgemeinen nicht vorkommen, so genügen in der Regel die gewöhnlichen Mikroskope mit engem Tubus, bei denen die Aufnahme zumeist mit Okularen erfolgt. Man verwendet hierbei entweder die sog. Projektionsokulare oder die gewöhnlichen HUYGHENSSchen Okulare in Verbindung mit den achromatischen Objektiven. Apochromate in Verbindung mit Kompensationsokularen (vgl. S. 468) können in der Mikrophotographie nur in besonderen Fällen Vorteile bieten. An Stelle des mit Irisblende versehenen ABBESchen Beleuchtungsapparates wird bei starken Vergrößerungen (Bakterien u. dgl.) vielfach ein achromatischer Kondensator verwendet. Für mittelstarke oder schwache Vergrößerungen genügt gewöhnlich die an den einfacheren Instrumenten vorhandene Zylinderblende, die bei Verwendung des Hohlspiegels und einer starken Lichtquelle (z. B. einer kleinen Bogenlampe) eine durchaus befriedigende Beleuchtung des Objektes ermöglicht. Ein beweglicher Objektisch ist zwar immer angenehm, aber bei mittelstarken oder schwachen Vergrößerungen zumeist entbehrlich.

## 3. Mikrophotographische Apparate und ihre Handhabung.

### a) Aufnahmen mit gewöhnlichem Licht.

Mikrophotographische Apparate werden von fast allen größeren optischen Werkstätten hergestellt. Die Ausführung ist je nach der Zweckbestimmung eine verschiedene. Da es sich bei der mikroskopischen Lebensmitteluntersuchung ganz überwiegend um frisch hergestellte Präparate handelt, bei denen sich das Objekt in einer Beobachtungsflüssigkeit (Wasser mit oder ohne Zusatz von Glycerin, Chloralhydratlösung usw.) befindet, ist ein Umlegen des Mikroskopes in vielen Fällen nicht möglich. Ein für unsere Zwecke geeigneter Apparat muß daher jedenfalls für Aufnahmen in vertikaler Stellung eingerichtet sein. In dieser Stellung soll er sich in ständiger Bereitschaft befinden,

und zwar derart, daß das Mikroskop durch wenige Handgriffe mit der Kamera verbunden werden kann. Gerade bei der praktischen Tätigkeit kommt dem Mikroskopiker nicht selten ein besonders charakteristisches und für die Aufnahme geeignetes Präparat unter die Augen, wie es sich auch bei zeitraubender Präparation oft nicht wieder erzielen läßt. Wenn dann der Mikroapparat „schußfertig“ bereit steht, wird sich die für die Aufnahme erforderliche Zeit fast immer erübrigen lassen. Solche Bilder können, wenn sie reproduzierbar sind, insbesondere für die jüngeren Fachgenossen oft von großem Interesse sein.

Als Beispiel einer Konstruktion, die sich wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit sehr bewährt hat, sei der mikrophotographische Universalapparat II

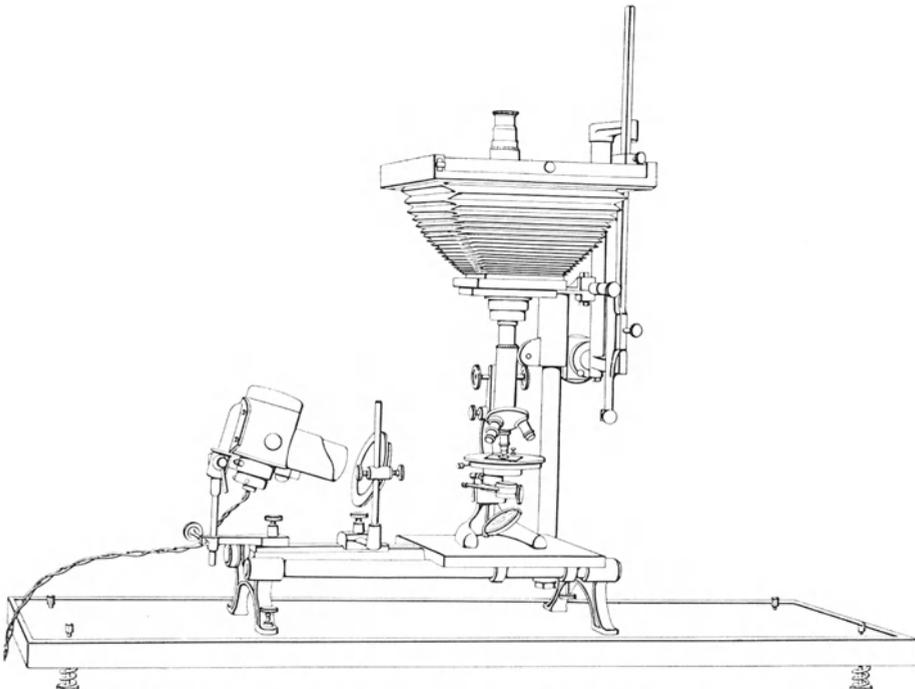


Abb. 66. Mikrophotographischer Apparat II von Leitz für Vertikalaufnahmen eingestellt.

von E. Leitz genannt, ohne daß damit gesagt sein soll, andere Apparate seien weniger geeignet.

Die Kamera ist so montiert, daß sie sowohl in vertikaler (Abb. 66) wie in horizontaler Stellung (Abb. 67) benutzt werden kann. Die Beleuchtung erfolgt durch eine auf einer optischen Bank verschiebbar angeordnete Niedervoltlampe und eine verstellbare Sammellinse, die den Lichtkegel bei aufrechter Mikroskopstellung auf den Mikroskopspiegel, bei umgelegtem Mikroskop auf den ABBESchen Beleuchtungsapparat oder durch die Zylinderblende unmittelbar auf das Präparat wirft.

Als Beleuchtungsmittel am meisten zu empfehlen ist aber eine der im Handel befindlichen kleinen Bogenlampen, die nach Einschaltung eines Widerstandes an jede Lichtleitung angeschlossen werden können (Abb. 68); denn die Belichtung läßt sich dann auf wenige Sekunden reduzieren, ein nicht zu unterschätzender Vorteil, weil die Gefahr einer Erschütterung um so geringer ist, je kürzer die Belichtung dauert.

Die Kamera kann in horizontaler Lage bis auf 500 mm ausgezogen werden.

Die Aufstellung des Apparates erfolgt am besten auf einem gegen 1,5 m langen Tisch, dessen Beine durch Abschneiden bis auf etwa 30 cm verkürzt worden sind, damit man bei vertikaler Kamera bequem an die Mattscheibe herankommen kann (mit horizontaler Kamera arbeitet es sich natürlich besser auf einem

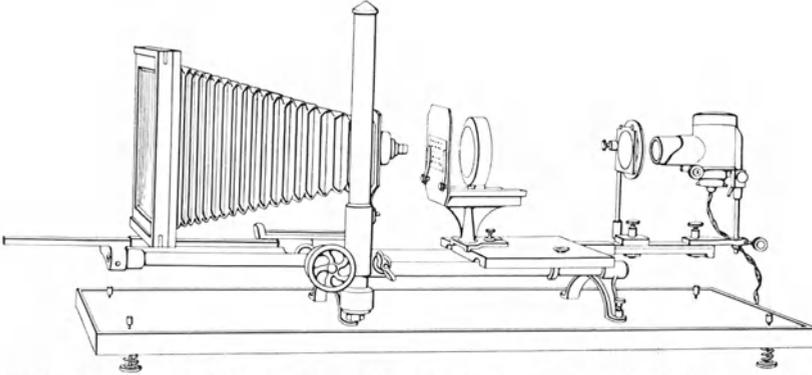


Abb. 67. Mikrophotographischer Apparat II von Leitz für Horizontalaufnahmen eingestellt.

Tisch von normaler Höhe). Unter die Tischbeine und ebenso unter die Fußteile des Mikroapparates legt man Filzplatten, um etwaige Erschütterungen auf ein Mindestmaß zu verringern. Tisch und Apparat müssen unter allen Umständen fest stehen. Die Aufnahmen macht der noch Ungeübte am besten zunächst an Hand der Anleitungen, die die optischen Werkstätten ihren Apparaten beigegeben.

Eine Aufnahme gestaltet sich bei vertikaler Kamera in der Praxis im wesentlichen folgendermaßen<sup>1</sup>.

Das Mikroskop mit dem bereits eingestellten Präparat wird unter die Kamera gebracht und die lichtdichte Verbindung durch Herablassen des Kamerahalses mit Hilfe des Stutzens hergestellt, was in wenigen Sekunden möglich ist. Nunmehr wird der Lichtkegel der Bogenlampe mit Hilfe des Hohlspiegels so auf das Präparat gerichtet, daß der auf der Mattscheibe erscheinende Lichtkreis gleichmäßig hell ist. Das Objekt selbst muß gut, d. h. kontrastreich beleuchtet sein und soll möglichst in der Mitte, also in der Nähe des mit Bleistift auf der Matt-

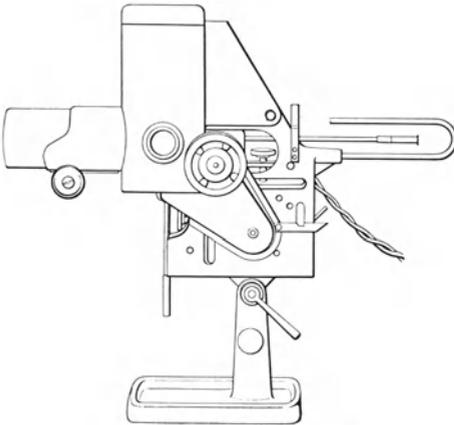


Abb. 68. Liliput-Bogenlampe.

scheibe eingezeichneten Kreuzes liegen. Andernfalls muß das Präparat ein wenig verschoben werden. Wenn sich der Aufnahmeraum nicht verdunkeln läßt, ist es zweckmäßig, für die nun folgende Einstellung das in der Photographie allgemein übliche schwarze Tuch zu Hilfe zu nehmen. Nachdem man die wirksamste Einstellung des Präparates auf der Mattscheibe durch Vor- und Rückwärtsbewegung der Mikrometerschraube gefunden hat, wird nunmehr die

<sup>1</sup> Von theoretischen Erörterungen soll im nachstehenden abgesehen werden. Wer sich eingehender mit der Theorie der Mikrophotographie beschäftigen will, sei auf die Lehrbücher von LAUBENHEIMER, NEUHAUS und KAISERLING verwiesen.

Mattscheibe durch die Spiegelglasscheibe ersetzt. Diese trägt auf der Unterseite ein in der Bildebene eingeritztes Kreuz, auf das die dem Apparat beigegebene Lupe scharf eingestellt wird. Die eigentliche Feineinstellung erfolgt jetzt auf der Spiegelglasscheibe mit Hilfe der für diese Zwecke konstruierten Lupe, nachdem man zunächst vor dem Mikroskopspiegel in den Strahlengang noch eine Mattscheibe eingeschaltet hat. Treten hierbei die Konturen eines Präparates nicht genügend scharf hervor, so muß eine weitere Abblendung erfolgen, was allerdings nur möglich ist, wenn das Mikroskop einen Beleuchtungsapparat mit Irisblende besitzt. Andernfalls kann man sich oft durch Änderung der Spiegelstellung helfen, indem man eine mehr seitliche Beleuchtung herbeiführt. Da die für den Ungeübten nicht ganz leichte Scharfeinstellung auf der Spiegelglasscheibe für den Ausfall der Aufnahme ausschlaggebend ist, muß sorgfältig geprüft werden, welche optische Ebene für die Wiedergabe des Objektes am meisten kennzeichnend erscheint. Bei schwierigen Aufnahmen kann dies auch der Geübte nicht immer sogleich sicher entscheiden. Mitunter ist daher eine zweite Aufnahme nach veränderter Einstellung erforderlich.

Ist die Scharfeinstellung beendet, so wird die Spiegelglasscheibe durch die mit der Bromsilberplatte gefüllte Kasette ersetzt. Hierauf blendet man durch eine vor den Spiegel gestellte dunkle Pappe das Licht ab, öffnet die Kasette, entfernt die Pappe für die Dauer der Belichtung und schließt dann die Kasette wieder.

Aufnahmen, die eine Kameralänge von mehr als 300 mm erfordern, werden mit horizontaler Kamera ausgeführt. Das Mikroskop wird umgelegt, der Fuß mit einem Bügel festgeschraubt und der Spiegel entfernt. Die Zentrierung der Lichtquelle erfolgt nach Entfernung des Beleuchtungsapparates, des Objektivs und des Okulars. Die Lichtquelle wird dann so lange verschoben, bis auf der Mattscheibe ein kleiner Kreis entsteht, in dessen Mitte sich das Visierkreuz befindet. Der Abstand der Lichtquelle und Beleuchtungslinse vom Mikroskop richtet sich im allgemeinen nach der herzustellenden Vergrößerung. Bei schwacher Vergrößerung wird der Beleuchtungsapparat des Mikroskopes entfernt und die Lampe am Ende der optischen Bank, die Sammellinse etwa 15 cm davon aufgestellt. Bei stärkeren Vergrößerungen benutzt man den Abbe und bringt ihm Lichtquelle und Sammellinse so nahe, daß seine untere Linse gleichmäßig und hell beleuchtet ist.

Wird eine Bogenlampe verwendet, so kann sie selbst bei starken Vergrößerungen in weiterer Entfernung bleiben (1—1½ m um eine zu starke Erwärmung des Mikroskopes und Präparates zu vermeiden. Erforderlichenfalls stellt man zur Kühlung vor dem Mikroskop noch eine mit Wasser gefüllte Küvette auf. Vor der Einstellung schaltet man außerdem in der Regel eine Mattglasscheibe zur Erzeugung diffusen Lichtes in den Strahlengang ein. Bei größeren Kameralängen leistet die Ferneinstellvorrichtung gute Dienste. Im übrigen verfährt man wie bei Vertikalaufnahmen.

Bei vielen mikrophotographischen Aufnahmen empfiehlt sich die Verwendung von Lichtfiltern um die Kontraste im Bilde zu heben. Es sind dies gelbe und grüne (auch rote) Glasscheiben — es werden jetzt fast nur noch Trockenfilter gebraucht — die zumeist rund sind, so daß sie auf die Irisblende des Abbe gelegt werden können. Größere quadratische Lichtfilter bringt man vor dem Beleuchtungsapparat an. Die Wirkung der farbigen Filter besteht in der Absorption ungeeigneter Strahlen, die jedoch nur dann zur Geltung kommt, wenn orthochromatische Platten gebraucht werden. So werden z. B. durch grüne Filter rote, violette und blaue Farbtöne fast schwarz wiedergegeben.

Der vorstehend beschriebene Apparat eignet sich übrigens auch sehr gut für Aufnahmen bei schwacher Vergrößerung oder in natürlicher Größe, die ohne

Mikroskop in der Weise ausgeführt werden, daß man am Kamerahals ein mit Gewinde versehenes Objektivbrett anbringt, in das für derartige Aufnahmen bestimmte Objektive (Zeißsche Mikroplanare, Leitzsche Mikrosummare, Winkelsche Mikroluminare, für die Wiedergabe der Gegenstände in natürlicher Größe bzw. wenig verkleinert oder vergrößert die entsprechenden Planare, Summare, Luminare usw.) eingeschraubt werden. Die aufzunehmenden Gegenstände (Samen, Früchte u. dgl.) werden hierbei je nach ihrer Eigenfärbung auf eine weiße, graue oder schwarze Pappe gelegt und im auffallenden Licht photographiert. Schlagschatten lassen sich bei Vertikalaufnahmen durch Aufstellen von weißen reflektierenden Flächen beseitigen oder abschwächen. Bei Horizontalaufnahmen befestigt man größere Gegenstände mit Plastilin auf einer Glasplatte, hinter der in geeigneter Entfernung eine weiße Pappe aufgestellt wird.

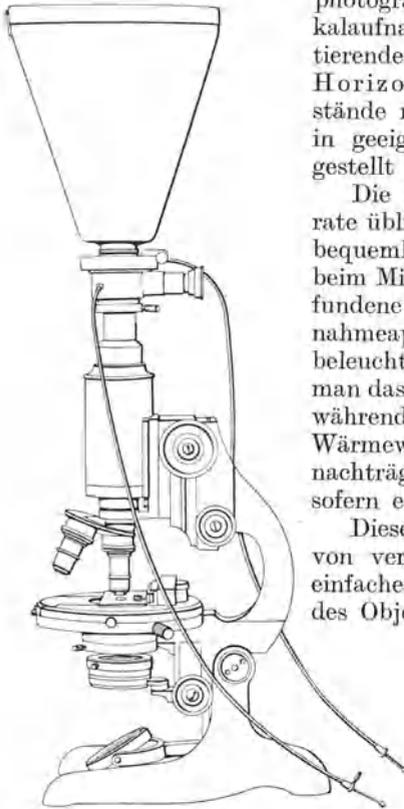


Abb. 69. Mikrophotographischer Aufsatz „Makam“ von Leitz.

Die Handhabung mikrophotographischer Apparate üblicher Konstruktion bringt verschiedene Unbequemlichkeiten mit sich. Einmal muß man das beim Mikroskopieren nicht selten unerwartet aufgefundene Objekt auf dem Mikroskop erst zum Aufnahmeapparat bringen und dann in geeigneter Weise beleuchten, und außerdem ist es recht störend, daß man das Präparat nicht bis zur Aufnahme selbst und während dieser beobachten kann. Denn infolge der Wärmewirkung der Lichtquelle treten nicht selten nachträglich noch Verschiebungen im Präparat auf, sofern es sich nicht um Trockenpräparate handelt.

Diesen Schwierigkeiten helfen die neuerdings von verschiedenen optischen Werken hergestellten einfachen Aufsatzkameras ab, die eine Beobachtung des Objektes durch ein besonderes, seitlich angebrachtes Beobachtungsookular bis zum Schluß der Aufnahme ermöglichen. Sie werden an Ort und Stelle nach Entfernung des Okulars auf den Mikroskoptubus aufgesetzt. Die Aufnahme kann daher mit dem Licht, das gerade zum Mikroskopieren dienende, erfolgen. Ein Teil des Lichtes wird allerdings durch das Beobachtungsookular weggenommen. Jedoch kann man das der

Beobachtung dienende reflektierende Prisma während der Aufnahme selbst jederzeit durch einen Druck auf einen Auslöser ausschalten, so daß dann das gesamte Licht auf die Platte gelangt. Bei leicht veränderlichen und beweglichen Objekten ist daher eine derartige Konstruktion, wie sie z. B. von Zeiß, Leitz (Abb. 69) und Busch hergestellt wird, unentbehrlich.

Aufnahmen im polarisierten Licht, bieten im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten. Nötig ist ein Polarisator und ein Analysator (vgl. S. 488). Ersterer wird bei der älteren Konstruktion in die Fassung der Irisblende des Beleuchtungsapparates eingehängt, bei den neuen an Stelle des Kondensors in die Schiebehülse des Beleuchtungsapparates eingesetzt; letzterer wird dicht über dem Okular angebracht. Man stellt das Objekt zunächst bei parallelen Nikols scharf ein und dreht dann den Analysator bis zur größten Dunkelheit. Hierauf erfolgt die endgültige Scharfstellung. Da bei gekreuzten Nikols nur sehr

geringe Lichtmengen auf die Platte gelangen, ist eine starke Lichtquelle (am besten Bogenlampe) erforderlich, da man sonst auf zu große Expositionszeiten kommt.

Für Aufnahmen im Dunkelfeld gilt hinsichtlich der Lichtquellen dasselbe wie für solche im polarisierten Licht. Die Aufnahme erfolgt bei vertikalem Mikroskop mit Hilfe eines Spiegelkondensors (vgl. S. 490).

Mikroaufnahmen in natürlichen Farben mit Autochromplatte erfordern wie die Makroaufnahmen das 50fache der für eine gewöhnliche Platte notwendigen Belichtungszeit. Eine starke Lichtquelle (Bogenlampe) ist daher auch hier unbedingt notwendig. Bemerkt sei, daß man hier für Bogenlicht ein besonderes Filter braucht. Im übrigen ist die Behandlung der Platten die gleiche wie bei den gewöhnlichen Autochromaufnahmen.

### b) Aufnahmen mit ultraviolettem Licht.

Hierbei ist zu unterscheiden zwischen den eigentlichen Aufnahmen mit durchfallendem, kurzwelligem (ultraviolettem) Licht, und solchen, bei denen die durch auffallendes oder durchfallendes ultraviolettes Licht hervorgerufenen Lumineszenzerscheinungen auf die Platte einwirken.

**α) Mikrophotographie im ultravioletten Licht:** Aus der Theorie des Mikroskops ergibt sich, daß das Auflösungsvermögen im umgekehrten Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes steht. Im hellsten Teil des optisch wirksamen Spektrums beträgt diese Wellenlänge ungefähr  $0,6 \mu$ . Durch Verwendung von ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von etwa  $0,3 \mu$  müßte also das Auflösungsvermögen theoretisch auf das Doppelte gesteigert werden können. Eine derartige Einrichtung ist von Zeiß nach den Angaben von KÖHLER und v. ROHR gebaut worden. Als Lichtquelle dient hierbei eine Linie ( $\lambda = 275 = 0,275 \mu$ ) des Kadmiumfunkenlichts oder Magnesiumfunkenlichts ( $0,28 \mu$ ), das mit Hilfe eines Funkeninduktors und einer Leidener Flaschenbatterie erzeugt wird. Aus dem durch Quarzprismen spektroskopisch zerlegten Funkenlicht wird der Teil mit der erforderlichen Wellenlänge abgesondert und durch eine Quarzoptik zur photographischen Platte geleitet; denn die Bilder können nur durch die Bromsilberplatte oder mit fluoreszierenden Okularen sichtbar gemacht werden. Die Objektive (Monchromate genannt) und Okulare sind nur für Licht der obigen Wellenlänge berechnet und verwendbar. Ebenso müssen die Kondensoren, Objektträger und Deckgläser aus einem für diese Strahlen durchlässigen Material hergestellt sein. Für die Immersionssysteme dient eine Mischung von Glycerin und Wasser als Immersionsflüssigkeit.

Zur Einstellung des Bildes und zur subjektiven Beobachtung dient ein über dem Quarzokular anzubringendes fluoreszierendes Sucherokular. Ist das Bild im Sucher scharf eingestellt, so erscheint es auch auf der Platte bei ganz bestimmter, stets gleich bleibender Kameralänge scharf. Trotzdem werden erst mit Hilfe einer Schiebekassette vier Aufnahmen nebeneinander gemacht, jede mit einer kleinen Änderung an der Mikrometerschraube. Bei der so ermittelten Einstellung findet dann die endgültige Aufnahme statt.

Die mit dem Apparat bisher erzielten Ergebnisse haben nicht in allen Fällen den Erwartungen entsprochen. Vor allen Dingen steht einer allgemeineren Anwendung der Methode der sehr hohe Preis der Apparatur hinderlich im Wege.

**β) Mikroaufnahmen im Lumineszenzlicht:** Sie werden mit Hilfe der S. 493 beschriebenen Einrichtungen ausgeführt unter Verwendung der gewöhnlichen mikrophotographischen Apparate. Da die Lumineszenzerscheinungen nur geringe Intensität aufweisen, sind sehr lange Belichtungszeiten erforderlich. Eingehende Angaben macht P. METZNER<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> P. METZNER: Einfache Einrichtungen zur Fluoreszenzmikroskopie und Fluoreszenzmikrophotographie. Mikrochemie 1931, 9, 72.

#### 4. Belichtungsdauer bei mikrographischen Aufnahmen.

Belichtungsmesser oder Tabellen, wie für die gewöhnliche Photographie, gibt es für die Mikrophotographie nicht. Da man aber immer mit derselben Lichtquelle arbeitet, bekommt man bald den Blick für die jeweils erforderliche Belichtungszeit. Anfangs, in zweifelhaften Fällen auch späterhin, macht man namentlich, wenn eine längere Belichtungsdauer in Frage kommt, zunächst eine Probeaufnahme, indem man den Kasettenschieber nicht auf einmal, sondern in etwa vier Abschnitten herauszieht, wobei man die für den gerade freigelegten Plattenteil eingetretene Belichtungsdauer genau notiert. Nach dem Entwickeln zeigt sich dann, welcher Abschnitt der Platte richtig belichtet war. Die hierbei gefundene Expositionszeit wird für die endgültige Aufnahme gewählt.

#### 5. Plattenmaterial.

Man pflegt in der Mikrophotographie meist mit lichthoffreien orthochromatischen Platten zu arbeiten; so erscheint z. B. Perortho (Braunsiegel) als Universalplatte sehr geeignet. Erforderlich sind orthochromatische Platten unbedingt dann, wenn man Farbfilter verwenden muß, um bestimmte Kontraste im Bild zu erzielen. Da es bei der Wiedergabe mikroskopischer Bilder zuweilen aber nicht auf die Zwischentöne, sondern nur auf die scharfen Kontraste zwischen hell und dunkel ankommt, kann man im Einzelfall mit schwarz-weiß arbeitenden Platten (z. B. mit Graphos, die die sechsfache Belichtungszeit verlangen) bessere Resultate erzielen. Handelt es sich darum, durchsichtige Teilchen von leicht gelblicher Färbung stärker hervorzuheben, so greift man zur Chlorbromsilberplatte (Diapositivplatte), die gegen Gelb relativ unempfindlich ist, so daß Gelb wie dunkel wirkt. Für derartige Fälle lassen sich jedoch keine festen Regeln aufstellen. Die Wahl des richtigen Materials kann sich nur aus der Praxis ergeben.

#### 6. Photographische Technik.

Die allgemeine photographische Technik muß dem, der mikrographische Aufnahmen machen will, geläufig sein. Nachstehend sollen deshalb aus der Praxis nur einige kurze Erläuterungen gegeben werden, die sich auf unser Spezialgebiet beziehen. Da in den meisten Fällen die Erzielung eines harten kontrastreichen Negativs anzustreben sein wird, wählt man von vornherein einen hart arbeitenden Entwickler, wie Metolhydrochinon. Ist das Bild an sich kontrastreich, so kann auch das bequem zu handhabende, weicher arbeitende Rodinal durchweg Verwendung finden. Bei überbelichteten Platten kann es von Vorteil sein, die Entwicklung zu unterbrechen, sobald die in Betracht kommenden Einzelheiten gut zu sehen sind. Umgekehrt werden unterbelichtete Platten 10—15 Minuten weiterentwickelt und später mit Uran verstärkt. Sie liefern dann oft besonders kontrastreiche Bilder. Aus diesem Grund empfiehlt sich in bestimmten Fällen, die allerdings nur der Erfahrene beurteilen kann, absichtliche Unterbelichtung und spätere Uranverstärkung.

Als Fixierbad kommt nur das saure in Betracht, weil sonst häufig Farbstoff in den orthochromatischen Platten zurückbleibt. Besondere Sorgfalt ist auf das Auswaschen der Platten zu legen, weil andernfalls bei einer späteren etwaigen Verstärkung Fleckenbildung eintreten kann.

Zur Herstellung von Abzügen auf Papier eignen sich für unsere Zwecke in erster Linie glänzende, recht hart arbeitende Papiere, wie z. B. Agfa Bromid Kontrast BC1 weiß glänzend. Für die Reproduktion sind nur kontrastreiche Negative und Abzüge brauchbar, da durch den Raster ohnedies viele Feinheiten verloren gehen.

## II. Herstellung mikroskopischer Präparate.

### A. Objektträger und Deckgläser.

Kleinere Gegenstände, die mikroskopisch untersucht werden sollen, werden in der Regel auf einen Objektträger gelegt und mit einem Deckglas bedeckt.

Das gebräuchlichste Objektträgerformat ist das englische ( $76 \times 26$  mm). Dieses Format wird auch mit 1—3 kreisförmigen Hohlsliffen geliefert (Abb. 70), eine Ausführung, die insbesondere für mykologische Arbeiten gebraucht wird, die man mit Vorteil oft aber auch für andere Zwecke benutzen kann, z. B. wenn es sich um die Färbung kleinerer Objekte handelt, sowie für mikrochemische Reaktionen.

Die zur Verwendung gelangenden Deckgläser sollen im allgemeinen 0,15 bis 0,18 mm dick sein. Am handlichsten sind die quadratisch geschnittenen Deckgläser von 18 mm Seitenlänge. Nur für besondere Zwecke, z. B. für die Untersuchung von Haaren, Serienschnitten u. a., wählt man besser rechteckige Formate größerer Dimension.

Die aus dem Handel bezogenen Objektträger und Deckgläser müssen zur Beseitigung der zumeist vorhandenen dünnen Fettschicht vor dem Gebrauch einer Reinigung unterzogen werden. Für gewöhnlich genügt eine kurze Behandlung mit verdünnter Mineralsäure. Die Objektträger trocknet man nach dem Spülen mit Wasser mit einem Leinenlappen ab und bewahrt sie staubsicher auf.

Die Deckgläschen bringt man nach dem Abspülen zweckmäßig in einen möglichst weithalsigen, durch Kork zu verschließenden Stehkolben (sog. Maulaffen) von 30—50 cm Fassungsraum und bewahrt sie in diesem unter Alkohol auf. Erst vor dem Gebrauch werden sie dem Gefäß entnommen und mit einem weichen Leinenlappchen getrocknet.

Für bestimmte Zwecke, z. B. Sichtbarmachung von Bakteriengeißeln, wie für viele histologische und cytologische Präparate genügen so gereinigte Objektträger und Deckgläser jedoch nicht. In solchen Fällen reinigt man durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Nach gründlichem Auswaschen erfolgt dann die Aufbewahrung wie vorstehend erwähnt.

Deckgläschen und Objektträger, die beim Gebrauch mit färbenden, öligen oder harzigen Stoffen in Berührung gekommen sind, werden mit Kaliumbichromatschwefelsäure gereinigt. Die übrigen Deckgläschen spült man nach dem Gebrauch sofort mit Wasser gut ab und bringt sie wieder in den mit Alkohol beschickten Kolben.

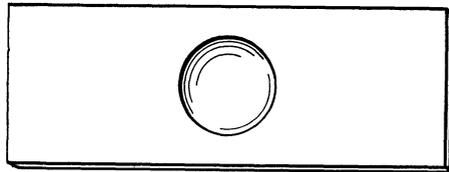


Abb. 70.

### B. Präparate aus Teilen höherer Pflanzen und Tiere sowie aus nichtorganisiertem Material<sup>1</sup>.

#### 1. Freihandtechnik.

##### a) Präparate aus pulverförmigen Substanzen.

Pulverförmige Substanzen aller Art werden häufig zunächst trocken ohne Anwendung eines Deckglases untersucht (Trockenpräparat), indem man sie auf dem Objektträger ausbreitet. Man erkennt auf diese Weise, z. B. in gemischten

<sup>1</sup> Ausführliche Angaben über die Herstellung mikroskopischer Präparate findet man in folgenden Spezialwerken: STRASSBURGER-KOERNICKE: Botanisches Praktikum. Jena: G. Fischer. ARTHUR MAYER: Erstes botanisches Praktikum. Jena: G. Fischer. B. ROMEIS:

Pulvern, das Vorhandensein von nichtorganisierten, insbesondere krystallinischen Stoffen. Beim Vorhandensein derartiger Substanzen versucht man mit Hilfe einer Flüssigkeit von geeignetem spezifischen Gewicht (z. B. Chloroform) eine Trennung der schweren und leichteren Teilchen herbeizuführen. Eine solche Sedimentierung bietet auch bei reinen Pflanzenpulvern nicht selten Vorteile, um die feineren und gröberen Anteile getrennt untersuchen zu können.

Weiter verteilt man eine kleine Probe des Pulvers auf dem Objektträger in frisch abgekochtem und wieder erkaltetem Wasser und legt ein Deckglas auf, nachdem man zuvor etwa vorhandene grobe Partikelchen, die die horizontale Lagerung des Deckglases verhindern könnten, mit Hilfe einer Präpariernadel beseitigt hat. Durch die Verwendung von frisch abgekochtem und rasch abgekühltem Wasser verhindert man das Auftreten von störenden Luftblasen im Präparat. Luftblasen lassen sich auch dadurch vermeiden, daß man das zu untersuchende Pulver zunächst mit Alkohol behandelt. Hierbei können jedoch bestimmte Stoffe vom Alkohol gelöst werden, was natürlich zu berücksichtigen sein wird. Bei tierischem Material verwendet man statt Wasser als Untersuchungsflüssigkeit physiologische Kochsalzlösung (0,8:100).

In vielen Fällen ist es erforderlich, neben dem mit Wasser hergestellten Präparat auch noch solche anzufertigen, bei denen je nach den besonderen Umständen Glycerin, fettes Öl oder Alkohol als Untersuchungsflüssigkeit Anwendung findet. Als Aufhellungsmittel für Präparate aus pulverförmigen Stoffen kommt in erster Linie Chloralhydrat, erforderlichenfalls JAVELLESche Lauge in Frage. Sehr fettreiche Pulver werden zur Erzielung klarer Bilder in einem Schälchen zunächst mit Äther oder einem ähnlichen Fettlösungsmittel behandelt (vgl. auch S. 513).

#### b) Zupf- und Quetschpräparate, Maceration.

Teilchen, die einerseits für die Herstellung von Schnitten zu klein, andererseits für die unmittelbare mikroskopische Untersuchung zu grob sind, werden nach entsprechender Erweichung durch Wasser oder Lauge (wenn nötig Kochen) mit Hilfe von zwei Präpariernadeln, erforderlichenfalls unter der Präparierlupe auf dem Objektträger bis zur hinreichenden Zerkleinerung zerzupft. Dies gilt namentlich für pflanzliches Material. Die Zupfpräparate liefern in manchen Fällen sogar sehr instruktive Bilder.

Genügend weiche Objekte kann man auch zwischen zwei Objektträgern zerquetschen (Quetschpräparate), um bessere Einsicht in ihre Zellelemente zu gewinnen.

Bei kleineren sehr harten pflanzlichen Objekten genügt Kochen mit Wasser oder Lauge oft nicht, um eine hinreichende Erweichung herbeizuführen. Man greift in solchen Fällen zur Maceration nach SCHULZE. Zu dem Zweck wird das Material mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure unter Zusatz einer kleinen Messerspitze Kaliumchlorat in einem Reagensglas zum Sieden erhitzt. Man gießt dann die Flüssigkeit in eine Schale mit Wasser, fischt das Objekt

---

Taschenbuch der mikroskopischen Technik (zoologisch). München: Oldenbourg. LEE u. MAYER: Grundzüge der mikroskopischen Technik für Zoologen. Berlin: Friedländer u. Sohn. — Die Anfangsgründe für beide Gebiete enthält: HAGER-TOBLER: Das Mikroskop. Berlin: Julius Springer. Handbuch der mikroskopischen Technik (II. Teil Mikrotomtechnik, XII. Teil Botanische Mikrotechnik). Stuttgart: Francksche Verlags-handlung. — An Spezialwerken, die sich mit der mikroskopischen Untersuchung der Lebensmittel befassen, seien genannt: MÖLLER-GRIEBEL: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. Berlin: Julius Springer. C. HARTWICH: Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung von BEYTHIEN, HARTWICH u. KLIMMER, Bd. 2. Leipzig 1915. G. GASSNER: Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genußmittel. Jena: Gustav Fischer.

heraus, wäscht es zur Entfernung des Chlors nochmals mit Wasser aus und zerfasert es dann mit Hilfe von Präpariernadeln, sofern die Zellen nicht schon durch den Druck des Deckglases auseinanderfallen.

### c) Herstellung von Freihandschnitten.

Alle dickeren Objekte müssen für die mikroskopische Untersuchung im durchfallenden Licht in dünne Scheiben zerlegt werden. Bei pflanzlichem Material genügt in den meisten Fällen das Schneiden aus freier Hand mit Hilfe eines Rasiermessers. Für sehr feste Gegenstände, die außerdem mit Wasser oder Glycerin aufgeweicht werden müssen (Hölzer u. dgl.), verwendet man ein Rasiermesser mit keilförmig geschliffener Klinge. Für zartere Objekte sind beiderseits hohlgeschliffene Messer mehr zu empfehlen. Die Rasiermesser müssen nach dem Gebrauch stets gut abgetrocknet und zeitweilig auf einem Streichriemen abgezogen werden. Zu empfehlen ist der mit Gebrauchsanweisung versehene chinesische Streichriemen von ZIMMER, dessen Seite 1 (Stein) zum Ausschleifen von Scharfen, Seite 2 und 3 (mit verschiedener Pasta bestrichen, die von Zeit zu Zeit erneuert werden muß) zum Anschleifen sehr stumpfer, Seite 4 (Leder), zum Abziehen dient.

Ist der zu schneidende Gegenstand so groß und fest, daß man ihn mit den Fingern bequem halten kann und daß er sich beim Schneiden nicht umbiegt, so nimmt man ihn zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand und schneidet mit dem angefeuchteten Rasiermesser, indem man dieses in waagrechtlicher Haltung schräg durch das Objekt zieht, zunächst einen dickeren Schnitt ab, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Sodann stellt man in gleicher Weise möglichst feine Schnitte her, die man mit einem feuchten Pinsel in Wasser — gewöhnlich unmittelbar auf den Objektträger — überträgt.

Ist der Gegenstand zu klein oder zu weich, um ihn frei schneiden zu können, so muß man ihn in Hollundermark einklemmen. Zu dem Zweck spaltet man ein etwa 5 cm langes Stück des käuflichen Hollundermarks mit dem Rasiermesser in der Längsrichtung etwa zur Hälfte, klemmt den Gegenstand in der gewünschten Lage in die Spalte und verfährt nun wie oben angegeben, indem man die Schneide des Messers rechtwinklig zur Richtung der Spalte durch das Hollundermark zieht.

In manchen Fällen sind Korkstückchen wegen ihrer größeren Festigkeit dem Hollundermark vorzuziehen.

Kleinere Gegenstände, die man nicht mit der Hand halten kann, die aber beim Einklemmen in Hollundermark oder Kork leiden würden, klebt man zweckmäßig mit einer dicken Lösung von Gelatine oder Gummi arabicum auf kleine Korke.

Im allgemeinen mache man die Schnitte nicht zu groß, weil sie sonst leicht zu dick ausfallen. Bei sehr hartem Material sind besonders kleine Schnitte geboten, damit das Messer nicht beschädigt wird. Gegenstände, die im frischen Zustand zu weich sind, härtet man zunächst durch etwa 24stündiges Einlegen in 70—80%igen Alkohol. Sollten sie hierbei zu spröde geworden sein, so überträgt man sie vor dem Schneiden in 50%igen Alkohol oder in ein Gemisch aus gleichen Teilen Weingeist und Glycerin. Diese Mischung eignet sich auch zur Erweichung harter Objekte, wie Holz u. dgl., nachdem zuvor längeres Einweichen in Wasser stattgefunden hatte. Beim Schneiden mit Alkohol behandelter Gegenstände muß auch das Messer mit Alkohol befeuchtet werden.

Von frischen tierischen Organen lassen sich mit dem Rasiermesser im allgemeinen keine brauchbaren Schnitte herstellen. Nur bei Organen festerer Konsistenz, wie z. B. Leber, gelingt dies. Im übrigen muß man die Objekte

zuvor härten. Dies geschieht, indem man Stückchen von höchstens 1 ccm Inhalt etwa 24 Stunden in Alkohol einlegt. Man beginnt hierbei mit Alkohol von 30% und steigt allmählich bis zu solchem von 90%. Kleinere Gegenstände lassen sich mitunter in der Weise schneiden, daß man sie zwischen Stücke gehärteter Leber klemmt.

Zur Erkennung feinerer Strukturen, und wenn es darauf ankommt eine größere Anzahl gleichmäßiger Schnitte zu erzielen, ist dieses Verfahren nicht geeignet.

In diesem Fall muß man zum Mikrotom greifen, nachdem die Objekte zuvor durch Gefrieren oder durch Einbetten in Paraffin oder Celloidin in einen hinreichend starren Zustand übergeführt wurden.

Auch pflanzliche Gegenstände, deren Zellstruktur genau untersucht werden soll, oder von denen man sehr dünne Schnitte in fortlaufender Reihe haben möchte, schneidet man nach entsprechender Vorbereitung mit Hilfe des Mikrotoms.

#### d) Dünnschliffe.

Aus nichtorganisierten Objekten (z. B. aus Mineralien und Metallen) lassen sich gewöhnlich keine für die mikroskopische Untersuchung brauchbaren Schnitte gewinnen. In solchen Fällen müssen Dünnschliffe hergestellt werden. Da diese Arbeit dem Nahrungsmittelchemiker aber nur ausnahmsweise begegnen dürfte, sei hier lediglich auf Spezialliteratur hingewiesen<sup>1</sup>.

## 2. Mikrotomtechnik.

### a) Fixieren und Einbetten der Objekte.

Für das Studium des feineren Aufbaues der Zellen von pflanzlichem oder tierischem Material ist es zumeist erforderlich, den betreffenden Teilen durch Einbettung in Paraffin, Celloidin oder dgl. oder durch Gefrierenlassen eine genügend feste Konsistenz zu verleihen, um sie in feinste Schnitte zerlegen zu können. Damit hierbei aber die ursprünglich vorhandene Struktur der einzelnen Zellen nach Möglichkeit erhalten bleibt, muß zuvor eine Fixierung des Materials erfolgen, die im wesentlichen auf einer Gerinnung der vorhandenen Eiweißstoffe beruht. Durch das Fixieren werden zugleich auch optische Verschiedenheiten innerhalb der Zelle verursacht, die unter Umständen zur Differenzierung dienen können. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß manche in fixierten Präparaten auftretenden Erscheinungen Kunsterzeugnisse sind. Eine vergleichende Untersuchung frischen Materials darf daher niemals unterlassen werden. Bei Gefrierschnitten kann man nicht selten von einer vorherigen Fixierung des Materials absehen.

Als Fixierungsmittel für Pflanzenteile kommen für uns hauptsächlich folgende in Betracht.

Alkohol 96—100%ig, Einwirkungsdauer bis zu 24 Stunden. Alkohol dringt rasch in die Gewebe ein und gewährleistet auch eine gute Färbbarkeit. Ein Nachteil ist die durch die Wasserentziehung verursachte Schrumpfung in den Geweben.

Alkoholeisessig (3 Vol. absoluter Alkohol, 1 Vol. Eisessig), ein Gemisch, das die Vorzüge des Alkohols aufweist, aber geringere Schrumpfung bewirkt.

KAISERS Sublimateisessiggemisch (10 g Sublimat, 3 g Eisessig, 300 g destilliertes Wasser). Die Flüssigkeit ist z. B. für die fleischigen Fruchtkörper der Pilze geeignet. Einwirkungsdauer nur bis zur vollständigen Durchtränkung des Gewebes.

<sup>1</sup> Handbuch der mikroskopischen Technik, X. u. XI. Teil. Stuttgart: Francksche Verlagshandlung.

FLEMMING'sche Lösung schwach (60 ccm 1%ige Chromsäure, 8 ccm 2%ige Osmiumsäure, 4 ccm Eisessig, 72 ccm destilliertes Wasser). Die Flüssigkeit gehört zu den besten Fixierungsmitteln für Plasma und Kernstruktur, dringt aber außerordentlich langsam ein. Die Objekte sollen daher nicht über 2—3 mm Seitenlänge haben. Einwirkungsdauer 24—48 Stunden.

Weitere Angaben über Fixierungsmittel findet man z. B. bei STRASSBURGER: Das botanische Praktikum, STEHLI und KOLUMBE: Die botanische Mikrotechnik.

Für tierische Objekte geeignete Fixierungsmittel sind unter anderen:

Formalin, mit 9 Teilen Wasser verdünnt, das als Universalfixiermittel gelten kann und häufig mit anderen kombiniert wird.

Sublimat in wäßriger oder alkoholischer Lösung, oft auch mit Zusatz von Eisessig, von denen namentlich die alkoholische Lösung sehr schnell eindringt, so daß nur eine kurze Einwirkungsdauer (1—3 Stunden) erforderlich ist.

FLEMMING'sche Lösung (s. oben).

Weitere Vorschriften finden sich bei ROMEIS und LEE-MAYER (vgl. Anm. S. 502).

Die Auswahl des für den Einzelfall geeignetsten Fixierungsmittels kann nur durch praktische Versuche getroffen werden. Die Größe der zu fixierenden Stücke soll im allgemeinen 0,5—1 cm, bei FLEMMING'scher Lösung 0,3 cm in der Seitenlänge nicht überschreiten. Je größer der Gegenstand, um so länger dauert die Fixierung. Die Menge des Fixierungsmittels soll etwa das 20—50fache des Volumens des zu fixierenden Gegenstandes betragen. Tritt während der Fixierung eine Trübung der Flüssigkeit ein, so muß sie abgossen und erneuert werden.

Nach der Fixierung wird das Fixierungsmittel gut ausgewaschen, und zwar alkoholische Flüssigkeiten mit entsprechend starkem Alkohol, wässrige Lösungen am besten durch fließendes Wasser. Das Auswaschen nimmt je nach der Größe des Objektes und der Art der Fixierungsflüssigkeit mehrere bis 24 Stunden (z. B. bei FLEMMING'scher Lösung) in Anspruch. Sehr wichtig ist das gründliche Auswaschen der mit Sublimat fixierten Stücke, da sonst bei der weiteren Behandlung Quecksilberniederschläge im Präparat entstehen. Beim Auswaschen beginnt man hier mit 35%igem Alkohol, den man nach einigen Stunden durch 70%igen ersetzt, wobei solange Jodtinktur oder Jodkaliumlösung zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit Kognakfarbe annimmt und sich nicht mehr entfärbt. Das überschüssige Jod entfernt man mit etwas Natriumthiosulfatlösung.

Bevor die fixierten Objekte eingebettet werden können, müssen sie zunächst entwässert werden, wobei zugleich eine Härtung erfolgt. Zu dem Zweck bringt man sie zunächst einige Stunden in 30%igen Alkohol dann in 50, 70, 90 und 96%igen Alkohol. Der letztere muß 24 Stunden einwirken. Im übrigen richtet sich auch hier die Einwirkungsdauer der einzelnen Alkoholstufen nach der Größe der Objekte. War bereits zum Fixieren Alkohol verwendet worden, so erübrigt sich natürlich eine besondere Alkoholbehandlung.

Als Einbettungsmittel kommt hauptsächlich Paraffin in Betracht. Man verwendet im Sommer ein schwerer schmelzbares (55—58° C), im Winter ein leichter schmelzbares (50—54° C) Paraffin. Aus dem 96%igen Alkohol kommen die Objekte zwecks vollständiger Entwässerung je nach der Größe 2—24 Stunden in absoluten Alkohol (Vorrat in gut verschlossener Flasche über entwässertem Kupfersulfat aufzubewahren). Hierauf überträgt man sie unter Einschaltung einer Zwischenstufe in ein mit Alkohol mischbares Paraffinlösungsmittel (Chloroform, Xylol, Benzol u. dgl.). Wird Xylol gewählt, so kommen die Objekte zunächst 2—12 Stunden in ein Gemisch aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Xylol, sodann in ein Gemisch aus 1 Teil absolutem Alkohol und 3 Teilen Xylol, hierauf in reines Xylol. Aus diesem führt man sie in eine Lösung von wenig Paraffin in Xylol über. Durch Zugabe von Paraffinspänen wird diese

Lösung immer mehr konzentriert, die man nunmehr in einen nach Art der Thermostaten konstruierten Paraffineinbettungsapparat (Abb. 71) bringt, dessen Innentemperatur nur einige Grade über dem Schmelzpunkt des Paraffins also nicht wesentlich über  $60^{\circ}$  steigen soll. Nach etwa 6stündiger Einwirkung

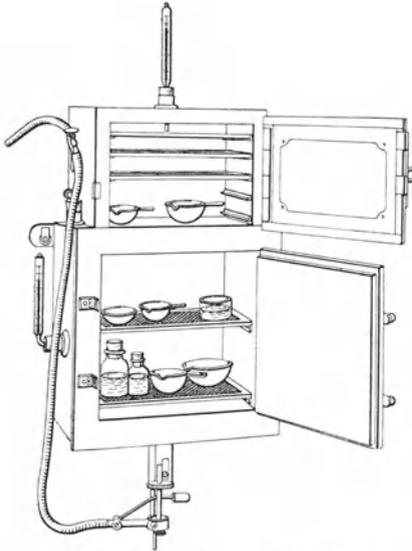


Abb. 71. Paraffineinbettungsapparat.

hat die konzentrierte Paraffinlösung das Objekt vollständig durchtränkt, so daß dieses nunmehr in reines geschmolzenes Paraffin übertragen werden kann. Sobald nach mehrstündigem Verweilen im Thermostaten das Lösungsmittel vollständig aus dem Objekt beseitigt ist — eventuell wechselt man das Paraffin noch einmal — kann die endgültige Einbettung erfolgen.

Hierzu verwendet man käufliche Einbettungsrähmchen, die auf eine Glasscheibe gelegt werden (Abb. 72), Papierkästchen, leere Deckglasschachteln oder dgl., bei sehr kleinen Gegenständen auch Uhrgläschen. Nachdem die Innenfläche des betreffenden Kästchens oder dgl. mit einer ganz dünnen Schicht Glycerin bestrichen ist, wird der Hohlraum zum größten Teil mit geschmolzenem Paraffin angefüllt. Sobald das Paraffin so weit abgekühlt ist, daß das Objekt darin nicht mehr zu Boden sinken würde — dies ist

meist schon nach wenigen Sekunden der Fall — überträgt man das Objekt mit einem erwärmten Spatel in das Kästchen, bringt es mit Hilfe erwärmter Präpariernadeln in die richtige Lage (Orientierung) und gießt rasch so viel Paraffin hinzu, daß der Gegenstand vollständig davon umgeben ist. Nunmehr kommt es darauf an, das Paraffin möglichst rasch zum Erstarren zu bringen. Deshalb taucht

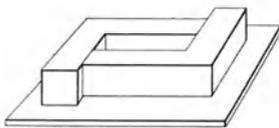
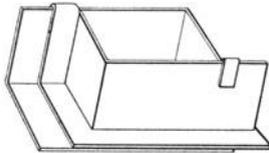


Abb. 72.  
Einbettungsrähmchen.

man das Kästchen bis zu  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe schnell in eine größere Schale mit kaltem Wasser und bläst zugleich vorsichtig von oben auf das noch flüssige Paraffin. Sobald sich auf der Oberfläche eine widerstandsfähige Haut gebildet hat, so daß kein Wasser mehr in den Block eindringen kann, läßt man die Form rasch untersinken. Nach einer halben Stunde ist der Paraffinblock vollständig erstarrt und kann von seiner Hülle befreit werden. Die in Paraffin eingebetteten Objekte halten sich jahrelang unverändert.

Celloidin wird bei großen Objekten, die keine zu dünnen Schnitte erfordern, sowie bei hartem Material als Einbettungsmittel angewandt. Das Verfahren ist jedoch erheblich zeitraubender als das zuvor geschilderte. Sein Hauptvorzug besteht darin, daß das

Einbettungsmaterial aus den Schnitten nicht entfernt zu werden braucht, weil es bei Färbungen im allgemeinen nicht stört. Die Schnitte sind auch unempfindlicher gegen Verletzungen. Außerdem zeigen die Gewebe nur geringe Schrumpfungen, weil nur bei Zimmertemperatur gearbeitet wird.

Zur Herstellung der erforderlichen 2,4 und 8%igen Lösung in Äther-Alkohol schneidet man das in Tafeln käufliche Celloidin in kleine Späne und trocknet sie an der Luft, wobei sie ein hornartiges Aussehen annehmen. Dann läßt man

die abgewogenen Mengen in weithalsigen Glasstöpselgläsern in etwas absolutem Alkohol 24 Stunden lang quellen und setzt hierauf eine entsprechende Menge eines Gemisches von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther zu. Die Auflösung nimmt mehrere Tage in Anspruch. Die Lösungen müssen klar sein.

Die entwässerten Objekte kommen nunmehr aus dem absoluten Alkohol in Alkohol-Äther (1 + 1) und hierauf je einen bis mehrere Tage in die 2%ige, die 4%ige und schließlich in die 8%ige Lösung. Sind sie von letzterer gut durchtränkt, was stets mehrere Tage in Anspruch nimmt, so bringt man sie mit der Flüssigkeit in eine mit eingeschliffenem Deckel versehene Glasdose (z. B. in ein flaches Wäageglas). Anfangs wird der Deckel durch Schiefstellung nur wenig gelüftet, um ein zu rasches Eindunsten der Flüssigkeit zu verhindern. Das Glasgefäß mit Inhalt bleibt so lange stehen, bis die Oberfläche des Celloidins auf einen leichten Druck mit dem Finger nicht mehr nachgibt, was mehrere Tage bis Wochen dauert. Hierauf schneidet man einen viereckigen Block aus dem gallertigen Celloidin heraus, so daß das Präparat allseitig noch mehrere Millimeter dick vom Einbettungsmaterial umgeben ist und bringt ihn zwecks endgültiger Härtung einen bis mehrere Tage lang in 80%igen Alkohol. Danach kann der Block in 70—85%igem Alkohol oder in einem Gemisch aus gleichen Teilen Glycerin und 85%igem Alkohol unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden.

Das Einbetten in Gelatine ist ebenso wie das in Gummi ein sehr schonendes Verfahren, das besonders bei wasserreichen Organen, die nicht entwässert werden sollen, angewandt wird. Die Gelatineeinbettung kommt z. B. bei histologischen Wurstuntersuchungen in Betracht<sup>1</sup>. Zu dem Zweck werden etwa haselnußgroße Wurststücke mit verdünntem Formalin (1 + 9) über Nacht fixiert. Nach dem Auswaschen des Fixierungsmittels führt man die Objekte in 12,5%ige mit 1%igem Carbolwasser hergestellte Gelatinelösung über und stellt sie 3 Stunden in den Brutschrank. Hierauf kommen die Teilchen nochmals 3 Stunden in 25%ige Gelatinelösung, in der man sie nach der Herausnahme aus dem Brutschrank erstarren läßt. Das Schneiden erfolgt in diesem Fall mit dem Gefriermikrotom (vgl. S. 508).

Eines der Schnellhärtungs- und Einbettungsverfahren läßt sich anwenden, wenn auf die Schrumpfungen der Zellen keine Rücksicht genommen zu werden braucht, z. B. beim Nachweis von Bakterien in Geweben. Man arbeitet nach LUBARSCHE bei erhöhter Temperatur (etwa 50°) und bringt die dünnen Organstücke zunächst 15 Minuten in verdünntes, nochmals zu wechselndes Formalin (1 + 9), je 10 Minuten in mehrfach zu wechselnden 90%igen und absoluten Alkohol, dann in Anilinöl, bis sie völlig durchsichtig werden (20—30 Minuten), hierauf in Xylol, das so oft zu erneuern ist, bis es nicht mehr gelb gefärbt wird. Schließlich kommen die Präparate über 1 Stunde in verflüssigtes Paraffin und werden dann in Paraffin eingeschmolzen. Das Verfahren nimmt nur 2—3 Stunden Zeit in Anspruch.

### b) Schneiden mit dem Mikrotom.

α) Art und Anwendungsweise der Mikrotome; Gefrierschnitte. Mikrotome werden in verschiedener Konstruktion hergestellt. Die Grundlage ist bei allen die gleiche. Es wird stets ein Messer in bestimmter Höhe gegen das zu schneidende Objekt bewegt, wobei das Objekt selbst festgehalten und mit Hilfe einer Mikrometerschraube um eine gewünschte Strecke gehoben bzw. vorgeschoben oder das Messer um eine entsprechende Strecke unter die Schnittfläche gesenkt wird. Auf diese Weise lassen sich die Gegenstände in gleichmäßig dünne Scheiben zerlegen.

<sup>1</sup> Vgl. E. BREUSCH: Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1930, 40, 430; E. ESCHER 1931, 41, 120.

Bei den einfachsten Formen der Mikrotome, den sog. Handmikrotomen, wird das Messer — ein gewöhnliches Rasiermesser oder ein größeres Mikrotommesser — mit der Hand über zwei Gleitschienen aus Glas oder Stein geführt. Solche Mikrotome (Abb. 73 und 74) werden von den meisten größeren mechanischen Werkstätten zu niedrigen Preisen hergestellt und auch mit einem besonderen

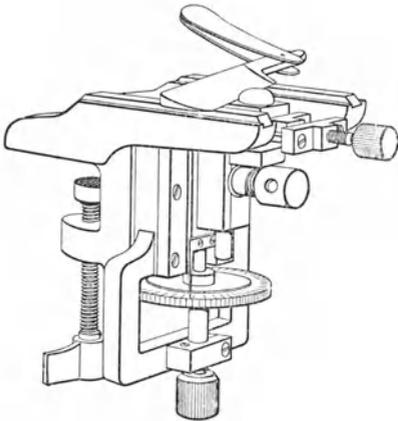


Abb. 73.

Halter geliefert, der die Verwendung gewöhnlicher Rasierapparatklingen gestattet. Bei den teuren Konstruktionen, die für feinere Arbeiten gebraucht werden, ist das Messer in einen Schlitten gespannt, der in einer Gleitbahn von Glas oder geschliffenem Metall mit der Hand oder mit einer Kurbel bewegt wird. Eine einfachere aber sehr brauchbare Ausführung dieser Art (kleines Schlittenmikrotom) zeigt Abb. 75.

Härtere pflanzliche Gegenstände kann man, wenn es nicht auf höchste Feinheit ankommt, unmittelbar oder in Kork eingespannt schneiden. Für sehr harte Gegenstände, wie Holz, werden von manchen Firmen besondere Mikrotome hergestellt.

Sehr wasserreiche Gegenstände lassen sich leicht auch im gefrorenen Zustand schneiden.

Das Gefrieren der Objekte wird durch schnelle Verdunstung von Äther, Chloräthyl oder flüssiger Kohlensäure bewirkt. Für praktische Zwecke ist das Gefrierverfahren zumeist sehr wertvoll, da es sehr rasches Arbeiten gestattet. Auch kleinere botanische Objekte lassen sich mit dem Gefriermikrotom schneiden, indem man sie zunächst in ein frisches Kartoffelstückchen einbettet und mit diesem zum Gefrieren bringt. Für die Untersuchung feinerer

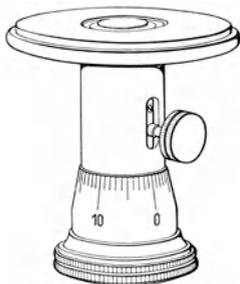


Abb. 74. Zylindermikrotom.

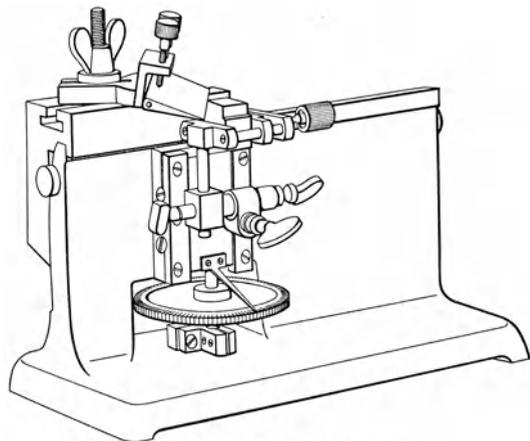


Abb. 75. Schlittenmikrotom.

Objekte, die oft durch das Gefrieren leiden, ist jedoch die Einbettung in Paraffin oder Celloidin nicht zu umgehen.

Gefriereinrichtungen lassen sich an den meisten Mikrotomen anbringen. Man bezeichnet aber besonders hierfür geeignete Konstruktionen als Gefriermikrotome (Abb. 76). Am meisten wird neuerdings wohl mit einem Kohlendioxidgefrierapparat (Abb. 77) gearbeitet, der unmittelbar an eine in liegender Stellung befindliche Kohlendioxidbombe anzuschließen ist, weil nach diesem Verfahren das Gefrieren am schnellsten geht und außerdem auch größere

Objekte zum Gefrieren gebracht werden können. Muß man von flüssiger Kohlensäure absehen, so ist Äthylchlorid dem Äther im allgemeinen vorzuziehen. Für beide Flüssigkeiten sind besondere, für die Aufnahme der Objekte bestimmte Gefriertische konstruiert, die sich ebenfalls an den meisten Mikrotomarten anbringen lassen.

Beim Schneiden mit dem Gefriermikrotom muß auch das Messer gekühlt werden — z. B. durch Verdunsten von Äther — weil sonst die Schnitte sogleich auftauen, wobei sie oft schwer transportierbar werden.

**β) Herstellung und Aufkleben von Paraffinschnitten:** Sollen aus einem nach dem oben geschilderten Verfahren (S. 506) in Paraffin eingebettetem Objekt Schnitte hergestellt werden, so wird der Block zunächst mit einem erwärmten Messer würfelförmig beschnitten. Den Würfel schmilzt man sodann mit verflüssigtem Paraffin auf den Paraffintisch des Mikrotoms oder auf ein kleines Holzklötzchen, das sich in die Mikrotomklemme einspannen läßt und kühlt einige Minuten durch fließendes Wasser. Jetzt erst erfolgt das endgültige Beschneiden des Blockes mit erwärmtem Skalpell in der Weise, daß man ein nach unten zu breiter werdendes vierkantiges 1—1,5 cm hohes Prisma erhält, wobei darauf zu achten ist, daß das eingebettete Objekt oben allseitig noch von 1—2 mm Paraffin bedeckt bleibt.

Das Schneiden selbst geschieht in der Regel mit quergestelltem trockenem Mikrotommesser, wobei der Block so orientiert ist, daß zwei seiner Seiten parallel zur Messerschneide liegen. Nur größere oder schwer schneidbare Objekte werden mit schrägstehendem Messer geschnitten, so daß das Messer zuerst eine Ecke des Blockes trifft. Während mit der rechten Hand das Messer unter Vermeidung von Druck langsam durch das Objekt gezogen wird — die Gleitbahnen des Schlittens müssen gut geölt sein — wird von der linken jeder Schnitt mit Hilfe eines feinen, etwas angefeuchteten Pinsels beim Entstehen, wenn nötig, vorsichtig niedergehalten, damit er sich nicht rollt,

dann vom Messer abgehoben und auf einen Objektträger übergeführt. Nur wenn man Bänder schneiden will, das heißt, wenn ganze Serien sich folgender Schnitte mit den Rändern aneinander haften sollen, entfernt man die Schnitte nicht vom Messer. Die Bänderbildung wird durch rasches Schneiden begünstigt; hierbei schiebt jeder neue Schnitt immer den vorhergehenden auf der Messerschneide zurück, wobei sich die Ränder durch Adhäsion vereinigen.

Im Winter ist es unter Umständen erforderlich, das Mikrotommesser vor dem Schneiden mit Hilfe des Bunsenbrenners anzuwärmen.

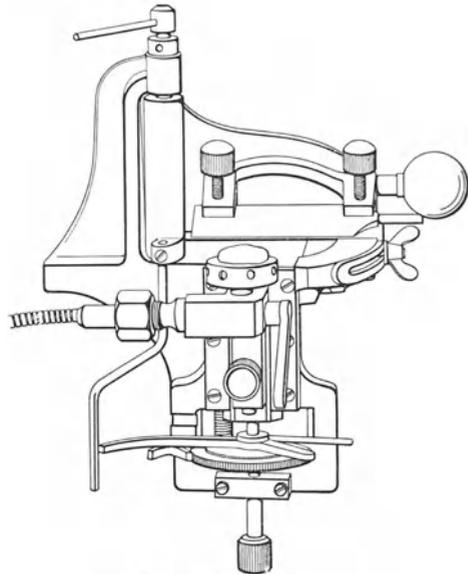


Abb. 76. Gefriermikrotom.

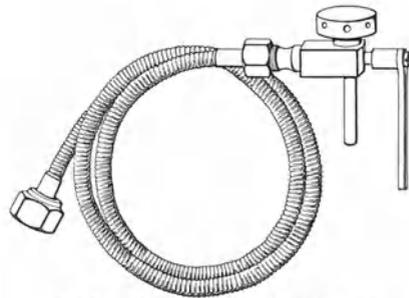


Abb. 77. Kohlensäuregefrierapparat.

Bevor die Schnitte einer weiteren Behandlung unterworfen werden, klebt man sie zweckmäßig auf sorgfältig gereinigte (vgl. S. 501) Objektträger oder Deckgläser auf. Die einfachste Aufklebemethode ist die mit destilliertem Wasser, die allerdings bei pflanzlichen Objekten oft versagt, während sie bei tierischem Material zumeist sehr gute Ergebnisse liefert, ausgenommen, wenn die Objekte mit Chrom-Osmium-Essigsäure (FLEMMINGScher Lösung) fixiert worden waren. Die Schnitte werden mit ihrer glänzenden Seite — das ist die Unterseite, ihre Oberseite ist matt — auf Deckgläser oder Objektträger gelegt, und von der Seite her wird mit Hilfe einer kleinen Pipette soviel destilliertes Wasser zugegeben, bis die Schnitte eben auf dem Wasser schwimmen. Hierauf erwärmt man sie auf etwa 40°, am besten in einem Brutschrank. Bei der langsamen Verdampfung des Wassers strecken sich die Schnitte, so daß sie beim Antrocknen der Glasunterlage dicht und fest anhaften. Einen etwaigen großen Überschuß an Wasser läßt man nach der Streckung der Schnitte ablaufen.

Sicher geht man stets, wenn man das Aufkleben mit Eiweißglycerin allein oder auch unter Zusatz von Wasser vornimmt. Zu dem Zweck werden gleiche Mengen frisches Eiklar und Glycerin durch Schütteln gut gemischt und dann filtriert. Dem Filtrat setzt man ein kleines Stückchen Campher oder Thymol hinzu um bei der Aufbewahrung ein Verderben zu verhindern. Ein kleineres Tröpfchen dieser Flüssigkeit wird auf die Objektträger oder Deckgläser gebracht und dort mit dem sauberen Finger zu einer hauchdünnen

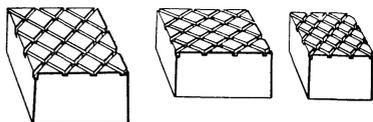


Abb. 78. Stabilitklötzchen.

Schicht verrieben. Nach Übertragung der Schnitte drückt man sie vorsichtig mit der Fingerspitze an, gibt dann, sofern sie nicht ganz glatt sind, von der einen Seite wenig destilliertes Wasser hinzu und verfährt dann genau wie vorstehend beschrieben. Nach dem Trocknen der Schnitte erwärmt man auf etwa 70° um das Eiweiß zu koagulieren. Das Paraffin schmilzt hierbei. Eiweiß ist zum Aufkleben übrigens ungeeignet, wenn die Schnitte mit Laugen oder starken Säuren behandelt werden sollen.

Die in der einen oder anderen Weise aufgeklebten Paraffinschnitte sind, wenn sie vor Staub geschützt aufbewahrt werden, unverändert haltbar und können zu jeder Zeit weiter bearbeitet werden.

γ) **Schneiden der Celloidinblöcke:** Die bis zum Schneiden in 85%igem Alkohol oder in Glycerin-Alkohol aufbewahrten Blöcke (vgl. S. 506) werden würfelförmig zugeschnitten und mit dicker Celloidinlösung auf Stabilitklötzchen (Abb. 78) befestigt. Hierauf kommen sie nochmals einige Minuten in Alkohol, damit die Verbindung fest wird. Das Schneiden (Schnittdicke 20—40  $\mu$ ) erfolgt mit schräg gestelltem Messer, das man mit 70%igem Alkohol reichlich befeuchtet. Nach jedem zweiten oder dritten Schnitt ist der Alkohol zu ergänzen, damit die Schnitte sich vom Messer lösen und auf diesem schwimmen. Sie werden mit einem Pinsel oder einer Pinzette abgehoben und in ein Schälchen mit 70%igem Alkohol übertragen.

Das Aufkleben der Celloidinschnitte ist nicht unbedingt erforderlich. Sie lassen sich auch so unschwer weiter verarbeiten, weil die Einbettungsmasse nicht entfernt zu werden braucht, da sie auch beim Färben kaum störend wirkt. Sollen die Schnitte aufgeklebt werden, so verwendet man verflüssigte Glycerin-gelatine, die man mit dem Finger in ganz dünner Schicht ausstreicht. Die mit glattem Filtrierpapier gut angedrückten Schnitte werden dann zwecks Härtung der Gelatine mit Formalindämpfen oder mit verdünntem Formalin (1 + 9) behandelt.

### 3. Behandlung ungefärbter Präparate; Aufhellen; Anwendung von Reagenzien.

Die Untersuchung ungefärbter Objekte, seien es aus Pulvern hergestellte (vgl. S. 502), Zupf- oder nicht eingebettete Schnittpräparate, erfolgt gewöhnlich in Wasser, bei tierischem Material besser in physiologischer Kochsalzlösung.

Dient als Untersuchungsflüssigkeit Wasser, so empfiehlt es sich frisch abgekochtes und wieder abgekühltes (also praktisch luftfreies) Wasser zu verwenden um die Bildung von Luftblasen zu verhüten (vgl. S. 502). Vorhandene Luftblasen werden aus empfindlichen Präparaten am besten mit Hilfe der Luftpumpe entfernt, andernfalls durch Zugabe von Alkohol, der dann wieder durch Wasser verdrängt werden kann.

Aus Paraffinpräparaten muß zunächst das Paraffin entfernt werden. Zu dem Zweck kommen die auf Objektträgern oder Deckgläschen aufgeklebten Schnitte in Xylol, wo sie bis zur vollständigen Lösung des Paraffins verbleiben. Nach der Xylolbehandlung können die Schnitte sofort in Kanadabalsam (vgl. S. 534) eingebettet werden. Will man sie zunächst in anderen Flüssigkeiten, wie Wasser oder Glycerin, untersuchen, so bringt man sie aus dem Xylol nacheinander in absoluten, 90%igen, 70%igen Alkohol, dann in Wasser, verdünntes Glycerin (1 + 1), schließlich in reines Glycerin. Für Objektträger verwendet man hierbei am besten Glascüvetten (vgl. S. 515), für Deckgläschen Blockschälchen (Abb. 79).

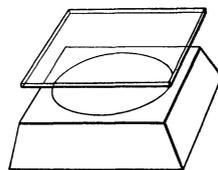


Abb. 79. Blockschälchen.

Aus Celloidinschnitten kann das Celloidin durch absoluten Alkohol entfernt werden. Dies ist jedoch zumeist nicht nötig, da das Celloidin durchsichtig ist und sich in Glycerin noch mehr aufhellt. Man kann daher die Celloidinschnitte aus Alkohol unmittelbar in Glycerin übertragen.

Häufig ist eine Aufhellung der Präparate erforderlich, die entweder durch Einlegen in stark lichtbrechende Flüssigkeiten oder durch Behandeln mit Chemikalien erfolgt, die störende Färbungen oder Inhaltsstoffe beseitigen. Aufhellungsmittel mit starkem Lichtbrechungsvermögen für Wasserpräparate ist Glycerin, dessen aufhellende Kraft mit der Konzentration steigt, für entwässerte Präparate Kanadabalsam, Nelkenöl, nicht eingedicktes Cedernöl.

Von Chemikalien werden namentlich für die Aufhellung pflanzlicher Präparate vorwiegend Kali- oder Natronlauge, JAVELLESche Lauge und konzentrierte Chloralhydratlösung verwendet.

Alkalilaugen, die man je nach Bedarf in verschiedener Konzentration benutzt, rufen hauptsächlich die folgenden bei der Untersuchung zu berücksichtigenden Wirkungen hervor: Zellmembranen quellen; sie verändern dadurch ihre Gestalt und Dimensionen. Solche Präparate sind daher zu Messungen ungeeignet. Verholzte Membranen werden gelb gefärbt (Cellulosewände bleiben farblos). Stärke wird verkleistert; die Form der Stärkekörner und ihre Dimensionen müssen daher stets vor dem Zusatz von Alkali festgestellt werden. Fette werden verseift. Eiweißkörper (z. B. Aleuronkörner) werden gelöst.

Das Reagens bereitet man, indem man reines Ätzalkali in destilliertem Wasser bis zur Sättigung löst und die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser mischt. Da die Lösung begierig Kohlensäure anzieht und hierdurch trübe und schwächer wird, werden die Flaschen mit gut schließenden Gummistopfen verschlossen.

JAVELLESche Lauge (Kaliumhypochloritlösung) besitzt ebenso wie Natriumhypochloritlösung ein außerordentliches Bleichungsvermögen. Sie wird daher

bei sehr stark gefärbten Objekten (besonders bei der Untersuchung von Kaffeeersatzstoffen) angewandt. Die Bleichung richtet sich nach der Intensität der Färbung und kann mitunter mehrere Tage dauern. Nicht gebleicht werden nur verkohlte Teilchen und das z. B. in der Fruchtwand vieler Kompositen vorkommende Phytomelan. Die Bleichung der Objekte nimmt man nicht auf dem Objektträger, sondern in bedeckten Glasschälchen vor, indem man nach mehrstündiger Einwirkung das Bleichmittel so oft erneuert, bis der gewünschte Aufhellungsgrad erreicht ist. Die Bleichflüssigkeit wird dann sogleich durch Auswaschen mit Wasser größtenteils beseitigt. Zu stark gebleichte Präparate können, nachdem mit verdünnter Essigsäure neutralisiert wurde, durch Safraninlösung (vgl. S. 519) wieder angefärbt werden.

Eine stark wirkende JAVELLESche Lauge stellt man sich durch Sättigen 10%iger Kalilauge mit Chlor oder nach folgender Vorschrift her: 20 Teile Chlorkalk übergießt man mit 100 Teilen Wasser und läßt unter Umschütteln einen Tag stehen. Andererseits löst man 25 Teile Kaliumcarbonat in 25 Teilen Wasser. Beide Flüssigkeiten werden zusammengewaschen, und das Gemisch bleibt in verschlossener Flasche einen oder mehrere Tage zum Absitzen stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird dann vorsichtig vom Bodensatz abgegossen und gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Chloralhydrat in konzentrierter wäßriger Lösung (5 + 2) ist ebenfalls ein vorzügliches Aufhellungsmittel. Es wirkt hauptsächlich durch Lösung der Zellinhaltsstoffe (Farbstoffe, Harze, Fette, Stärke und Aleuron) ohne eine wesentliche Quellung der Zellwände herbeizuführen (Vorzug vor den Laugen!). Die bei gewöhnlicher Temperatur langsame Wirkung läßt sich durch Erwärmen bis zum Sieden (am besten im Reagensglas) sehr beschleunigen.

Als Aufhellungsmittel für tierische Objekte kommt einerseits Eisessig, andererseits 5%ige Kalilauge (z. B. für Organpräparate in diätetischen Nährmitteln, organotherapeutischen Präparaten u. dgl.) in Betracht. Mit FLEMMINGscher Lösung fixierte dunkelgewordene Objekte hellt man durch 3%iges Wasserstoffsuperoxyd auf.

Um sich bei pflanzlichen Objekten über die Zusammensetzung der Zellwände und der Inhaltsstoffe Klarheit zu verschaffen, läßt man auf die Präparate gewisse Reagenzien einwirken. Dies geschieht im allgemeinen entweder in der Weise, daß man den Schnitt, das Pulver oder das durch Zerzupfen gewonnene Material in einen Tropfen der betreffenden Reagensflüssigkeit überträgt und ein Deckglas auflegt, oder, indem man zu dem in Wasser oder Glycerin befindlichen Objekt einen Tropfen des Reagenses von der Seite des Deckglases her zutreten läßt, was durch gleichzeitiges Saugen mit einem Stück Filtrierpapier auf der gegenüberliegenden Seite des Deckglases beschleunigt wird.

Die wichtigsten Reagenzien sind folgende:

1. Jodjodkalium. 2 g Jodkalium, 1 g Jod, 100 g Wasser.

Die Lösung wird je nach Bedarf verdünnt. Sie färbt Stärke blau, Glykogen und Amylodextrin rotbraun, Fett braun, Inulin gelb, Eiweißstoffe gelb bis braun, verholzte, verkorkte und cutinisierte Membranen gelbbraun.

Ebenso wirkt alkoholische Jodlösung (mit Alkohol verdünnte Jodtinktur), die man z. B. bei der Prüfung fettreicher Objekte auf Stärke verwendet. Die Stärkereaktion tritt aber nur bei Gegenwart von etwas Wasser ein.

2. Chloraljod nach A. MEYER. 5 g Chloralhydrat und 2 g Wasser werden mit einem Überschuß fein zerriebenen Jods stehen gelassen. Vor dem Gebrauch wird umgeschüttelt. Die Flüssigkeit eignet sich besonders für den Nachweis sehr kleiner und nur in geringer Menge vorhandener Stärkekörner. Diese vergrößern sich durch Aufquellen und werden durch die Blaufärbung dann leicht sichtbar.

3. Chlorzinkjod. 25 Teile Chlorzink und 8 Teile Jodkalium in 8,5 Teilen Wasser gelöst, dazu zerriebenes Jod bis zur Sättigung der Lösung.

Die Objekte werden in einen Tropfen des Reagenses eingelegt. Cellulose wird blau bis blauviolett gefärbt, verholzte Membranen gelb bis braun, verkorkte und cutinisierte braun.

Ähnlich wirkt Jod-Schwefelsäure. Man läßt zunächst Jodjodkalium auf das Objekt einwirken, saugt die überschüssige Flüssigkeit mit Filtrierpapier ab und gibt einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu.

4. Konzentrierte Schwefelsäure. Sie löst alle pflanzlichen Membranen mit Ausnahme der verkorkten. Etwas mit Wasser verdünnte Schwefelsäure dient als Reagens auf Kalksalze, die sie in nadelförmige Gipskrystalle überführt.

5. Chromsäure. Die 50%ige wäßrige Lösung löst verkorkte Lamellen viel langsamer auf als alle anderen.

6. Phloroglucin-Salzsäure. Verholzte Membranen färben sich mit der Flüssigkeit leuchtend rot bis kirschrot. Da sich das Reagens nicht hält, stellt man sich eine konzentrierte alkoholische Phloroglucinlösung her und verwendet bei Bedarf je einen Tropfen von dieser Lösung und von 10%iger Salzsäure.

7. Anilinsulfat. Man löst Anilinsulfat bis zur Sättigung in Wasser und fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu.

Verholzte Zellwände färben sich goldgelb. Ähnlich wirkt Anilinchlorhydrat.

8. Sudan-Glycerin. Sudan III 0,01 g, 96%iger Alkohol 5 g, Glycerin 5 g.

Verkorkte und cutinisierte Lamellen färben sich beim Erwärmen in Sudan-Glycerin leuchtend orangerot, desgleichen Fette.

9. Kupferoxydammoniak. Eine frisch hergestellte Lösung von Kupferhydroxyd in starkem Ammoniak löst nur die aus reiner Cellulose bestehenden Zellwände auf, dagegen nicht verholzte und verkorkte Membranen sowie tierische Fasern.

10. Eisenchlorid. Man stellt sich das Reagens durch Verdünnen der officinellen Eisenchloridlösung je nach Bedarf mit 9 oder mehr Teilen Wasser her. Gerbstoffe werden tiefgrün, braungrün oder blauschwarz.

11. Vanillin-Salzsäure. 0,005 g Vanillin, 0,5 g Alkohol, 3 g Salzsäure 25%ig.

Die gerbstoffreichen Zelleinschlüsse (Inklusen), überhaupt alle Catechingerbstoffe färben sich leuchtend rot.

12. Osmiumsäure. Die wäßrige Lösung 1:100 schwärzt oder bräunt Fette. Da sich auch ätherische Öle und Gerbstoffe mit Osmiumsäure dunkel färben, ist die Feststellung der Lösungsverhältnisse in Alkohol und Äther erforderlich.

13. Alkannin. Das käufliche Alkannin wird in absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und filtriert. Fett wird rot gefärbt, auch Harze und ätherische Öle, die jedoch zum Unterschied von Fett in Alkohol löslich sind.

14. SCHULTZESCHES Macerationsgemisch. Salpetersäure wird mit etwas festem Kaliumchlorat versetzt. Werden die Objekte in diesem Gemisch erwärmt, so zerfallen sie infolge Lösung der verkittenden Pektinstoffe in ihre Zellelemente. Bei sehr vorsichtiger Anwendung ist die Methode auch zur Trennung von Muskelfasern brauchbar.

15. Äther löst Fette und ätherische Öle.

16. Alkohol, absoluter, löst ätherische Öle und Harze, dagegen nicht Fette, ausgenommen Ricinusöl.

17. FEHLINGSche Lösung wird in Schnitten, die reduzierenden Zucker enthalten, beim Erwärmen zu rotem Kupferoxydul reduziert. Man trinkt

die nicht zu dünnen Schnitte mit konzentrierter Kupfersulfatlösung, spült rasch mit Wasser ab und bringt sie in die siedende alkalische Seignettesalzlösung.

18. Chinesische Tusche dient zum Nachweis von Pflanzenschleim. Man bringt die trockenen Objekte, insbesondere Pulver, rasch in wenige Tropfen einer Tuscheanreibung und beobachtet sofort nach dem Auflegen eines Deckglases. Die Schleim enthaltenden Teilchen erscheinen dann sehr bald als helle Stellen im dunklen Präparat, weil der Schleim beim Quellen die Kohleteilchen der Tusche vor sich herschiebt.

#### 4. Färbung von Schnittpräparaten.

Besondere Färbungen werden in der tierischen Histologie fast immer, bei der Untersuchung von Schnitten aus pflanzlichem Material etwas weniger häufig angewandt. Sie haben den Zweck die Zellelemente besser zu differenzieren, im ungefärbten Zustand nicht erkennbare Teilchen sichtbar zu machen und zum Teil auch Aufklärung über die stoffliche Beschaffenheit bestimmter Teilchen zu geben.

Färbungen kommen dadurch zustande, daß gewisse Teile der Zellen oder Gewebe manche Farbstoffe stärker aufspeichern als andere Teile. Werden alle Elemente mehr oder weniger gleichmäßig gefärbt, so nennt man die Färbung eine diffuse. Solche Färbungen haben wenig Wert. Werden nur einzelne Elemente der Zellen oder Gewebe stärker gefärbt, so spricht man von einer spezifischen oder elektiven Färbung. Je nachdem spezifische Färbungen von Gewebeelementen oder nur von bestimmten Zellteilen hervorgerufen werden, unterscheidet man histologische und cytologische Färbungen. Bei den letzteren handelt es sich hauptsächlich um Kern- und Plasmafärbungen.

Da das Speicherungsvermögen der verschiedenen Zellteile gegenüber verschiedenen Farbstoffen ein verschiedenes ist, so können durch geeignete Auswahl der Farbstoffe Doppel- und Mehrfachfärbungen hergestellt werden, indem man die Präparate mit mehreren Farbstoffen nacheinander oder mit einem Gemisch derselben färbt.

Viele Farbstoffe werden unmittelbar von den Zellteilen aufgenommen; sie geben substantive oder direkte Färbungen. Andere Farbstoffe bedürfen zur Fixierung eines Zwischenträgers, einer Beize, die sich mit den Organteilen verbindet und ihrerseits den Farbstoff speichert. Solche Beizen sind Aluminiumsalze, Eisensalze, Chromsäure, Chromate, Sublimat u. a. Derartige Färbungen werden adjektive genannt. Die Beizen läßt man entweder mit dem Farbstoff in einer Lösung oder vorher getrennt einwirken.

Die Färbung kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden. Entweder läßt man von dem Objekt so viel Farbstoff absorbieren, daß der gewünschte Ton erreicht ist, und unterbricht dann den Färbevorgang (progressive Färbung). Oder man überfärbt die Objekte und zieht dann mit Alkohol, Wasser oder anderen Flüssigkeiten so viel Farbe aus, daß der richtige Färbegrad erreicht wird. Man nennt dieses Entfärben „Differenzieren“, den Färbevorgang eine regressive Färbung. Welchen Weg man einschlagen will, hängt von der Art des Objektes und der persönlichen Neigung ab.

Tierische Objekte können einer Stückfärbung unterworfen werden, d. h. Teile des betreffenden Organes werden nach dem Fixieren in die Farblösung gebracht und erst dann in Paraffin eingebettet und geschnitten. Häufiger werden Schnittpräparate gefärbt. Bei pflanzlichen Objekten kommt die Schnittfärbung fast allein in Betracht.

Die Färbung von Handschnitten und einzelnen Mikrotomschnitten wird am besten in Uhrgläschen oder hohlen Glasblöcken oder direkt auf dem Objekt-

träger vorgenommen. Schnitte lebender pflanzlicher Organe müssen erst in Alkohol gebracht werden, um das Plasma zu töten, da dieses sonst keine Farbstoffe aufnimmt. Nur wenige Farbstoffe werden von lebendem Plasma aufgenommen und geben dann sog. Vitalfärbungen.

Paraffinschnitte werden erst in Xylol vom Paraffin befreit, dann in absoluten Alkohol gebracht. Soll die Färbung mit wäßrigen Farbstofflösungen

vorgenommen werden, so sollen im allgemeinen die Schnitte nicht sofort aus absolutem Alkohol in diese, sondern erst nacheinander in 70%igen, 50%igen Alkohol und Wasser gebracht werden.

Die Übertragung nicht aufgeklebter Schnitte in die verschiedenen Flüssigkeiten geschieht je nach der Größe mit sog. Schnittfängern (Abb. 80), Lanzetteln oder Pinseln verschiedener Größe.

An allgemeinen Regeln ist bei der Färbung folgendes zu beachten: Reagenzien, mit denen Schnitte etwa vor der Färbung behandelt worden sind, müssen vorher gründlich ausgewaschen werden. Für die Färbung verwende man möglichst wenig Farbflüssigkeit. Der Fortgang der Färbung muß unter dem Mikroskop nach Möglichkeit kontrolliert werden.

Nachdem der richtige Färbungsgrad erreicht ist, wird der überschüssige Farbstoff ausgewaschen und das Präparat in Wasser oder in einer Einschlußmasse betrachtet.

Sollen die Präparate in Canadabalsam eingelegt werden, so müssen sie vorher in Alkohol entwässert werden. Sind die benutzten Farbstoffe in Alkohol löslich, so ist schnelles Arbeiten nötig, um Entfärbung zu vermeiden. Man überfärbt in diesem Falle die Präparate. Bei der Behandlung mit absolutem Alkohol ist ferner darauf zu achten, daß die Schnitte sich nicht rollen, da sie sonst nicht mehr geglättet werden können. Erforderlichenfalls müssen sie nochmals in Wasser gebracht werden.

Serienschnitte werden vor dem Färben in geordneter Reihe auf einen Objektträger aufgeklebt.

Zum Aufkleben von Paraffinschnitten benutzt man am besten Glycerineiweiß (vgl. S. 510). Mit FLEMMING'scher Lösung fixierte Präparate müssen sogar immer mit Glycerineiweiß aufgeklebt werden. Celloidinschnitte können mit Eiweiß, Gelatine oder Glyceringelatine aufgeklebt werden (vgl. S. 510).

Die weitere Behandlung aufgeklebter Schnitte ist dieselbe wie bei nicht aufgeklebten Schnitten: Entfernung des Paraffins durch Xylol, Übertragung in absoluten Alkohol und dann in die Farblösung. Aufgeklebte Schnitte können direkt aus Alkohol in Wasser und dann in wäßrige Farblösungen gebracht

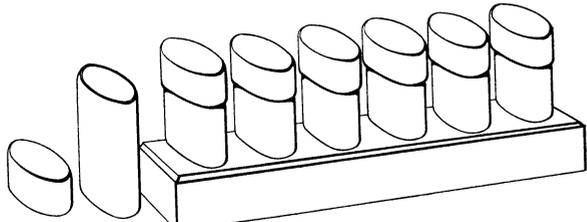


Abb. 81. Färbeküvetten.

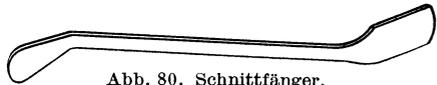


Abb. 80. Schnittfänger.

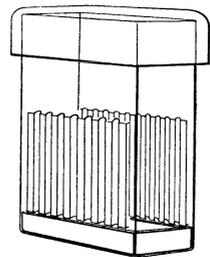


Abb. 82. Färbeküvette zum gleichzeitigen Färben von 8 Objektträgern.

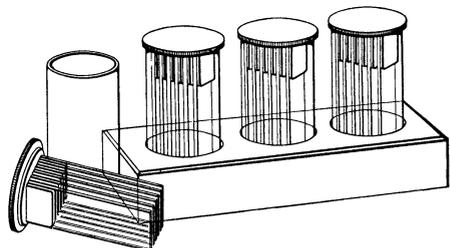


Abb. 83. Färbezyylinder zum gleichzeitigen Färben mehrerer Objektträger.

werden. Aus Celloidinschnitten braucht man meist das Celloidin nicht zu entfernen, da es beim Färben nicht stört. Wo es doch nötig ist, läßt sich dies durch Behandeln mit absolutem Alkohol oder Äther erreichen. Die Färbungen usw. nimmt man bei aufgeklebten Schnitten in besonderen Färbecüvetten vor, in denen die Objektträger aufrecht in der Farblösung stehen (Abb. 81).

Bei gleichzeitiger Färbung zahlreicher Objektträger verwendet man praktisch Cüvetten mit Rillen (Abb. 82) oder mit Deckeln, an denen mehrere Objektträger nebeneinander eingeklemmt werden können (Abb. 83).

## 5. Farbstoffe und Färbemethoden für histologische Untersuchungen.

Von den Farbstoffen und Färbungen, die bei histologischen Untersuchungen pflanzlicher und tierischer Gegenstände benutzt werden, können hier nur die gebräuchlichsten angeführt werden. Weitere Angaben und Vorschriften findet man für pflanzliche Gegenstände bei STRASSBURGER, für tierische Gegenstände bei ROMEIS und LEE-MAYER (vgl. Anm. S. 502).

Die wichtigsten Farbstoffe sind Carmin, Hämatoxylin und die Anilinfarben.

**a) Carminfarben:** Die Carmine des Handels werden meist in Verbindung mit Alaun oder Borax, zum Teil in alkoholischer Lösung verwendet. Die Carmine färben fast nur die Kerne (Kernfarbstoffe), bei sehr langer Einwirkung auch unverholzte Zellwände und Muskeln. Etwaige Überfärbungen lassen sich durch Alaunlösung oder salzsauren Alkohol ( $1/_{100}$ ) auswaschen. Alle Carminfärbungen sind in Canadabalsam haltbar, die mit Alauncarminen auch in Glycerin. Die Carmine werden vorwiegend für Stückfärbungen tierischer Organe und für Kernfärbungen dickerer Schnitte pflanzlicher Stoffe benutzt, wo die Färbung der Zellwände durch andere Kernfarbstoffe stören würde.

Die wichtigsten Carmine sind folgende:

**Alauncarmin** nach GREINACHER. 100 ccm einer 1—5%igen Lösung von Kali- oder Ammonalaun werden mit 0,5—1 g Carmin  $1/4$  Stunde gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Als Antisepticum setzt man 2—3 Tropfen Carbol-säure zu.

**Carmalaun** nach P. MAYER. 1 g Carminsäure und 10 g Alaun werden in 200 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wird filtriert und ein Antisepticum (z. B. 1 ccm Formalin) zugesetzt. Vor dem Gebrauch ist die Lösung zu filtrieren. Auf pflanzliche Schnitte läßt man sie eine bis mehrere Stunden einwirken.

**Boraxcarmin** nach GREINACHER. 2—3 g Carmin und 4 g Borax werden in 93 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm 70%igem Alkohol gemischt und filtriert.

**b) Hämatoxylinfarben:** Hämatoxylin  $C_{16}H_{14}O_6$  ist der Farbstoff des Blauholzes, aus dem es durch wasserhaltigen Äther ausgezogen werden kann. Es verhält sich wie eine schwache Säure. Hämatoxylin selber ist zum Färben nicht zu gebrauchen. Seine Lösungen oxydieren sich an der Luft langsam, schneller durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsperoxyd, zu Hämatein  $C_{16}H_{12}O_6$ , das für sich ebenfalls nicht, wohl aber bei Gegenwart einer Base (Eisen, Aluminium u. a.) färbt. Die sog. Hämatoxyline enthalten sämtlich Alaun oder ein anderes Aluminiumsalz. Nach P. MAYER kommt die Färbung dadurch zustande, daß sich in den Geweben die in Wasser und Alkohol unlösliche Hämateintonerde niederschlägt. Die Hämatoxylingemische sind für alle botanischen histologischen Zwecke geeignet, da sie sowohl Gewebe, wie Plasma und Kerne, in gut differenzierender Weise färben. In tierischen Objekten geben sie je nach der Anwendung reine Kern- oder Plasmafärbungen. Man

färbt mit den Hämatoxylinen je nach dem Objekt progressiv oder regressiv. Zum Differenzieren benutzt man Alaunlösungen oder salzsauren Alkohol (0,1%).

Hämatoxylinfärbungen halten sich in Balsam (mit Xylol verdünnt) gut, in Glycerin kürzere Zeit.

Das gebräuchlichste Hämatoxylingemisch ist das nach DELAFIELD. 4 Teile Hämatoxylin werden in 25 Teilen Alkohol gelöst, mit 400 ccm konzentrierter wäßriger Ammoniumalaunlösung versetzt, 3—4 Tage an der Luft stehen gelassen, filtriert, mit 100 Teilen Glycerin und 100 Teilen Methylalkohol versetzt, wieder mehrere Tage stehen gelassen und filtriert. Die Farblösung wird mit dem Alter immer besser. Sie färbt violettblau. Der überschüssige Farbstoff wird mit Wasser ausgewaschen. Überfärbte Präparate können durch Einlegen in 2%ige Alaunlösung oder in salzsauren Alkohol (ein paar Tropfen Salzsäure in 96%igem Alkohol) abgeschwächt werden. Gerade auf diesem Wege lassen sich die feinsten Differenzierungen erzielen.

Schnitte aus pflanzlichem Material, in denen die Gewebe differenziert werden sollen, werden vorteilhaft vor der Färbung in Alkohol gelegt und dann in JAVELLEScher Lauge aufgehellt (nicht zu lange!). Vor dem Übertragen in die Farblösung ist der Überschuß des Reagenzes mit Wasser gut auszuwaschen. Hämatoxylin färbt verholzte Membranen nicht oder nur schwach. Die Färbungsdauer richtet sich nach der Konzentration der Farblösung und schwankt zwischen Minuten und einer halben Stunde. Bei Inhaltsfärbungen ist öftere Kontrolle unter dem Mikroskop zu empfehlen. Für Dauerpräparate eignet sich besonders Canadabalsam.

Bei der Färbung mit Hämatoxylin DELAFIELD wird die zunächst violette Farbe des Objektes durch die schwach alkalische Reaktion des zum längeren Waschen dienenden Leitungs- oder Brunnenwassers in Blau verwandelt. Zur Beschleunigung dieses Farbumschlages kann man nach dem Auswaschen des überschüssigen Farbstoffes alkalisches Wasser verwenden (100 ccm destilliertes Wasser + 8—10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit).

Schnitte tierischer Objekte färbt man progressiv 1—5 Minuten unter jeweiliger mikroskopischer Kontrolle. Dann wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen und mit Brunnenwasser oder ammoniakalischem Wasser umgefärbt. Eine etwa erforderliche Abschwächung kann mit salzsäurehaltigem Wasser vorgenommen werden. Danach muß wieder Umfärbung mit alkalischem Wasser erfolgen. Viel zweckmäßiger als die progressive ist aber die regressive Färbung mit Hämatoxylin DELAFIELD bei tierischem Material, weil sie feinere Differenzierungen ermöglicht — nur die Kerne bleiben hierbei blau — und daher in Verbindung mit Kontrastfärbungen (Eosin oder Orange) besonders klare Bilder liefert (vgl. S. 519).

Für Celloidinschnitte ist Hämatoxylin nach DELAFIELD nicht verwendbar, weil es infolge seines Glyceringehaltes das Einbettungsmittel mitfärbt. Man verwendet statt dessen Hämatoxylin nach HANSEN. Zu seiner Herstellung wird 1 g Hämatoxylin in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung bleibt zunächst in verschlossener Flasche stehen. Ferner werden 20 g Kalialaun in 200 ccm destilliertem Wasser warm gelöst und nach dem Erkalten filtriert. Am nächsten Tage werden die beiden Lösungen in einer Porzellanschale zusammengemischt, unter Umrühren zum Sieden erhitzt und 1 Minute lang gekocht. Dann wird rasch abgekühlt und nach dem Erkalten filtriert. Diese Lösung braucht nicht erst zu reifen, weil die erforderliche Oxydation durch Permanganat herbeigeführt wurde.

Die Färbung wird im übrigen ebenso wie mit Hämatoxylin DELAFIELD ausgeführt.

Für sehr intensive Kernfärbungen besonders geeignet ist das Eisenhämatoxylin nach HEIDENHAIN, das namentlich in der Botanik sehr große Bedeutung erlangt hat und auch bei Osmiumsäure- und Chromsäurefixierung der Objekte vorzügliche Ergebnisse liefert. Die Schnitte werden zunächst in einer 2—3%igen Eisenalaunlösung mehrere bis zu 12 Stunden gebeizt und dann nach mehrmaligem kurzem aber gründlichem Abspülen mit Wasser 2—24 Stunden in eine 1%ige Hämatoxylinlösung gebracht (hergestellt durch Verdünnen einer 10%igen alkoholischen, mindestens 4 Wochen im Dunkeln gereiften Hämatoxylinlösung mit 9 Teilen destilliertem Wasser). Die diffus schwarz gefärbten Schnitte bringt man hierauf nach dem Abspülen mit Wasser zur Differenzierung wieder in Eisenalaunlösung, wo sie so lange verbleiben, bis der gewünschte Grad der Entfärbung erreicht ist, was man durch wiederholte Kontrolle unter dem Mikroskop feststellt. Die Kerne erscheinen jetzt blauschwarz, während das Plasma nur einen zarten grauen Ton angenommen hat. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser werden die Präparate durch Alkohol und Xylol in Canadabalsam übergeführt.

Eine in ihren Eigenschaften den Hämatoxylingemischen ähnliche Farblösung ist das Kernschwarz, eine Eisentinte, die in Lösung von GRÜBLER u. Co. bezogen werden kann. Es wird am besten in verdünnten Lösungen angewendet. Es eignet sich wie Hämatoxylin gut für botanische histologische Färbungen, färbt aber langsamer als dieses und überfärbt deshalb nicht so leicht. Bei Kernfärbungen ist eine Kontrolle mit dem Mikroskop zu empfehlen, bei Membranfärbungen kann die Färbedauer auf eine Stunde ausgedehnt werden. Kernschwarz eignet sich besonders für Kernfärbungen, wenn eine Störung durch Membranfärbung möglichst vermieden werden soll. Auch in der zoologischen Histologie kann Kernschwarz verwendet werden. Sowohl Hämatoxylin wie Kernschwarz färben Stärke nicht. Durch Einlegen der Präparate in Canadabalsam kann die Stärke fast unsichtbar gemacht werden, und die Kernfärbungen treten dann besser hervor.

c) **Anilinfarbstoffe:** Anilinfarbstoffe dienen in der botanischen Histologie zu Färbungen von Zellwänden, Kernen, Plasma und Zelleinschlüssen, in der zoologischen zu Kern- und Plasmafärbungen.

Nach dem Vorgange von EHRLICH teilt man die Anilinfarbstoffe meist in saure und basische ein, je nachdem die färbende Komponente eine Säure oder eine Base ist. Mischungen saurer und basischer Farbstoffe werden neutral genannt. Die basischen Farbstoffe sind meist Kernfarbstoffe (Methylenblau, Methylviolett, Methylgrün, Fuchsin, Thionin, Safranin), die sauren Plasmafarbstoffe (Eosin, Orange, Säurefuchsin, Lichtgrün, Pikrinsäure).

Die Färbungen mit Anilinfarben werden teils progressiv, teils regressiv ausgeführt. Zum Differenzieren wird Alkohol, wenn nötig mit Salzsäure angesäuert, verwendet. Färbungen mit Anilinfarbstoffen sind in Canadabalsam haltbar, in Glycerin meist nicht.

Von den zahllosen Anilinfarbstoffen und -färbungen können hier nur einige der häufiger angewendeten aufgeführt werden.

**Fuchsin-Pikrinsäure.** Man braucht zwei Lösungen, nämlich: eine 3%ige Lösung von basischem Fuchsin (salzsaurem Rosanilin) und eine zweite aus einem Teil konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung und zwei Teilen destilliertem Wasser. Verholzte Membranen werden rotviolett, Stärkekörner rot gefärbt. Die Schnitte werden 15 Minuten in der Fuchsinlösung belassen, dann ohne Auswaschen in die Pikrinsäurelösung gebracht,  $\frac{1}{2}$ —1 Minute darin belassen und dann in absolutem Alkohol ausgewaschen, bis keine Farbwolken mehr erscheinen. Bei Doppelfärbungen wird diese Fuchsinfärbung zuerst vorgenommen.

**Säurefuchsin** (Fuchsin S, Rubin S), (Natrium- oder Ammoniumsals der Rosanilintrisulfosäure). Eine 0,2%ige wäßrige Lösung färbt Chromatophoren und Proteinstoffe. Zu empfehlen ist vorherige 24stündige Fixierung der Objekte in Sublimatalkohol (für Krystalloide der Aleuronkörner sogar unbedingt erforderlich) mit der beschriebenen Jodnachbehandlung. Es wird 24 Stunden gefärbt, dann 15 Minuten in Wasser ausgewaschen. Beim Einlegen in Canadabalsam hüte man sich vor zu langem Liegenlassen der Schnitte in Alkohol. In der zoologischen Histologie wird Fuchsin S in dünnen wäßrigen Lösungen (1:500) als Plasmafärbstoff zur Nachfärbung von Schnitten benutzt, deren Kerne vorher mit Methylgrün oder anderen Farbstoffen gefärbt sind.

**Kongorot.** Eine gesättigte wäßrige Lösung färbt Chromoplasten, besonders Chlorophyllkörner, Cellulosemembranen und Celluloseschleime. Die Färbung dauert mehrere Stunden bis zu 1 Tag.

**Methylgrün.** 1 Teil in 25 Teilen absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser auf 100 verdünnt. Die Lösung ist ein gutes Färbungsmittel für Kerne und verholzte Membranen. Für langsamere Färbungen verdünne man auf das Doppelte und mehr. Methylgrün eignet sich sehr für Doppelfärbungen. In der zoologischen Histologie wird es in starker wäßriger Lösung mit 1% Essigsäure zur progressiven Färbung von Kernen in frischen oder soeben fixierten Geweben verwendet.

**Methylenblau** in stark verdünnter wäßriger Lösung eignet sich z. B. zur Anfärbung sehr zarter Zellwände, um in diesen Poren sichtbar zu machen.

**Safranin** eignet sich vorzüglich für Kernfärbungen von Präparaten, die in FLEMMINGScher Lösung (S. 505) fixiert sind, sowie für Membranfärbungen pflanzlicher Objekte, die es sehr schön differenziert, indem es stark verholzte Membranen kirschrot, schwächer verholzte hellrot, Markstrahlen nicht färbt. Man verwendet ein Gemisch gleicher Teile konzentrierter alkoholischer und konzentrierter wäßriger Lösungen. Für zoologische Zwecke wird folgende Lösung empfohlen: Man löst 1 Teil Safranin in 100 Teilen absolutem Alkohol, fügt dazu 200 Teile Wasser, färbt 24 Stunden, differenziert, wenn nötig, mit salzsäurehaltigem Alkohol (1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) und wäscht mit Alkohol aus.

Für Färbungen pflanzlicher Membranen wird einstündiges Färben mit Anilinwasser-Safranin, Abspülen mit 1/2%igem salzsauren Alkohol und Auswaschen mit Alkohol empfohlen. Verholzte Membranen werden bläulich, verkorkte Membranen gelblich.

**Eosin** färbt den gesamten plasmatischen Inhalt der Zellen rot. Bei botanischen Objekten wird eine 1%ige wäßrige Lösung 10—20fach mit Wasser verdünnt und 5 Minuten lang gefärbt. In der zoologischen Histologie wird Eosin allgemein als Kontrastfärbung zur Hämatoxylinkernfärbung verwendet (siehe unten).

**Orange G** gibt in kurzer Zeit eine außerordentlich haltbare Plasmafärbung. Gebraucht wird eine 0,1—0,5%ige wäßrige Lösung, die man 1—5 Minuten einwirken läßt.

**d) Doppelfärbungen:** Doppel- und Mehrfachfärbungen dienen dazu um chemisch verschiedene Zellwände und Inhaltsstoffe (insbesondere Zellplasma und Kern) zu differenzieren. Man wendet die Kontrastfarben entweder nacheinander, zuweilen auch in Mischung an. Von den zahlreichen Vorschriften können hier nur einige häufiger angewendete Erwähnung finden. Im übrigen sei auf die ausführlichen Angaben in der oben genannten Spezialliteratur verwiesen.

Für eine gute Färbung pflanzlicher Membranen ist die Entfernung des Zellinhaltes, die am besten mit JAVELLEScher Lauge erfolgt, Vorbedingung. Folgende Farbstoffkombinationen werden vielfach angewandt:

1. Methylgrün-Carmalaun. Es wird kurze Zeit in wäßriger Methylgrünlösung, dann längere Zeit in Carmalaun nach P. MAYER gefärbt. Verholzte Membranen werden grün, unverholzte rot gefärbt.

2. Pikro-Anilinblau. 100 Teile konzentrierte wäßrige Pikrinsäurelösung + 4 Teile konzentrierte Anilinblaulösung. Verholzte Wände werden gelb, unverholzte blau gefärbt. Ebenso wirkt Pikro-Nigrosin.

3. Fuchsin-Pikrinsäure in Verbindung mit Hämatoxylin, Kernschwarz, Anilinblau oder Methylenblau. Verholzte Membranen werden rot, unverholzte blau oder schwarz usw. gefärbt. Die Schnitte kommen immer zuerst in Fuchsin-Pikrinsäure und dann nach dem Auswaschen mittels Alkohols in die andere Farbflüssigkeit.

4. Anilinblau-Safranin für Doppelfärbung pflanzlicher Gewebe. Die 5 Minuten in JAVELLEScher Lauge gebleichten, 15 Minuten in Wasser gewaschenen Schnitte kommen etwa 10 Minuten in Safraninlösung, bis alle verholzten Elemente dunkelrot sind. Dann wird mit 80%igem Spiritus gewaschen, bis die unverholzten Elemente fast farblos sind, in Anilinblaulösung (0,05 g wasserlösliches Anilinblau GRÜBLER in 10 ccm Wasser) 3—5 Minuten gefärbt, in absolutem Alkohol entwässert, in Xylol und in Canadabalsam übertragen.

Für die tierischen Objekte sehr gebräuchlich ist die VAN GIESON-Färbung. Das Farbgemisch wird hergestellt aus 10 Teilen gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung und 1 Teil 1%iger Säurefuchsinlösung. Das Zellplasma wird gelb, Bindegewebe rot. Die VAN GIESON-Färbung wird häufig als Gewebefärbung nach der Kernfärbung angewandt, und zwar in Form des Ammoniumrubin-pikrates, mit dem man besonders schöne Mehrfachfärbungen erzielt.

Die in der zoologischen Histologie am meisten gebrauchte Kombination ist die Hämatoxylin-Eosin-Färbung. Man färbt zunächst mit Hämatoxylin DELAFIELD (Celloidinschnitte mit Hämatoxylin HANSEN) regressiv die Kerne, indem man nach dem Auswaschen des überschüssigen Farbstoffes durch Wasser mit salzsaurem Alkohol (70%iger Alkohol 100 ccm + 25%ige Salzsäure 3 ccm) differenziert, bis der Schnitt hellrot ist. Dann wird sofort mit alkalischem Wasser umgefärbt, bis der Schnitt blau erscheint. Hierauf erfolgt die Plasmafärbung mit wäßriger Eosin- oder Orangelösung.

Da dieses Verfahren fast stets anwendbar ist, sei im nachstehenden hierfür ein Arbeitsschema gegeben, und zwar unter Berücksichtigung einer bei Liebhabermikroskopikern häufig bevorzugten Modifikation, die sehr gute Ergebnisse liefert und besonders dann zu empfehlen ist, wenn man nur selten eingebettete Präparate zu färben hat und die Herstellung größerer Mengen von Farblösungen usw. vermeiden möchte. Die Arbeitsweise erfordert bei geringstem Materialverbrauch nur geringen Zeitaufwand. Die Schnitte werden hierbei in der üblichen Weise auf Deckgläschen aufgeklebt. Die runde Deckglasform ist in diesem Falle deswegen vorzuziehen, weil sie sich leichter handhaben läßt und immer nur wenige Tropfen der anzuwendenden Flüssigkeit benötigt. Man bringt die betreffende Flüssigkeit mit Hilfe einer kleinen Pipette tropfenweise bis zur Bildung einer Flüssigkeitskuppe auf die Deckgläschen, die sich während der Dauer der ganzen Prozedur auf einer Unterlage aus gepreßtem Zellstoff — hierfür eignen sich sehr gut die gewöhnlichen Bieruntersetzer — befinden. Nach Einwirkung der Flüssigkeit wird das Deckgläschen mit Hilfe einer Präpariernadel auf einer Seite etwas angehoben, wobei die Flüssigkeit abläuft und sogleich vom Zellstoff restlos aufgesaugt wird, so daß man sofort zur nächsten Phase des Arbeitsprozesses übergehen kann.

## Paraffinschnitte.

1. Xylol dreimal je 1 Minute.
2. Alkohol 96%ig dreimal je 1 Minute.
3. Salzsaurer Alkohol<sup>1</sup> 1 Minute.
4. Destilliertes Wasser 2 Sekunden.
5. Hämatoxylin DELAFIELD 15 Minuten.
6. Auswaschen mit destilliertem Wasser.
7. Differenzieren mit salzsaurem Alkohol bis Schnitt hellrot ist<sup>2</sup>.
8. Sofort alkalisches Wasser<sup>3</sup>, um die Differenzierung zu unterbrechen und Umfärbung in Blau herbeizuführen. Wiederholung bis der Schnitt blau erscheint.
9. Kontrastfärbung mit wäßriger Eosinlösung, bis der Schnitt rötlich erscheint.
10. Alkohol 95%ig dreimal je 1 Minute.
11. Carbolxylo 1 Minute<sup>4</sup>.
12. Xylol dreimal je 1 Minute.
13. Canadabalsam.

## Celloidinschnitte.

1. 2—3mal Auswaschen mit destilliertem Wasser, falls Aufbewahrung in Glycerin-Alkohol stattgefunden hatte.
2. Hämatoxylin HANSEN 15 Minuten.
3. Auswaschen mit destilliertem Wasser.
4. Differenzieren mit salzsaurem Alkohol bis Schnitt hellrot ist.
5. Alkalisches Wasser bis Schnitt blau erscheint.
6. Eosinlösung bis der Schnitt rötlich erscheint.
7. Alkohol 95%ig 5—6mal je 1 Minute.
8. Carbolxylo 2—3mal je 1 Minute.
9. Xylol 3—4mal je 1 Minute.
10. Canadabalsam.

Mehrfachfärbungen des Zellinhaltes dienen zur schärferen Differenzierung zwischen Plasma und Kern. Der Zellkern speichert vorwiegend basische, das Cytoplasma saure Farbstoffe. Auch in dem Speicherungsvermögen des Nucleolus und der Chromatinsubstanzen bestehen Gegensätze. Daneben lassen sich auch sonstige Inhaltsstoffe der Zelle, wie Chromoplasten und Krystalloide, charakteristisch färben. Für die Differenzierung von Kern und Plasma bedient man sich rot-blauer oder rot-grüner Farbgemische. Viel verwendet wird

Eosin-Methylenblau, hergestellt aus 1 ccm  $\frac{1}{2}$ %iger Eosinlösung in 70%igem Alkohol, 2 ccm gesättigter wäßriger Methylenblaulösung, 2 ccm Wasser. Die Kerne werden blau, das Plasma rot.

e) **Vitalfärbungen.** Gewisse basische Anilinfarben werden in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen (1:100000) von den verschiedensten tierischen und pflanzlichen Zellen unzerstört aufgenommen. Besonders geeignet für solche Lebendfärbungen ist Neutralrot, außerdem Methylenblau, Gentianaviolett, Safranin.

## C. Pilzpräparate (einschl. Bakterien).

### 1. Präparate höherer Pilze.

Von größeren Pilzen (Hutpilzen u. a.) werden wie von anderen Pflanzenteilen Schnittpräparate in der beschriebenen Weise hergestellt und in Wasser oder Glycerin betrachtet.

Handelt es sich um die Untersuchung parasitisch auf oder in Pflanzenteilen lebender Pilze, so sind ebenfalls Schnittpräparate anzulegen. Falls diese Pilze auf der Oberfläche der Pflanze ihre Fructifikationsorgane in Form von schwarzen oder farbigen Rasen, Flecken u. dgl. bilden, ist der Schnitt durch diese zu legen. Um sich schnell über die Form der Fructifikationsorgane zu orientieren, genügt es oft, ein wenig von den Rasen mit abzuschaben und in Wasser oder Glycerin zu verteilen. Sind Fruchtkörper (Perithezien, Pykniden

<sup>1</sup> 70%iger Alkohol 100 ccm + 25%ige Salzsäure 3 ccm, zwecks Vermeidung von Hämatoxylinniederschlägen.

<sup>2</sup> Das Differenzieren erfolgt in der Weise, daß man das Deckglas zunächst mit einer Kuppe Wasser bedeckt und in dieses einen Tropfen salzsauren Alkohol hineinfallen läßt. Das Differenzieren dauert meist nur wenige Sekunden; daher Vorsicht!

<sup>3</sup> 100 ccm Wasser + 8—10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit.

<sup>4</sup> 22 g Phenol + 100 ccm Xylol. Die Flüssigkeit nimmt die noch vorhandenen geringen Wassermengen ohne Trübung auf.

usw.) vorhanden, die sich nicht freiwillig entleeren, so kann man sie durch sanften Druck auf das Deckglas zerdrücken.

Da bei der Präparation oft der Zusammenhang zwischen Sporen und Trägern verloren geht, so ist es zuweilen auch praktisch, die Pilzvegetation auf den Pflanzenteilen direkt in Form eines Trockenpräparates zu betrachten. Um die Durchsichtigkeit des Präparates zu erhöhen, zieht man, wenn möglich, die Oberhaut mit den Pilzrasen vorsichtig ab. Um die Entwicklung solcher Pilze kennen zu lernen, bedarf es in der Regel der Anlage besonderer Kulturen (vgl. unter mykologische Untersuchung).

Ähnlich gestaltet sich die Untersuchung der sog. Schimmelpilze, d. h. mikroskopisch kleiner höherer Pilze verschiedener Gruppen des Systems, die auf organischen Stoffen verschiedenster Art als weiß oder lebhaft gefärbte Rasen wachsen.

Zur schnellen Orientierung genügt es meist, ein Flöckchen von den Rasen mit einer Nadel oder Pinzette zu entnehmen und es in Wasser — bei schwer benetzbaren Rasen in Glycerin-Alkohol — mittels zweier Nadeln möglichst dünn auseinanderzuziehen. Man sieht dann fast immer die charakteristischen Conidienträger und Sporen. Zuweilen sind letztere so zahlreich vorhanden, daß das Bild unklar wird. Dann empfiehlt es sich, das Pilzflöckchen erst einige Male in Alkohol abzuspülen, bis keine Sporen mehr abgeschwemmt werden, und es dann in Wasser oder Glycerin-Alkohol zu beobachten. Das Abspülen in Alkohol geschieht am besten in Blockschälchen, indem man das Pilzflöckchen an der Nadel darin hin und her bewegt.

Für die Untersuchung ist es zuweilen angenehm, die Pilzrasen leicht zu färben. Dazu eignet sich besonders Jodjodkaliumlösung. Man gibt ein kleines Tröpfchen zu dem Präparat und verrührt es etwas. Meist treten dann die Konturen der Pilzteile schärfer hervor.

Sollen pulverige oder poröse Stoffe auf Schimmelpilze untersucht werden, wenn charakteristische Pilzrasen auf der Oberfläche noch nicht zu sehen sind, so verteilt man etwas davon möglichst fein in Wasser auf dem Objektträger. Aufhellung mit Natronlauge, Chloralhydrat oder JAVELLEScher Lauge leistet oft gute Dienste. Ist nur wenig Schimmelmycel vorhanden, so empfiehlt es sich, größere Mengen des zu untersuchenden Stoffes durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure aufzuschließen und den Rückstand in Wasser zu untersuchen.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten auf Schimmelpilze achte man auf einzelne herumschwimmende Flocken oder auf etwaigen Bodensatz. Man kann eine geeignete Probe davon leicht erhalten, wenn man ein oben durch den Finger verschlossenes Glasrohr schnell in die Flüssigkeit eintaucht, in die Nähe der Flocken bringt, dann einen Augenblick öffnet und wieder verschließt. Im Zustande starker Verschimmelung entsteht oft auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine mehr oder weniger zusammenhängende, manchmal gefärbte Decke, aus der leicht ein Präparat hergestellt werden kann.

Schimmel- und ähnliche Pilze in festen Fetten verursachen meist grün bis schwarz, zuweilen auch gelb oder rot gefärbte Flecken. Für die Untersuchung bringt man ein gefärbtes Teilchen auf den Objektträger, schmilzt es und legt ein Deckglas auf. Oder man zerdrückt das Teilchen ohne Erwärmung mit Hilfe des Deckglases zu einer möglichst dünnen Schicht. In zweifelhaften Fällen löst man einen Teil der verfärbten Masse in einem kleinen Schälchen oder Spitzglas in Äther, gießt dann vom Bodensatz ab und überträgt den Rückstand nach nochmaligem Waschen mit Äther erst in Alkohol, dann in Wasser.

Findet man bei der Untersuchung auf Schimmelpilze nur Mycel, so muß dieses zur Fruktifikation gebracht werden, falls die Art bestimmt werden soll.

Feste Stoffe bringt man zu dem Zweck am besten in eine große Doppelschale aus Glas, deren Boden und Deckel mit feuchtem Fließpapier ausgelegt sind (sog. feuchte Kammer). Die zu untersuchenden Stoffe werden auf eine durch Hitze sterilisierte Glasplatte gelegt, die ihrerseits auf zwei Glasbänken ruht. In der feuchten Atmosphäre entwickelt sich dann auf der Oberfläche des Objektes ein flockiges Mycel, an dem die Fruktifikationsorgane gebildet werden.

Pilzflocken aus Flüssigkeiten oder festen Fetten überträgt man am besten mittels Nadeln oder Spatel, die man zwecks Sterilisierung unmittelbar zuvor durch die Flamme gezogen hat, auf eine Platte von Würzeagar oder in ein schräggelegtes Röhrchen mit solchem. Auf diesem Nährboden fruktifizieren die Pilze bald. Natürlich ist bei der ganzen Arbeitsweise äußerste Sorgfalt nötig. Näheres über diese Kulturverfahren findet man im Abschnitt „Mykologische Untersuchung“.

Hefen können in Flüssigkeiten erkannt werden, wenn man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit oder ein Stück einer etwa vorhandenen Kahlhaut in einem Tropfen Wasser untersucht. Sehr häufig findet man Hefen im Bodensatz. Handelt es sich um getrocknete oder gepreßte Hefe, so muß man eine Emulsion mit Wasser herstellen.

Um eine Übersicht über die in einer Flüssigkeit enthaltenen verschiedenen Hefearten und anderen Pilze zu erhalten, verwendet man am besten die von P. LINDNER und anderen angegebenen Verfahren, die später beschrieben sind (vgl. Mykologische Untersuchung).

Gefärbte Präparate werden von höheren Pilzen nur in besonderen Fällen hergestellt (z. B. um die Anzahl der Zellkerne zu bestimmen zur Diagnostizierung des Hausschwammes). Man verwendet hierbei am besten Eisenhämatoxylin. Für die Färbung von Hefen gelten im allgemeinen dieselben Regeln wie für Bakterien, die auf S. 525 eingehend beschrieben sind.

Auch für die Färbung der Hefesporen gelten die für Bakteriensporen beschriebenen Verfahren.

Zellkernfärbungen bei Hefen werden am besten mit Eisenhämatoxylin ausgeführt. Zum Fixieren wird 12stündige Einwirkung einer Lösung von 3 Teilen 5%iger Chromsäurelösung, 4 Teilen 10%iger Salpetersäure und 3 Teilen Alkohol mit nachträglicher Auswaschung mit 70%igem Alkohol empfohlen<sup>1</sup>.

## 2. Bakterienpräparate<sup>2</sup>.

Bakterien können ihrer Kleinheit und wenig charakteristischen Gestalt wegen leicht mit unorganisierten Körpern verwechselt oder übersehen werden. Man färbt sie daher mit Anilinfarbstoffen, die von ihnen begierig absorbiert werden. Durch besondere Färbeverfahren können auch Geißeln und verschiedenartige Inhaltsstoffe dargestellt werden. Für die Beobachtung lebender Bakterien dienen ungefärbte Präparate.

**a) Ungefärbte Bakterienpräparate:** Ungefärbte Präparate von Bakterien lassen sich aus bakterienreichen Flüssigkeiten einfach in der Weise herstellen, daß man einen Tropfen derselben auf den Objektträger bringt und ihn mit einem Deckglas bedeckt. Die Besichtigung muß mit starken Trockensystemen

<sup>1</sup> Über Inhaltsstoffe der Hefezelle vergleiche man die Darstellung von WILL in LAFARS Handbuch der technischen Mykologie, Bd. 4, sowie FUHRMANN: Zentralbl. Bakteriolog., II. Abt., 1906, 16, 629.

<sup>2</sup> Spezialwerke für Bakterienuntersuchungen sind u. a.: ARTH. MEYER: Praktikum der botanischen Bakterienkunde. Jena 1903. — OLSEN (früher ABEL): Bakteriologisches Taschenbuch. Leipzig. — LEHMANN-NEUMANN: Bakteriologische Diagnostik. München. — M. KLIMMER: Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung von BEYTHIEN, HARTWICH, KLIMMER, Bd. 3. Leipzig 1920.

oder besser mit Immersionssystemen vorgenommen werden. Enthält die Flüssigkeit aber nur wenige Bakterien, so werden sie bei dieser Präparation dem weniger Geübten leicht entgehen. Man reichert sie deshalb zweckmäßig durch Zentrifugieren im Bodensatz an. Empfehlenswerter, wenn auch etwas umständlicher, ist die Herstellung eines Präparates im „hängenden Tropfen“, das zugleich darüber Aufschluß gibt, ob die Bakterien Eigenbewegung besitzen oder unbeweglich sind. Der Rand der Höhlung eines hohlgeschliffenen Objektträgers wird mittels eines Pinsels mit einem dünnen Ring geschmolzener Vaseline umzogen. Ein sehr kleines Tröpfchen der zu untersuchenden, erforderlichenfalls noch mit Wasser verdünnten Flüssigkeit wird mit einer 1 mm weiten Öse von sehr dünnem Platindraht auf die Mitte eines Deckglases gebracht. Dieses wird nun sofort umgedreht und auf die Vaseline luftdicht aufgedrückt, so daß das Tröpfchen in die Höhlung zu hängen kommt. Man stellt nun zunächst bei enger Blende und schwacher Vergrößerung den Rand des hängenden Tropfens so ein, daß er gerade durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht. Jetzt öffnet man die Blende soweit, daß der Rand des Tröpfchens eben noch zu erkennen ist und untersucht nun entweder mit starkem Trockensystem oder man wendet die Oimmersion an, nachdem man vorher die Oberseite des Deckgläschens mit einem Tropfen Cedernöl versehen hat. Hierbei wird der Tubus vorsichtig dem Deckgläschen soweit genähert bis die Frontlinse der Immersion eben in das Öl eintaucht. Sodann senkt man, dauernd durch das Mikroskop blickend, den Tubus mit Hilfe der Mikrometerschraube mit größter Vorsicht immer weiter, bis der Tropfenrand sichtbar wird. Außerhalb des Tropfenrandes beobachtet man — dies ist bei mangelhafter Zentrierung für die Orientierung wertvoll — eine Zone eines Wasserdampfniederschlages, der ein feines Netzwerk bildet. Sind Bakterien vorhanden, so wird man sie am Rand meist in größerer Zahl, einzeln oder in Verbänden vorfinden. Besonders auffällig sind Schwärmer, die vom Rande in die Flüssigkeit nach allen Richtungen ausschwärmen oder dorthin zurückkehren. Nicht zu verwechseln mit dieser Eigenbewegung ist die BROWNSCHE Molekularbewegung, die sich durch Auf- und Abtanzen der Zellen am selben Ort äußert.

Ebenso wie von Flüssigkeiten lassen sich solche Präparate im hängenden Tropfen auch von Bakterienrasen aus Reinkulturen oder auf feuchten organischen Stoffen herstellen. In diesem Falle wird auf das Deckgläschen eine Platinöse physiologische Kochsalzlösung, Nährbouillon oder dergleichen gebracht und darin mittels eines ausgeglühten und wieder erkalteten Platindrahtes eine sehr geringe Menge des Bakterienrasens verrieben, ohne das Tröpfchen zu vergrößern. Damit das Präparat nicht zu dicht wird, darf man nur wenig Bakterienmasse nehmen.

Hat man bei der Herstellung des hängenden Tropfens das Deckglas durch Abflammen sterilisiert, so läßt sich das Präparat, sofern der Vaseline ring einen luftdichten Abschluß bildet, längere Zeit beobachten und zum Studium von Vermehrung und Sporenbildung verwenden.

Wie im hängenden Tropfen, läßt sich auch im Dunkelfeld eine Eigenbewegung der Bakterien erkennen. Die Bakterien erscheinen hierbei hell auf dunklem Grund. Zur Erzeugung des Dunkelfeldes dienen die Dunkelfeldkondensoren (vgl. S. 490).

Den Übergang von den ungefärbten zu den gefärbten Bakterienpräparaten bildet gewissermaßen die Tuschemethode nach BURRI, die die Bakterien, ähnlich wie die Dunkelfeldbeleuchtung, hell auf dunklem Grund zeigt. Man verdünnt sterile Pelikantusche 541 von GÜNTHER und WAGNER mit etwa 9 Teilen sterilem Wasser. Ein Tropfen des zu untersuchenden Materials wird in einem Tropfen der verdünnten Tusche auf dem Objektträger verteilt, hierauf mit der

Kante eines Deckgläschens oder Objektträgers dünn ausgestrichen und an der Luft getrocknet. Die Untersuchung erfolgt mit der Olinnersion.

b) **Gefärbte Bakterienpräparate:** Da die Bakterien basische Anilinfarbstoffe sehr energisch speichern, sind gefärbte Präparate für eine schnelle Orientierung geeigneter als ungefärbte. Die Färbungen können an fixiertem und nicht fixiertem Material vorgenommen werden.

### 3. Herstellung und Färbung von Ausstrichen.

Handelt es sich darum, die Anwesenheit von Bakterien überhaupt nachzuweisen oder sich schnell über die Gestalt und annähernde Größe zu unterrichten oder die Reinheit einer Kultur zu prüfen, so stellt man einen Ausstrich her und färbt diesen.

Von einer bakterienhaltigen Flüssigkeit wird ein Tröpfchen mit einer sehr kleinen ausgeglühten Platinöse auf die Mitte eines gereinigten Deckglases gebracht und etwas ausgestrichen. Enthält die Flüssigkeit größere Mengen sich gleichfalls mit Anilinfarben färbender Eiweißstoffe (Milch und ähnliches), so streicht man das Tröpfchen möglichst dünn aus. Sind feste Stoffe zu untersuchen, so bringt man davon eine kleine Menge in ein Tröpfchen Wasser in der Mitte des Deckglases, verreibt sie darin und streicht den Tropfen aus. Bei der Untersuchung von Bakterienwucherungen und Reinkulturen wird mit der Platinnadel eine Spur derselben in einem Wassertröpfchen verrieben. Bei Untersuchungen von Fleisch, Pflanzenorganen u. a. reiße man Stückchen mit der Pinzette ab und streiche damit unter sanftem Druck über das Deckglas. Aus Oberflächenkolonien von Gelatine- oder Agarplatten lassen sich leicht Klatschpräparate herstellen, indem man ein reines Deckgläschen vorsichtig auf die betreffende Kolonie auflegt und es dann mit der Pinzette wieder abhebt.

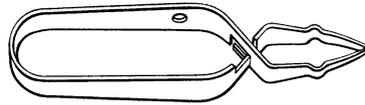


Abb. 84. Pinzette nach CORNET.

Das in der einen oder anderen Weise hergestellte Präparat läßt man an der Luft trocknen und fixiert nun zunächst die Bakterien, um zu verhindern, daß sie beim Färben fortschwimmen. Zum Fixieren zieht man das Deckglas, mit der Präparatseite nach oben, dreimal langsam durch die Bunsen- oder Spiritusflamme. Beim Fixieren und Färben hält man das Deckglas am besten mittels einer federnden (CORNETSchen) Pinzette (Abb. 84). Enthält ein Präparat viel Fett (wie z. B. Milch), so wäscht man es vor dem Fixieren mehrmals mit Äther aus. Präparate von eiweißhaltigen Flüssigkeiten, die leicht anbrennen, fixiert man nach dem Trocknen besser durch 5 Minuten langes Einlegen in absoluten Alkohol oder indem man sie auf einer Glasbank in einer Doppelschale, deren Boden mit Formalin bedeckt ist, 15 Minuten liegen läßt.

Will man vermeiden, daß später beim Färben Bakterien durch Abspülen verloren gehen, so fixiert man nach völligem Trocknen durch Übergießen mit stark durch Äther verdünntem Kollodium (1:40). Dieses Verfahren eignet sich besonders für Sauermilch u. dgl. Jedoch verwendet man zum Ausstrich hier besser Objektträger. Sodann gibt man auf das in der Pinzette befindliche Deckglas oder auf den Objektträger mit einer Pipette so viel Farbstofflösung, daß das Deckglas oder der Ausstrich auf dem Objektträger vollständig bedeckt ist und läßt die Lösung entweder einige Minuten in der Kälte einwirken oder erwärmt über einer kleinen Flamme so lange, bis Dämpfe aufzusteigen beginnen. Nunmehr spült man die Farbstofflösung durch einen schwachen Wasserstrahl (Leitungswasser) vorsichtig ab. Deckglaspräparate legt man sodann noch naß, mit der gefärbten Seite nach oben, auf ein Stück Filtrierpapier und drückt

einen Objektträger darauf, so daß das Deckglas am Objektträger haftet. Das überschüssige Wasser wird durch Filtrierpapier beseitigt. Objektträgerausstriche können mit oder ohne Deckglas untersucht werden. Das Präparat ist nunmehr zur Betrachtung fertig, die bei völlig geöffneter Blende und fast stets mit der Olimmersion vorgenommen wird. Die Einstellung ist einfacher als bei ungefärbten Präparaten. Nachdem die Oberseite des Deckglases mit einem Tropfen Cedernöl versehen worden ist, senkt man, von der Seite blickend, den Tubus eben bis zum Eintauchen der Frontlinse der Immersion in das Öl. Hierauf blickt man in das Mikroskop, senkt den Tubus mit Hilfe der großen Triebsschraube vorsichtig weiter, bis ein verschwommenes Bild des gefärbten Objektes sichtbar wird, worauf man die scharfe Einstellung durch Betätigen der Mikrometerschraube vornimmt. Am bequemsten sind die getrockneten Objektträgerausstriche zu handhaben. Man bringt unmittelbar auf den gefärbten Ausstrich (ohne Deckglas) einen Tropfen Cedernöl, senkt den Tubus vorsichtig, bis die in das Öl eintauchende Frontlinse die Oberseite des Objektträgers selbst eben leicht berührt und dreht dann die Mikrometerschraube solange rückwärts (Hebung des Tubus), bis das Bild erscheint.

Auch Deckglasausstriche können nach dem Trocknen in Cedernöl oder in Canadabalsam (vgl. unter Dauerpräparate) untersucht werden.

Bei den in Wasser untersuchten Ausstrichen kommt es vor, daß die Bakterien umherschwimmen. Sie waren dann nicht genügend fixiert oder zu kräftig abgespült worden. Sind die Bakterien nicht oder nur schwach gefärbt, so muß die Färbedauer verlängert werden. Die einzelnen Bakterienarten verhalten sich in dieser Beziehung sehr verschieden, aber auch bei derselben Art wechselt die Färbbarkeit mit dem Alter, der Ernährung u. a. Ist das Präparat zu stark gefärbt, so läßt sich durch sorgfältiges Entfärben mit Alkohol meist ein befriedigendes Bild herstellen.

Verdunstet während der Untersuchung das Wasser des Präparates, so muß sofort ein Tropfen an den Rand des Deckglases gesetzt werden. Ebenso sind etwa bei der Herstellung zwischen Deckglas und Objektträger verbliebene Luftblasen möglichst zu entfernen.

Will man durch die Färbung die Struktur der Bakterien möglichst wenig verändern, so färbt man sie unfixiert, indem man einen Tropfen der Bakterienverreibung mit einem Tropfen Farbstofflösung auf dem Deckglas mischt, oder man fixiert zunächst mit einem Tröpfchen Formalin und färbt in der eben beschriebenen Weise.

#### 4. Farbstoffe für Ausstrichpräparate.

Zur Bakterienfärbung werden vorwiegend basische Anilinfarben (Gentianaviolett, Methylviolett, Methylenblau, Fuchsin, Bismarckbraun) benutzt, die durchweg auch Kernfarbstoffe sind. Für Kontrastfärbungen von Geweben kommen saure Anilinfarben, besonders Eosin in Betracht.

Man bewahrt die Farblösungen in Fläschchen von etwa 75 ccm Inhalt auf, durch deren Stopfen eine Pipette in die Lösung führt (Abb. 85).

##### a) Einfache Farblösungen.

Die einfachen Lösungen der Anilinfarben bereitet man gewöhnlich in der Weise, daß man zunächst gesättigte alkoholische Stammlösungen herstellt, aus denen man bei Bedarf die zum Färben gebrauchten wäßrigen Lösungen durch Verdünnen mit der vierfachen Menge destilliertem Wasser erhält.

Für Intensivfärbungen werden die Anilinfarbstoffe häufiger mit Beizen vereinigt angewendet. Die zumeist gebrauchten Beizen sind Phenol, Anilin und Alkali.

### b) Verstärkte Farblösungen.

α) Anilinwasserfarblösungen. Man schüttelt in einem Reagensglas einige Tropfen Anilinöl mit 15 ccm Wasser kräftig durch und filtriert dann durch ein angefeuchtetes Filter, wobei man sorgfältig vermeidet, daß Anilintropfen ins Filtrat gelangen. Dem Anilinwasser wird soviel alkoholische Farblösung (Gentianaviolett, Methylviolett, Fuchsin) zugesetzt, daß die Flüssigkeit eben noch durchsichtig ist. Diese Lösungen sind wenig haltbar, auch das Anilinwasser muß stets frisch bereitet werden.

β) Carbolfarblösungen. Carbofuchsin nach ZIEHL-NEESEN ist die meist gebrauchte Farblösung. 100 ccm 5%iges Carbolwasser werden mit 10 ccm gesättigter alkoholischer Fuchsinlösung gemischt. Carbofuchsin färbt mit 3—4 Teilen Wasser verdünnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr intensiv und ist sehr lange haltbar. Auch 1:10 verdünnte Lösung wird viel verwendet und liefert sehr klare Bilder.

Carbolgentianaviolett nach FRÄNKEL ist ein guter Ersatz für das nur kurze Zeit haltbare Anilinwassergentianaviolett. 100 ccm 2,5%iges Carbolwasser werden mit 10 ccm gesättigter alkoholischer Farbstofflösung gemischt.

Carbolmethylblau nach KÜHNE. 1,5 g Methylblau werden in 10 ccm absolutem Alkohol und 100 ccm 5%igem Carbolwasser gelöst.

Carbolthionin nach NICOLLE. 10 g einer gesättigten Lösung von Thionin in 50%igem Alkohol werden mit 100 g 1%igem Carbolwasser gemischt.

Auch die beiden letztgenannten Lösungen zeichnen sich durch gute Haltbarkeit aus.

γ) Alkalisches Methylblau nach LÖFFLER. 30 ccm gesättigte alkoholische Methylblaulösung werden mit 99 ccm Wasser und 1 ccm 1%iger Kalilauge gemischt. Die Lösung ist sehr haltbar und besonders dann zu empfehlen, wenn der Grund des Präparates möglichst wenig angefärbt werden soll, wie z. B. bei Milchausstrichen.

δ) Giemsa-Färbung. Zum Färben von parasitischen Protozoen, Myxomyceten und Bakterien verwendet man häufig mit Vorteil ein Gemisch von Methylblau und Methylazur folgender Art: 0,8 g Azur II und 3 g Azur II-Eosin werden getrocknet, gemischt, bei 60° in 250 g Glycerin gelöst und dann mit 250 ccm auf 60° erwärmtem Methylalkohol versetzt. Von dieser Lösung wird unmittelbar vor dem Gebrauch 1 Tropfen mit 1 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Die Kerne der Parasiten werden rot, ihr Plasma blau. Die Farbstoffe sowie die fertige Lösung sind von GRÜBLER in Dresden zu beziehen.

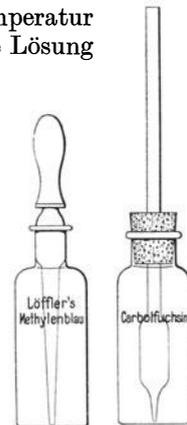


Abb. 85.

### 5. Einfache Färbemethoden für Schnittpräparate.

In Geweben lassen sich Bakterien im allgemeinen nur nach Härtung und Fixierung gut färben. Das Schneiden muß mit dem Mikrotom erfolgen. Von tierischem oder sonstigem eiweißreichen Material härtet man etwa 1 cm große Stücke, wie oben beschrieben, in absolutem Alkohol oder in verdünntem Formalin. Hierauf bettet man sie nach den früher beschriebenen Methoden in Celloidin oder Paraffin ein. Die Schnitte werden aus dem Alkohol in die Farbstofflösung gebracht, dann nach starker Färbung zur Differenzierung der Gewebe mit verdünnten Säuren oder saurem Alkohol behandelt, in absolutem Alkohol entwässert, in Xylol und dann in Canadabalsam eingelegt.

Von einfachen Färbungen für Schnitte seien hier folgende genannt.

α) Nach LÖFFLER. Man färbt 5—30 Minuten in alkalischer Methylenblau- oder verdünnter Carbofuchsinlösung und differenziert je nach der Schnitt-dicke und Färbungsintensität einige Sekunden bis eine halbe Minute in  $\frac{1}{2}$  bis 1%iger Essigsäure. Wird der Alkohol beim Entwässern gefärbt, so ist er zu wechseln.

β) Nach R. PFEIFFER. Gefärbt wird 15—30 Minuten in verdünntem Carbofuchsin (ZIEHLSche Lösung 1 Teil, destilliertes Wasser 3 Teile), differenziert in absolutem Alkohol mit Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure für jedes Farbenschälchen. Sobald die Schnitte anfangen, rotviolett zu werden, überträgt man sie in Xylol.

γ) Nach NICOLLE. Gefärbt wird  $\frac{1}{2}$ —1 Minute mit Carbolthionin (10 ccm in 50%igem Alkohol gesättigte Thioninlösung mit 100 ccm 1%igem Carbolwasser), dann in Wasser abgespült, in absolutem Alkohol entwässert. Bakterien blauviolett, Kerne hellblau. Dieses Verfahren ist besonders für leicht sich entfärbende Bakterien geeignet.

## 6. Methoden für isolierte und Kontrastfärbung der Bakterien.

Um in Schnitten oder Medien, die sich mit Anilinfarben anfärben, die Bakterien allein zu färben, oder um Kontrastfärbungen zu erzielen, dient in erster Linie die sog. GRAMsche Färbung. Da durch die GRAMsche Färbung nicht alle Bakterienarten gefärbt werden, so dient sie gleichzeitig als differentialdiagnostisches Mittel. Je nach ihrem Verhalten bezeichnet man die Bakterien als grampositiv oder gramnegativ. Die Methode eignet sich auch gut zur Färbung von Bakteriensporen. Die Präparate werden in Anilinwasser-Gentianaviolett stark gefärbt, dann in Jodjodkaliumlösung gelegt und hierauf mit absolutem Alkohol entfärbt.

Gramfärbung. a) Für Ausstriche. Man färbt mindestens 2 Minuten lang unter Erwärmen mit Anilinwasser-Gentianaviolett oder -Methylviolett, legt dann das Präparat  $\frac{1}{2}$ —2 Minuten in LUGOLSche Lösung (1 Teil Jod, 2 Teile Jodkalium in 5 Teilen destilliertem Wasser lösen, dann auf 300 ccm mit Wasser auffüllen), entfärbt in absolutem Alkohol, bis das Präparat dem Auge farblos erscheint, färbt mit wäßrig-alkoholischer Vesuvin- oder Fuchsinlösung nach und spült mit Wasser ab. Die nach GRAM färbbaren Bakterien sind schwarzblau, die anderen und die Gewebeelemente braun bzw. rot gefärbt. Unterläßt man die Kontrastfärbung, so sind die grampositiven Bakterien schwarzblau, alle anderen entfärbt.

b) Für Schnitte. Gefärbt wird 5—30 Minuten; darauf werden die Schnitte 1—2 Minuten in Jodjodkaliumlösung gebracht, wobei sie sich schwarzbraun färben; sodann werden sie in absolutem Alkohol ausgewaschen, bis sie ganz oder ziemlich farblos erscheinen, dann in Wasser abgespült und 5—10 Minuten mit Pikrocarmin-, Safranin- oder verdünnter Fuchsinlösung nachgefärbt, hierauf entwässert, in Xylol gebracht und in Balsam eingelegt. Nach GRAM färbbare Bakterien erscheinen schwarzblau, die Gewebe und die anderen Bakterien (bei Anwendung von Fuchsin) rot. Zellkerne oft blaßblau bis dunkelblau.

Für die GRAMsche Färbung sind verschiedene Modifikationen angegeben worden, die jedoch keine wesentlichen Vorteile bieten.

Für die Differenzierung der Bakterienarten auf Grund der Gramfärbung muß beachtet werden, daß die Grenze zwischen den nach GRAM färbbaren Bakterien nicht scharf ist und sich je nach der Ausführung der Färbung und dem Alter der Bakterien verschiebt. Deshalb benutze man stets junge Kulturen und streiche zur Kontrolle, ob man richtig gearbeitet hat, daneben etwas Material

einer jungen Kultur von *Bacterium coli* und *Staphylococcus pyogenes aureus* aus. Bei richtiger Ausführung der Methode sind die Staphylokokken schwarzblau, die Colibakterien rot.

Von weiteren Kontrastfärbungen sei noch genannt die für Ausstriche geeignete Fuchsinblaufärbung. Nach PICK-JACOBSONH färbt man höchstens 8 bis 10 Sekunden mit einer Mischung von 15 Tropfen Carbofuchsin und 8 Tropfen gesättigter alkoholischer Methylenblaulösung. Bakterien dunkelblau, Zellkerne hellblau, die übrigen Gewebeteilchen rot.

Die Giemsa-Färbung wurde bereits oben erwähnt (S. 527).

### 7. Färbung säurefester Bakterien.

EHRlich hat nachgewiesen, daß Tuberkelbacillen sich mit Fuchsinlösung sehr schwer färben, aber im Gegensatz zu anderen Arten auch durch verdünnte Mineralsäuren nicht entfärbt werden. Später hat man noch zahlreiche andere „säurefeste“ Spezies, unter anderem auf Pflanzen und in Butter, gefunden. Die Säurefestigkeit wird vermutlich durch einen in 80%igem Alkohol, Äther und  $\frac{1}{2}$ %iger Salzsäure löslichen, durch JAVELLESche Lauge zerstörbaren fett- oder wachsartigen Stoff hervorgerufen und ist wertvoll als differentialdiagnostisches Merkmal, so zum Nachweis säurefester Bakterien (besonders Tuberkelbacillen) in Bakteriengemischen. Durch Doppelfärbungen können auch die nicht säurefesten Bakterien sichtbar gemacht werden. Von den zahlreichen Färbeverfahren sei nur das von EHRlich-ZIEHL-NEELSEN genannt.

a) Für Ausstrichpräparate. Das in der Flamme fixierte Präparat wird 2 Minuten lang mit Anilinwasser- oder Carbofuchsin in der Hitze (unter wiederholtem Aufkochen) gefärbt, mit Wasser abgespült, 2—5 Sekunden in 5%iger Schwefelsäure oder 25%iger Salpetersäure entfärbt, in 70%igem Alkohol abgespült, bis es farblos erscheint, dann mit gesättigter wäßriger oder verdünnter LOEFFLERScher Methylenblaulösung (1+3) 5—10 Sekunden nachgefärbt, und schließlich in Wasser abgespült. Die säurefesten Bakterien sind rot, die anderen blau gefärbt. Tritt beim Abspülen in 70%igem Alkohol nicht schnelle Entfärbung ein, so muß die Behandlung mit Säure wiederholt werden. Die Färbung mit der Fuchsinlösung kann auch in der Weise vorgenommen werden, daß man das Deckglas mit der Präparatseite auf die Oberfläche der in einem Porzellanschälchen befindlichen Farbflüssigkeit legt und diese nun mit einer kleinen Flamme bis zum Aufkochen erhitzt. Statt des Fuchsin kann man auch Gentianaviolett und als Gegenfarbe Fuchsin, Safranin oder Vesuvin verwenden. Die säurefesten Bakterien werden dann blau, die anderen rot bzw. braun.

b) Für Schnitte. Man färbt 15 Minuten bis 24 Stunden mit Anilinwasserfuchsin bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 37°, entfärbt 10 Sekunden in 5%iger Schwefelsäure oder 25%iger Salpetersäure, spült bis zum Farbloswerden mit 70%igem Alkohol, färbt mit Methylenblau (2—5 Minuten) wie oben angegeben nach, spült in  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %iger Essigsäure ab, entwässert in absolutem Alkohol und hellt in Cedernöl auf. Die Gewebe erscheinen blau gefärbt.

### 8. Sporenfärbung.

Die Sporen der Bakterien färben sich schwerer als die vegetativen Formen. Bei den gewöhnlichen Färbeverfahren wird nur die Sporenmembran gefärbt, während der Inhalt ungefärbt bleibt. Will man die ganzen Sporen färben, so unterwirft man das Präparat einer sehr energischen Färbung oder maceriert die Sporenmembran vor der Färbung, entfärbt hierauf, wobei nur die Sporen

die Färbung festhalten und färbt die vegetativen Formen mit einer Kontrastfarbe nach. Sporenfärbungen gelingen oft erst nach längeren Versuchen. Von den zahlreichen Verfahren seien nur die nachstehenden als gut bekannten angeführt.

a) Man färbt das in der Wärme fixierte Präparat in der Hitze mit Anilinwasser- oder Carbolfuchsin, indem man das Deckglas, die Präparatseite unten, auf der Oberfläche der in einer Porzellanschale erhitzten Flüssigkeit etwa 1 Stunde schwimmen läßt. Dann entfärbt man  $\frac{1}{2}$ —1 Minute mit Alkohol + 3% Salzsäure, färbt mit verdünnter wäßriger Methylenblaulösung nach und spült mit Wasser ab. Die Sporen erscheinen rot, die vegetativen Formen blau.

b) Nach MOELLER. Das fixierte Präparat wird je nach dem Verhalten der Bakterienart 30 Sekunden bis 10 Minuten in 5%ige Chromsäurelösung gelegt, in Wasser abgespült, mit Anilinwasser- oder Carbolfuchsin 1 Minute lang unter Aufkochen gefärbt, 5 Sekunden in 5%iger Schwefelsäure entfärbt, in Wasser abgespült, mit verdünnter Methylenblaulösung  $\frac{1}{2}$  Minute nachgefärbt. Vor der Chromsäurebehandlung kann man die Präparate 2 Minuten in Chloroform bringen, um Fetttropfen zu entfernen.

### 9. Kapselfärbung.

Bei manchen Bakterien lassen sich die zu einer Schleimkapsel verquollenen äußeren Schichten der Membran färberisch darstellen. Manchmal gelingt dies schon durch längerer Erwärmen mit LOEFFLERSchem Methylenblau oder Carbolfuchsin. Von besonderen Verfahren seien folgende erwähnt:

a) Nach FRIEDLÄNDER. Das fixierte Präparat wird 1—3 Minuten in 1%ige Essigsäure getaucht, nach dem Abgießen der Säure schnell getrocknet, einige Sekunden mit gesättigtem Anilinwasser-Gentianaviolett gefärbt, in Wasser abgespült. Sind die Kapseln zu stark gefärbt, so entfärbt man kurze Zeit in 1%iger Essigsäure oder 50%igem Alkohol.

b) Tuscheverfahren nach GINS. Eine nadelkopfgroße Menge der Kultur wird auf dem Objektträger im Tuschetropfen verrieben und mit der Schmalseite eines Objektträgers ausgestrichen. Nach dem Trocknen wird eine Minute in konzentrierter Sublimatlösung fixiert, dann mit Wasser abgespült, 5 bis 10 Minuten mit Carbolthionin gefärbt und wieder abgespült. Der Bakterienleib erscheint gefärbt, die Kapsel ungefärbt, der Untergrund dunkel.

### 10. Geißelfärbung.

Die Geißeln der Bakterien werden bei den gewöhnlichen Färbungsverfahren nicht mitgefärbt. Hierzu bedarf es einer vorherigen Beizung. Geißelfärbungen bedürfen großer Sorgfalt, wenn sie gelingen sollen. Man beachte dabei folgendes: Das zu färbende Material muß lebhaft bewegliche Schwärmer in genügender Menge enthalten. Man verwende daher die Kulturen in dem Alter, in dem man vorher die stärkste Beweglichkeit der Bakterien festgestellt hat. Neben den Bakterien sollen im Präparat möglichst keine organischen Stoffe enthalten sein, da sie Farbstoffniederschläge hervorrufen. Man verwendet deshalb am besten Agarstrichkulturen, von denen geringe Mengen Material sehr vorsichtig, ohne Mitreißen von Nährboden, entnommen werden müssen oder Kulturen in eiweißfreien Nährflüssigkeiten. Da die Schwärmer die Geißeln leicht abwerfen, streicht man die mit Leitungswasser hergestellte Verdünnung so flach auf das Deckglas aus, daß das Eintrocknen augenblicklich erfolgt. Die Fixierung muß vorsichtig ausgeführt werden, indem man die Deckgläser kurze Zeit durch Halten zwischen den Fingern über einer kleinen Flamme erwärmt.

Wichtig ist es ferner, daß die zur Verwendung gelangenden Deckgläser absolut rein sind. Am besten erwärmt man sie mit Kaliumbichromat-schwefelsäure in einer Porzellanschale 1 Stunde, spült nacheinander mit destilliertem Wasser und Alkohol und bewahrt die Gläser in letzterem staubfrei auf. Zum Gebrauch brennt man die alkoholfuchten Gläser in der Klemmpinzette ab.

Bei der Herstellung der Geißelpräparate wird dann in folgender Weise verfahren: Man stellt in aufgekochtem und wieder abgekühltem Wasser oder in ebenso behandelter 0,8%iger Kochsalzlösung eine Emulsion mit einer Spur eines Agarkulturrasens her, überzeugt sich schnell durch ein Präparat im hängenden Tropfen, ob die Bakterien gut schwärmen, und streicht sofort auf mehrere Deckgläser Präparate in der Weise aus, daß man mit einer an der Spitze rechtwinkelig gebogenen Platinnadel eine geringe Menge Flüssigkeit ohne Reiben schnell über das Deckglas verteilt. Nach dem Trocknen wird das Präparat in der oben beschriebenen Weise fixiert und nun nach einem der folgenden Verfahren gebeizt und gefärbt.

a) Nach LÖFFLER. Das Präparat wird  $\frac{1}{2}$ —1 Minute mit einer Beize aus 10 ccm 20%iger Tanninlösung, 5 ccm kalt gesättigter Ferrosulfat-, 1 ccm wäßriger oder alkoholischer Fuchsinlösung bis zur leichten Dampfbildung erwärmt, mit Wasser kräftig abgespült, dann in Alkohol so lange gespült, bis nur noch die Stellen, an denen Organismen liegen, gefärbt erscheinen, und mit Anilinwasser-Fuchsinlösung unter Erwärmen gefärbt. Der nach S. 527 bereiteten Anilinwasserfuchsinlösung setzt man zweckmäßig 1%ige Natronlauge bis zum Eintritt der Schwebefällung, d. h. bis zum eben beginnenden Trübwerden der Lösung zu. Nach der Färbung wird mit Wasser abgespült.

An die LÖFFLERSche Methode lehnt sich das Verfahren von ZIKES<sup>1</sup> an, das auch mit älterer Beize niederschlagsfreie Präparate liefert.

b) Nach VAN ERMENGEM. Das Präparat wird  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Kälte oder 5 Minuten bei 50—60° mit einer Mischung von 1 Teil 2%iger Osmiumsäurelösung und 2 Teilen 10—25%iger Tanninlösung, der 4—5 Tropfen Eisessig auf 100 ccm zugesetzt sind, gebeizt. Die Beize soll möglichst einige Tage alt sein. Darauf wird es in destilliertem Wasser und dann in absolutem Alkohol abgespült, einige Stunden in  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %ige wäßrige Silbernitratlösung getaucht, ohne abzuspülen einige Sekunden in eine Lösung von 5 Teilen Gallussäure, 3 Teilen Tannin, 10 Teilen geschmolzenem Natriumacetat und 350 Teilen destilliertem Wasser getaucht, hierauf in die Silbernitratlösung zurückgebracht, darin so lange hin und her bewegt, bis die Lösung sich zu schwärzen beginnt und schließlich mit viel Wasser abgespült. Die Bakterien erscheinen schwärzlich braun, die Geißeln schwarz. Ist die Färbung nicht stark genug, so wiederholt man die Behandlung mit der Tannin- und Silbernitratlösung. Ist sie zu stark, so taucht man das Präparat einen Augenblick in Goldchloridlösung (1:3000), spült sorgfältig ab und läßt es einige Tage am Licht liegen.

Das Verfahren nach VAN ERMENGEM liefert sehr gute Geißelfärbungen, nur sind die Präparate ziemlich niederschlagsreich. Von Niederschlägen freie Präparate erhält man durch die Abänderung von HINTERBERGER<sup>2</sup>, die allerdings umständlicher ist.

c) Nach ZETTNOW. Von dem in wenig Wasser aufgeschwemmten Bakterienmaterial bringt man ein Tröpfchen auf einen Objektträger. Auf einem zweiten Objektträger wird ein Tropfen Wasser gebracht, dem man zwei Tropfen 2%iger Osmiumsäurelösung und eine Spur des aufgeschwemmten Bakterienmaterials

<sup>1</sup> ZIKES: Zentralbl. Bakteriolog., II. Abt., 1930, 81, 161.

<sup>2</sup> HINTERBERGER: Zentralbl. Bakteriolog., I. Abt., Orig. 1901, 30, 420; 1904, 36, 480.

vom ersten Objektträger hinzugefügt. Von dieser Verdünnung werden Deckglasausstriche angefertigt, die man nach dem Trocknen durch vorsichtiges Erwärmen fixiert. Jedes der Deckgläschen kommt mit der Schicht nach unten in ein Blockschälchen, wird in diesem mit heißer Antimonbeize übergossen und 5 bis 7 Minuten auf eine etwa 100° heiße Eisenplatte gestellt. Die Beize hat folgende Zusammensetzung:

10 g Tannin werden in 200 ccm Wasser gelöst; bei 50—60° werden 36—37 ccm einer Lösung von 2 g Brechweinstein in 40 ccm Wasser hinzugesetzt; nun wird erhitzt, bis sich der entstandene Niederschlag gelöst hat. Ist die Beize nach dem Erkalten stark getrübt, so gibt man etwas Tannin hinzu, ist sie klar, 1 ccm der Brechweinsteinlösung. Die Beize soll keinen Bodensatz bilden und beim Erhitzen klar werden. Sie muß stets heiß und klar verwendet werden. Nach der Beizung läßt man die Schälchen mit den Präparaten abkühlen, bis die Beize sich trübt und spült sorgfältig mit Wasser. Dann gibt man auf jedes Deckglas 3—4 Tropfen einer Äthylaminsilberlösung (gleiche Teile wäßriger gesättigter Silbersulfatlösung und destilliertes Wasser werden im Reagensglas mit käuflicher [33%iger] Äthylaminlösung bis zur Auflösung des zunächst entstehenden Niederschlages versetzt), und erhitzt bis die Lösung stark raucht und die Ränder des Präparates schwarz werden, darauf spült man mit Wasser ab. Die Geißeln und Körper der Bakterien sind schwarz, der Grund ist völlig hell.

### 11. Färbung der Struktur und der Inhaltsstoffe der Bakterien.

Die Sichtbarmachung gewisser Struktureigentümlichkeiten sowie der Nachweis bestimmter Inhaltsstoffe der Bakterien hat unter Umständen diagnostische Bedeutung. Von solchen Inhaltsstoffen kennt man bisher hauptsächlich Fett, die Kohlenhydrate Glykogen und Granulose und das eiweißartige (?) Volutin. Von den hier in Betracht kommenden Färbemethoden seien die folgenden erwähnt:

**Polkörper(Körnchen-)färbung nach NEISSER.** Die fixierten Ausstriche werden 10 Sekunden mit einer Mischung von 2 Teilen essigsäurem Methylenblau (1 g Methylenblau, 20 ccm 96%iger Alkohol, 950 ccm destilliertes Wasser, 50 ccm Eisessig) und 1 Teil Krystallviolett (1 g Krystallviolett, 10 ccm absoluter Alkohol, 300 ccm destilliertes Wasser) gefärbt. Ohne Abspülung wird etwa 10 Sekunden nachgefärbt mit einer heiß hergestellten und nach dem Erkalten filtrierten Lösung von 2 g Chrysoidin in 300 ccm Wasser. Danach wird ganz kurz mit Wasser abgespült.

Die Polkörner erscheinen blau, der Bakterienleib gelbbraun. Die Färbung wird in der ärztlichen Praxis hauptsächlich zur Erleichterung der Diphtheriediagnose angewandt. Hierfür ist sie jedoch nicht ganz zuverlässig, da auch bei anderen Bakterienarten eine solche Körnerbildung vorkommt.

**Vitale Färbung.** Gut gereinigte Objektträger werden mit einer heiß gesättigten Lösung von Methylenblau bestrichen. Nach dem Trocknen wäscht man sie mit einem Tuch derart ab, daß ein himmelblauer Hauch auf dem Glas zurückbleibt. Hierauf bringt man ein Tröpfchen der zu untersuchenden Bakterienkultur auf den Objektträger und legt ein Deckglas auf. Beim Verfolgen der allmählich eintretenden Färbung unter dem Mikroskop — es färben sich nach diesem Verfahren alle Bakterien — erkennt man, daß sich die einzelnen Elemente der Bakterienzelle verschieden rasch und intensiv färben, wodurch die Bakterienstruktur sehr deutlich hervortritt.

**Nachweis von Fetten nach A. MEYER mit Methylenblau-Sudan.** Eine Öse Bakterienrasen wird in einem Tropfen Formalin auf dem Objektträger

verrieben. Nach 5 Minuten langer Einwirkung setzt man einen Tropfen verdünnter Methylenblaulösung hinzu, verrührt und läßt 10 Minuten lang einwirken. Darauf wird eine Öse einer frisch bereiteten Mischung von einem Tropfen Sudanlösung (0,1 g Sudan III in 20 ccm 95%igem Alkohol) und einem Tropfen Wasser in dem Tropfen verrührt. Fetttropfen färben sich rot, das Cytoplasma blau.

**Nachweis von Volutin.** Das Volutin ist farblos, zähflüssig oder breiig, fast so stark lichtbrechend wie Fett, färbt sich aber nicht mit Sudan. Es verhält sich nach A. MEYER gegen verschiedene Reagenzien in folgender Weise:

**Verdünntes Methylenblau:** Die Volutinmassen quellen, färben sich intensiv und runden sich ab.

**Methylenblau mit 1% Schwefelsäure:** Das Cytoplasma entfärbt sich, die Volutinkugeln färben sich stark blau.

**Carbolfuchsin:** Das Volutin färbt sich kaum mehr als das Cytoplasma.

**Carbolfuchsin, darauf 1%ige Schwefelsäure:** Das Cytoplasma wird entfärbt, die Volutinkugeln bleiben tiefrot gefärbt.

**Verdünntes Jodjodkalium:** Cytoplasma und Volutin werden hellgelb gefärbt.

**Konzentriertes Jodjodkalium:** Die Volutinkugeln erscheinen bei hoher Einstellung dunkel, bei tiefer hellgelb gefärbt und scharf begrenzt.

Identisch mit Volutin sind die in bestimmten Milchsäurebakterien bei der Färbung mit alkalischem Methylenblau auftretenden metachromatischen Körnchen. Färbt man die durch verdünntes Kollodium (1:40) entfetteten und fixierten Ausstriche nur etwa 10 Sekunden, so erscheinen die kugeligen Volutinmassen rot bis rotviolett, der Bakterienleib blaßblau. Bei längerer Einwirkung des Farbstoffs wird das Volutin tief dunkelblau.

**Nachweis von Glykogen und Granulose.** Glykogen und Granulose kommen bei manchen Bakterienarten, ersteres auch bei höheren Pilzen, in gewissen Wachstumsperioden als zähflüssige, stark lichtbrechende Massen im Cytoplasma vor. Sie werden durch Kochen mit verdünnten Säuren und durch Diastase gelöst. Mit verdünnter Jodjodkaliumlösung färbt sich das Glykogen braun, die Granulose blau. Sind beide Stoffe nebeneinander vorhanden, so entsteht auf Zusatz von sehr wenig Jodlösung eine blaue, auf Zusatz von viel Jodlösung eine braune Färbung.

## D. Dauerpräparate.

Will man mikroskopische Objekte aufheben, so müssen sie in durchsichtige Medien eingelegt werden, die sie nicht verändern und die mikroskopische Untersuchung nicht erschweren. Die wichtigsten Einschlußmittel sind Glycerin, Glyceringelatine und Canadabalsam. Glycerin und Glyceringelatine werden stets angewendet, wenn die Präparate in wasserhaltigem Zustand konserviert werden sollen. Doch sind die meisten Färbungen in Glycerin nicht haltbar. Für gefärbte Präparate kommt daher meist nur Canadabalsam in Betracht. In diesem verschwinden infolge seiner starken Brechung viele Strukturen fast völlig, was für gefärbte Präparate von Vorteil ist. Andererseits müssen Objekte, die in Canadabalsam gelegt werden sollen, vorher auf das sorgfältigste entwässert werden.

**1. Präparate in Glycerin:** Um ein in Wasser liegendes Objekt in Glycerin überzuführen, gibt man an den Rand des Deckglases ein Tröpfchen Glycerin, läßt das Präparat vor Staub geschützt einige Tage stehen, damit sich das Glycerin langsam konzentriert und fügt erneut Glycerin hinzu, falls unter

dem Deckglas ein freier Raum entstanden ist. Wenig empfindliche Objekte lassen sich aus Wasser auch unmittelbar in reines Glycerin bringen.

Handelt es sich um Zupfpräparate von Pilzen, so verteilt man das Mycel zunächst nochmals möglichst dünn in der Flüssigkeit.

Einen etwa hervorquellenden Überschuß an Glycerin entfernt man durch Abwischen mit einem Leinwandlappen oder Aufsaugen mit feuchtem Fließpapier. Über den Abschluß solcher Präparate siehe weiter unten.

2. Präparate in Glyceringelatine: Noch bequemer als mit Glycerin arbeitet es sich mit Glyceringelatine. 10 g Gelatine läßt man in 60 g Wasser 2 Stunden lang einweichen, fügt 70 g Glycerin hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung, gibt 1,5 g Carbonsäure hinzu und filtriert durch Watte oder Glaswolle. Man bewahrt diese Gelatine, die beim Erkalten erstarrt, am besten in kleineren, gut verschlossenen ERLÉNMEYER-Kölbchen oder Gläsern auf. Zur Benutzung verflüssigt man sie entweder durch Einstellen des Gefäßes in 45—50° warmes Wasser oder durch vorsichtiges Erwärmen der oberen Teile des Gefäßes über einer kleinen Flamme. Aus dem flüssig gewordenen Anteil



Abb. 86.  
Aufbewahrungs-  
flasche für  
Canadabalsam.

entnimmt man mit einem Glasstab ein Tröpfchen, bringt es genau in die Mitte des vorher über der Flamme ein wenig erwärmten Objektträgers, überträgt die in Glycerin liegenden Präparate mit einem Pinsel oder einem kleinen Spatel in die Gelatine und legt das Deckgläschen auf. Etwa nötiges Aufkleben der Schnitte geschieht ebenfalls mit Glyceringelatine. Die Gelatine erstarrt bald. Ein unter dem Deckglas vorquellender Überschuß wird am besten nach dem Erstarren mit dem Federmesser entfernt; fehlt dagegen noch etwas Glyceringelatine, so verfährt man wie oben angegeben wurde.

3. Präparate in Canadabalsam: Erheblich umständlicher ist das Einbetten in Canadabalsam. Man verwendet meist eine Lösung des Balsams in Xylol, seltener eine solche in Chloroform oder Terpentinöl, die man in Glasflaschen mit überfallendem Deckel (Abb. 86) aufbewahrt. Die Objekte müssen zunächst in Alkohol entwässert werden. Sie werden zu dem Zwecke nacheinander je eine halbe Stunde in 30%igen, 60%igen, 80%igen und absoluten Alkohol gelegt. Da dieser in Balsam unlöslich ist, so kommen sie hierauf in ein Gemisch von 1 Teil Alkohol + 3 Teilen Xylol und aus diesem in reines Xylol, in dem sie völlig untergetaucht verweilen müssen. Erst dann können sie in Balsam übertragen werden. Zum Aufkleben von Schnitten benutzt man hierbei am besten eine Mischung von 0,5 g Celloidin, 15 ccm absolutem Alkohol, 15 ccm Äther und 45 ccm Nelkenöl, die man dünn auf den Objektträger aufträgt und nach dem Auflegen der Schnitte schwach erwärmt. Dann werden die Schnitte mit Xylol befeuchtet und mit einem Tröpfchen Canadabalsam bedeckt. Sollen die Objekte nicht festgeklebt werden, so überträgt man sie aus dem Xylol direkt in den Balsamtropfen. Sodann wird das Deckglas aufgelegt. Der Balsam zieht sich langsam über das ganze Feld. Doch darf dieses durch Drücken nicht beschleunigt werden. Kleinere Luftblasen im Balsam lassen sich zum Teil durch vorsichtiges Erwärmen des Präparates entfernen. Man legt das Präparat sodann an einen staubfreien Ort und läßt es hier einige Wochen liegen, bis der Balsam erhärtet ist. Unter dem Deckglase vorquellender Balsam kann dann zum größten Teil mit dem Messer entfernt werden; die letzten Reste lassen sich leicht mit etwas Xylol oder Chloroform abwischen.

Einfacher als Schnitte werden Bakterien in Canadabalsam eingebettet. Man läßt die gefärbten Präparate, die in Wasser gelegen haben, nach Abnahme des Deckglases vom Objektträger lufttrocken werden, erwärmt das Deckglas,

indem man es in den Fingern hält, sehr vorsichtig über einer kleinen Flamme und legt es sodann etwas schräg auf ein Tröpfchen Balsam in der Mitte eines schwach angewärmten Objektträgers. Im gleichen Sinne werden Objektträgerausstriche behandelt.

4. Abschluß, Etikettierung und Aufbewahrung der Dauerpräparate: Die Dauerpräparate in Canadabalsam sind nach dem Erhärten desselben fertig und unbegrenzt haltbar. Vorsichtshalber umgibt man sie gewöhnlich noch mit einem Abschlußlack. Die Präparate in Glycerin und Glycerin-gelatine müssen dagegen stets noch abgeschlossen werden, erstere sofort, letztere erst nach einigen Wochen. Den Abschluß bewirkt man durch einen Rand von Canadabalsam, Maskenlack, Asphaltlack, Wachs oder einen der sonstigen im Handel befindlichen Abschlußstoffe. Man entfernt zunächst einen etwa unter dem Deckglas vorgequollenen Überschuß des Einbettungsmittels durch Abwischen bzw. Abkratzen, wobei man bei Glycerinpräparaten sich vor Verschiebungen des Deckglases hüten muß. Besonders bei Verwendung von Asphalt- und Maskenlack muß jede Spur Glycerin vom Glase entfernt werden. Dann zieht man mittels eines Pinsels einen schmalen Streifen von Balsam oder Lack um das Präparat, der sowohl Deckglas wie Objektträger in geringem Maße bedeckt. Man arbeitet zweckmäßig mit geringen Mengen des Abschlußmittels und trägt mehrere Streifen übereinander auf. Die Präparate müssen einige Tage erhärten. Findet man dann noch eine undichte Stelle, so entfernt man etwa ausgetretenes Glycerin mit einem Pinsel oder feuchtem Fließpapier und überzieht nochmals mit einem Abschlußmittel. Gegen Druck sehr empfindliche Präparate, die mit Asphaltlack oder Maskenlack abgeschlossen werden sollen, müssen mit Schutzleisten aus Asphaltlack versehen werden. Man zieht zu dem Zweck auf dem trockenen Objektträger mit einem feinen Pinsel zunächst einen Asphaltlackrahmen von Form und Umfang des Deckglases, so daß er etwa 1—2 mm nach außen und innen über den Rand des Deckglases hinausreicht. Innerhalb des Rahmens, der frisch oder erhärtet in Benutzung genommen werden kann, wird das Präparat in der üblichen Weise angelegt und dann mit einem Asphaltlackrand verschlossen, der über den äußeren Rand der Schutzleiste hinweggreift. Wenn dieser Streifen nach einigen Tagen an einem staubfreien Ort erhärtet ist, wird ein letzter Schutzstreifen von Maskenlack gezogen, der wieder über die Ränder des zweiten Asphaltlackstreifens greifen muß. Diese Reihenfolge ist durch das verschiedene Verhalten der beiden Lacke gegen Glycerin bedingt.

Sehr einfach in der Handhabung ist der Einschlußkitt nach KRÖNIG. Aus dem bei gewöhnlicher Temperatur festen Kitt wird eine kleine Menge mittels eines besonderen Metallspatels (Abb. 87), dessen Ende zu einem Dreieck gebogen ist, und der über einer Flamme schwach erwärmt wurde, entnommen. Von dem flüssigen Kitt wird durch vorsichtiges Neigen des Spatels ein Tröpfchen an die Ecken des Präparates gebracht, um das Deckglas zu fixieren. Sollte beim sofort eintretenden Erstarren des Kittes etwas Glycerin unter dem Deckglas hervorgepreßt werden, so entfernt man dasselbe mit Fließpapier. Sodann wird mit einer der Dreiecksecken eine schmale Leiste um das Präparat gezogen, die nicht auf das Deckglas übergreift. Dann wird der Spatel wieder erwärmt, mit der flachen Dreieckskante die Kittleiste verflüssigt und etwa 2 mm weit auf das Deckglas verteilt. Ebenso wird der äußere Rand geglättet. Bei einiger Übung gelingt es, auch nach diesem Verfahren gut aussehende Präparate herzustellen.



Abb. 87.  
Spatel zum  
Bestreichen  
der Deck-  
glaskanten  
mit Kitt.

Der KRÖNIGSche Kitt erhärtet innerhalb weniger Minuten und ist gegen Glycerin nicht so empfindlich wie Lack.

Für Schaupräparate empfiehlt es sich, runde Deckgläser zu verwenden und einen Lackring mittels eines Drehtisches um sie anzubringen. Alle Präparate sind nach ihrer Vollendung auf beiden freien Enden des Objektträgers mit Etiketten zu bekleben, die nähere Angaben über Art, Färbung, Einbettung u. a. enthalten. Man wählt dazu etwa einen 2 mm dicken Karton und erhält so Schutzleisten, die es gestatten, die Präparate aufeinander zu legen, ohne die Deckgläser zu zerdrücken.

Die fertigen Präparate werden in Kästchen mit Falzen oder in Mappen aufbewahrt, von denen die verschiedensten praktischen Formen im Handel zu haben sind.

### Buch-Literatur.

CZAPSKI-EPPENSTEIN: Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente. Leipzig. — DANCKWORTT: Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. Leipzig. — HAGER-TOBLER: Das Mikroskop. Berlin. Handbuch der mikroskopischen Technik, Stuttgart. — HARTWICH: Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung von BEYTHIEN, HARTWICH und KLIMMER. Bd. 2, Leipzig. — KLIMMER: Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung von BEYTHIEN, HARTWICH und KLIMMER. Bd. 3, Leipzig. — LEE u. MEYER: Grundzüge der mikroskopischen Technik für Zoologen. Berlin. — LEHMANN-NEUMANN: Bakteriologische Diagnostik. München. — A. MEYER: (1) Erstes botanisches Praktikum. Jena. (2) Praktikum der botanischen Bakterienkunde. Jena. — MÖLLER-GRIEBEL: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche. Berlin. — OLSEN: Bakteriologisches Taschenbuch. Leipzig. — ROMEIS: Taschenbuch der mikroskopischen Technik. München. — STRASBURGER-KOERNICKE: Botanisches Praktikum. Jena.

---

**Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche.** Von **J. Moeller**. Dritte, neubearbeitete Auflage von Dr. C. Griebel, Professor an der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin. Mit 776 Textabbildungen. X, 529 Seiten. 1928. Gebunden RM 45.—\*

---

Ⓜ **Mikrophotographie.** Bearbeitet von **T. Péterfi**, Berlin. (Bildet Band VI, 2. Teil vom „Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie“.) Mit 242 Abbildungen. IX, 432 Seiten. 1933. RM 48.60; gebunden RM 51.60

---

**Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung.** Von Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. **Arnold Berliner**. Vierte Auflage. Mit 802 Abbildungen. V, 658 Seiten. 1928. Gebunden RM 19.80\*

---

**Physikalisches Handwörterbuch.** Herausgegeben von Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. **Arnold Berliner** und Geh. Reg.-Rat Professor Dr. phil. **Karl Scheel**. Zweite Auflage. Mit 1114 Textfiguren. VI, 1428 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.60

---

**Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.** Herausgegeben von Dr. **Walther A. Roth**, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel**, Professor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, Geheimer und Oberregierungsrat. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. In zwei Teilen. XIX, 1695 Seiten. 1923.

Gebunden RM 106.—\*

Erster **Ergänzungsband** nebst Generalregister. X, 919 Seiten. 1927.

Gebunden RM 114.—\*

Zweiter **Ergänzungsband.**

Erster Teil: VIII, 506 Seiten. 1931.

Gebunden RM 75.—\*

Zweiter Teil: XIV, 1201 Seiten. 1931.

Gebunden RM 169.—

---

**Die Wasserstoffionenkonzentration.** Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Von **Leonor Michaelis**, New York. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Unveränderter Neudruck mit einem die neuere Forschung berücksichtigenden Anhang. Mit 32 Textabbildungen. XII, 271 Seiten. 1922. Unveränderter Neudruck 1927. Gebunden RM 16.50\*

Als zweiter Teil der „Wasserstoffionenkonzentration“ erschien:

**Oxydations-Reductions-Potentiale** mit besonderer Berücksichtigung ihrer physiologischen Bedeutung. Von **Leonor Michaelis**, New York. Zweite Auflage. Mit 35 Abbildungen. XI, 259 Seiten. 1933. RM 18.—; gebunden RM 19.60  
Bilden Band I und XVII der „Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere“.

---

**Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten.** Ein Lehrbuch der Theorie und Praxis der Wasserstoffzahlmessungen in elementarer Darstellung für Chemiker, Biologen und Mediziner. Von Dr. med. **Ernst Mislowitzer**, Privatdozent für physiologische und pathologische Chemie an der Universität Berlin. Mit 184 Abbildungen. X, 378 Seiten. 1928. RM 24.—; gebunden RM 25.50\*

---

\* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher des Verlages Julius Springer in Berlin wird ein Notnachlaß von 10% gewährt. Ⓜ Verlag von Julius Springer in Wien.

**Die Maßanalyse.** Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor für Analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA. Unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. Menzel, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden.

Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 20 Abbildungen. XIII, 277 Seiten. 1930. RM 13.80; gebunden RM 15.—\*

Zweiter Teil: **Die Praxis der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen. XI, 612 Seiten. 1931. RM 28.—; gebunden RM 29.40

---

**Säure-Basen-Indicatoren.** Ihre Anwendung bei der kolorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor für Analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis (USA.). Unter Mitwirkung von Dr. Harry Fischgold, Berlin. Gleichzeitig vierte Auflage von „Der Gebrauch von Farbindicatoren“. Mit 26 Abbildungen und einer Tafel. XI, 416 Seiten. 1932. RM 18.60; gebunden RM 19.80

---

**Die kolorimetrische und potentiometrische  $pH$ -Bestimmung.** Die Anfangsgründe der elektrometrischen Titrationsen. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor für Analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, USA. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dipl.-Ing. Oskar Schmitt, Technische Hochschule Dresden. Mit 36 Abbildungen. IX, 146 Seiten. 1932. RM 9.60

---

**Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Von Dr. **Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. Fünfte, umgearbeitete Auflage. („Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik“, Band I.) Mit 180 Abbildungen im Text. XX, 709 Seiten. 1931. RM 48.—; gebunden RM 51.—\*

---

**Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen.** Von Dr. **Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. („Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik“, Band II.) Mit 11 Abbildungen. XII, 426 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 35.—

---

**Die quantitative organische Mikroanalyse.** Von Dr. med. und Dr. phil. h. c. **Fritz Pregl**, o. ö. Professor der Medizinischen Chemie und Vorstand des Medizinisch-Chemischen Instituts an der Universität Graz, korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien. Dritte, durchgesehene, wesentlich vermehrte und zum Teil umgearbeitete Auflage. Mit 51 Textabbildungen. XII, 256 Seiten. 1930. Gebunden RM 19.80\*

---

**Lehrbuch der Mikrochemie.** Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. **Friedrich Emich**, ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, w. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 83 Textabbildungen. XII, 274 Seiten. 1926. RM 16.50; gebunden RM 18.60\*

---

**Mikrochemisches Praktikum.** Eine Anleitung zur Ausführung der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen organischen Mikroanalyse. Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. **Friedrich Emich**, o. Professor an der Technischen Hochschule Graz, w. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite Auflage. Mit einem Abschnitt über Tüpfelanalyse von Dr. Fritz Feigl, Privatdozent an der Universität Wien. Mit 83 Abbildungen. XII, 157 Seiten. 1931. RM 12.80\*

---