

**ANLEITUNGEN FÜR DIE CHEMISCHE  
LABORATORIUMSPRAXIS**

**BEGRÜNDET VON E. ZINTL † • HERAUSGEGEBEN VON R. BRILL**

**BAND II**

**KOLORIMETRIE  
UND  
SPEKTRALPHOTOMETRIE**

**EINE ANLEITUNG  
ZUR AUSFÜHRUNG VON ABSORPTIONS-,  
FLUORESCENZ- UND TRÜBUNGSMESSUNGEN  
AN LÖSUNGEN**

**VON**

**GUSTAV KORTÜM**

**MIT 94 ABBILDUNGEN IM TEXT  
UND EINEM BILDNIS**



**SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH**

**1942**

ANLEITUNGEN FÜR DIE CHEMISCHE  
LABORATORIUMSPRAXIS

BEGRÜNDET VON E. ZINTL † • HERAUSGEGEBEN VON R. BRILL

=====  
BAND II  
=====

**KOLORIMETRIE**  
UND  
**SPEKTRALPHOTOMETRIE**

EINE ANLEITUNG  
ZUR AUSFÜHRUNG VON ABSORPTIONS-,  
FLUORESZENZ- UND TRÜBUNGSMESSUNGEN  
AN LÖSUNGEN

VON

**GUSTAV KORTÜM**

MIT 94 ABBILDUNGEN IM TEXT  
UND EINEM BILDNIS

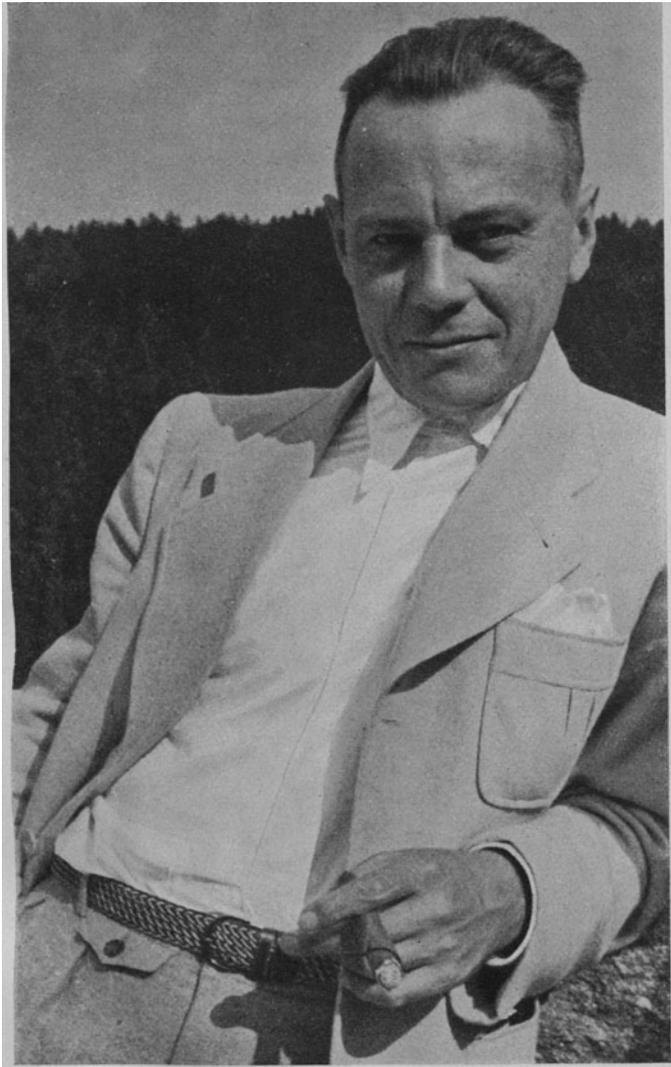


SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1942

ISBN 978-3-662-30657-4 ISBN 978-3-662-30728-1 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-30728-1

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

**COPYRIGHT 1942 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG  
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG OHG. BERLIN. 1942**



*Liuse*

## Vorwort des Herausgebers.

Der Springer-Verlag hat mich gebeten, die weitere Herausgabe der von EDUARD ZINTL begründeten Sammlung zu übernehmen. Die Anregung zu dem vorliegenden Bändchen und die Wahl des Verfassers erfolgte noch durch EDUARD ZINTL selbst, der auch die ersten Verhandlungen mit dem Autor führte. Zu einem weiteren Gedankenaustausch ist es nicht mehr gekommen. EDUARD ZINTL ist nach schwerer Krankheit am 17. Januar 1941 von uns gegangen. Er hat auch die 2. Auflage des „Spektralanalytischen Praktikums“ von W. SEITH und K. RUTHARDT nicht mehr erlebt. Das Buch ist kurz nach seinem Tode erschienen und seinem Andenken gewidmet. Die führenden Zeitschriften, aber auch wissenschaftliche Gesellschaften und Forschungsinstitute haben unter dem Eindruck von EDUARD ZINTLS Tod Nachrufe veröffentlicht, Sitzungen abgehalten und die Leistungen dieses ungewöhnlichen Menschen gewürdigt, Ehrungen seines Andenkens, wie sie dem Wirken eines großen Mannes angemessen waren. Diese Zeilen sollen daher nur zum Ausdruck bringen, daß die Sammlung „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis“ in der Art weitergeführt werden soll, wie EDUARD ZINTL es sich gedacht hat und wie er es in den Richtlinien zu dieser Sammlung und dem Vorwort zum I. Band niedergelegt hat. Möge auch die Sammlung dazu beitragen, die Erinnerung an die als Forscher und Mensch gleichbedeutende Persönlichkeit EDUARD ZINTLS weiterleben zu lassen.

Darmstadt, am 9. März 1942.

**R. BRILL.**

## Vorwort des Verfassers.

*Kolorimetrie* oder Farbmessung bedeutet im ursprünglichen chemischen Sinne die Konzentrationsbestimmung eines gelösten farbigen Stoffes durch den Vergleich mit einer Lösung, die den gleichen Stoff in bekannter Konzentration enthält. Unter *Spektralphotometrie* im weitesten Sinne versteht man die Messung von Lichtintensitäten in verschiedenen Spektralbereichen mit Hilfe einer meßbar veränderlichen Lichtschwächungseinrichtung. Spektralphotometrische Methoden können ebenfalls zur Konzentrationsbestimmung farbiger Stoffe herangezogen werden, da sie jedoch auf einem durchaus anderen Meßprinzip beruhen, ist eine scharfe Unterscheidung zwischen diesen Begriffen in jedem Fall gerechtfertigt. Leider haben diese klaren und eindeutigen Begriffe im Laufe der Jahre eine mehrfache Wandlung erfahren, so daß ihre wechselnde Bedeutung häufig zu einer falschen Beurteilung der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden und ihrer Grenzen geführt hat. Berücksichtigt man weiter die geradezu verwirrende Fülle der in neuerer Zeit entwickelten visuellen, lichtelektrischen, thermoelektrischen und photographischen Meßverfahren, so wird es verständlich, daß gerade die Auswahl der zweckmäßigsten Methode für eine gegebene Aufgabe dem Praktiker häufig die größten Schwierigkeiten bereitet, um so mehr, als bisher keine zusammenfassende, von einheitlichen Gesichtspunkten ausgehende Darstellung existiert, welche das Meßprinzip der einzelnen Methoden, ihre Eignung für bestimmte Probleme, ihre Genauigkeits- und Anwendungsgrenzen klar herausstellt. Das vorliegende Bändchen will diesem Mangel abhelfen; es versucht, an Hand des Meßprinzips der verschiedenen Methoden, einer eingehenden Fehlerdiskussion und einer Reihe der Praxis entnommener Beispiele zu zeigen, wie sich die Auswahl der Methode zwangsläufig aus der aufgeworfenen Fragestellung, der angestrebten Meßgenauigkeit und den Besonderheiten des untersuchten Problems ergibt. Die Darstellung beschränkt sich dabei bewußt auf Absorptions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen, die für die chemische Praxis allein größeres Interesse besitzen. Bei dem umfassenden Anwendungsbereich kolorimetrischer und spektralphotometrischer Methoden in der chemischen Forschung und Praxis möge das Bändchen eine vielfach empfundene Lücke ausfüllen.

Tübingen, im April 1942.

G. KORTUM.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeine Grundlagen . . . . .	1
1. Einleitung und Begrenzung des Stoffes . . . . .	1
2. Absolute und relative Messungen . . . . .	2
3. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz und sein Geltungsbereich . . . . .	4
4. Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Richtigkeit der Messung . . . . .	12
5. Allgemeine Fehlerquellen. . . . .	14
6. Einteilung der Methoden nach ihrem Meßprinzip. . . . .	16
II. Visuelle Methoden . . . . .	18
1. Fehlerdiskussion. . . . .	18
2. Subjektive Kolorimetrie . . . . .	20
Meßprinzip S. 20. — Aufbau und Handhabung verschiedener Apparate (Einfache Kolorimeter; Kompensations- und Mischfarbenkolorimeter) S. 24.	
3. Subjektive Spektralphotometrie. . . . .	32
Meßprinzip S. 32. — Meßbare Lichtschwächungen S. 37. — Verschiedene Ausführungsformen gebräuchlicher Spektralphotometer (Blendenphotometer; Polarisationsphotometer; Graukeil- und Graulösungsphotometer) S. 39.	
4. Fluoreszenzmessungen (Fluorometrie) . . . . .	52
Allgemeine Gesichtspunkte bei Fluoreszenzuntersuchungen S. 52. — Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der Fluoreszenz S. 55. — Fluoreszenz-Spektroskopie S. 57.	
5. Trübungsmessungen (Nephelometrie) . . . . .	59
Meßprinzip und allgemeine Vorschriften S. 60. — Verschiedene Meßgeräte S. 62.	
III. Lichtelektrische Methoden . . . . .	68
1. Photozellen und ihre für photometrische Messungen wichtigsten Eigenschaften . . . . .	69
Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom S. 69. — Oberflächenempfindlichkeit S. 72. — Frequenzabhängigkeit und Trägheit S. 73. — Temperaturabhängigkeit des Photostroms S. 74. — Ermüdungserscheinungen S. 76. — Spektrale Empfindlichkeitsverteilung S. 77. — Vektoreinfluß polarisierten Lichtes S. 80.	
2. Fehlerdiskussion. . . . .	81
3. Verschiedene Meßverfahren. . . . .	88
Ausschlags- und Kompensationsmethoden S. 89. — Substitutionsmethoden S. 93.	
4. Objektive Kolorimetrie . . . . .	95
5. Objektive Spektralphotometrie . . . . .	97
Die Bedeutung der spezifischen Eigenschaften der Photozellen für das Meßprinzip S. 97. — Gebräuchliche lichtelektri-	

sche Spektralphotometer mit Photoelementen S. 104. — Anordnungen für Präzisionsmessungen mit Alkalimetallzellen (Zweizellenmethoden; Flimmermethoden) S. 111. — Verstärkeranordnungen (Erreichbare Meßgenauigkeit bei sehr kleinen Photoströmen; Gleichstromverstärkung; Wechselstromverstärkung) S. 119. — Lichtelektrische Fluoreszenz- und Trübungsmessungen S. 126. — Messungen im Ultrarot S. 130.	
IV. Spektrographische Methoden . . . . .	132
1. Meßprinzip und Fehlerdiskussion . . . . .	132
2. Verschiedene Meßverfahren . . . . .	137
3. Einzelheiten zur Aufnahmetechnik . . . . .	144
Spektrographen S. 144. — Lichtquellen S. 146. — Küvetten S. 151. — Photographische Platten S. 154.	
4. Auswertung der Platten . . . . .	159
5. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Aufnahme von Absorptionskurven und graphische Darstellung der Spektren . . . . .	163
6. Fluoreszenzspektren . . . . .	170
V. Die Auswahl der Methode nach dem Zweck der Untersuchung (Anwendungsbeispiele) . . . . .	177
1. Untersuchungen über die Konstitution des Nitrat-, Nitrit- und Pernitrit-Ions . . . . .	181
2. Die Konstitutionsbestimmung des Vitamins A . . . . .	185
3. Tautomeriegleichgewichte . . . . .	186
4. Die Konstitution des Chinhydrons in wässriger Lösung . . . . .	188
5. Das Assoziationsgleichgewicht des Phenols in $\text{CCl}_4$ -Lösung . . . . .	190
6. Optische $p_H$ -Messungen . . . . .	191
7. Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Indikatorsäuren und -basen . . . . .	193
8. Fluoreszenzauslöschung . . . . .	196
9. Die analytische Bestimmung des Eisens . . . . .	198
10. Lichtelektrische Titrationsen . . . . .	202
Neuere zusammenfassende Darstellungen aus gleichen und verwandten Gebieten . . . . .	204
Sachverzeichnis . . . . .	205

# I. Allgemeine Grundlagen.

## 1. Einleitung und Begrenzung des Stoffes.

Der umfassende Anwendungsbereich kolorimetrischer und spektralphotometrischer Methoden in der chemischen Forschung und Praxis braucht heute nicht mehr besonders betont zu werden. Dem entspricht die große Anzahl der dafür entwickelten Methoden und die zuweilen noch größere Anzahl der für die einzelne Methode konstruierten Apparate. Trotz des in den letzten Jahren außerordentlich angewachsenen Schrifttums auf diesem Gebiet herrschen bezüglich der Leistungsfähigkeit der einzelnen Meßmethoden und der mit ihnen erreichbaren Genauigkeit häufig recht unklare Vorstellungen, die in einer Über- oder Unterschätzung der Verwendungsfähigkeit der einzelnen Methode und vor allem der Fehlermöglichkeiten zum Ausdruck kommen. Sie beruhen meistens auf der Unkenntnis bzw. falschen Beurteilung des der einzelnen Methode zugrunde liegenden Meßprinzips, was daraus hervorgeht, daß z. B. Genauigkeitsangaben gemacht werden, die auf Grund des Meßprinzips der verwendeten Methode überhaupt nicht erreichbar sind, oder daß für die Erreichung einer bestimmten Meßgenauigkeit außerordentlich große experimentelle Hilfsmittel herangezogen werden, während sich mit wesentlich einfacheren Mitteln das gleiche oder sogar mehr hätte erreichen lassen. Aus diesem Grunde erscheint es nicht überflüssig, die auf diesem Gebiet entwickelten Methoden von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu besprechen. Dadurch soll einerseits die Auswahl der für bestimmte Zwecke am besten geeigneten Methode erleichtert und andererseits eine Kritik geweckt werden, welche allein imstande ist, die Fehlermöglichkeiten einer Methode und damit die für die Praxis ausschlaggebende erreichbare Meßgenauigkeit richtig einzuschätzen.

Im Sinne dieser Ausführungen ist nicht beabsichtigt, die zahlreichen Konstruktionen und Apparatetypen sowie ihre Handhabung im einzelnen zu beschreiben, um so mehr als die ausführlichen Druckschriften der Herstellerfirmen hierüber alles Wissenswerte mitteilen. Dagegen soll das für die verschiedenen Methoden maßgebende Meßprinzip an den in der Praxis gebräuchlichsten Apparaten erläutert werden, wobei besonderer Wert darauf gelegt

ist, den Anwendungsbereich, die erreichbare Meßgenauigkeit und die allgemeinen und besonderen Fehlerquellen zu diskutieren, welche diese Meßgenauigkeit beeinträchtigen können. Außerdem soll das vorliegende Bändchen Anregungen geben, sich aus vorhandenen Laboratoriumsmitteln einfache, insbesondere lichtelektrische Photometer selbst zusammenzustellen, die in vielen Fällen die kostspieligen käuflichen Apparate nicht nur ersetzen, sondern häufig sogar übertreffen.

Unter *Kolorimetrie* oder Farbmessung versteht man nach der ursprünglichen chemischen Definition die Konzentrationsbestimmung eines gelösten farbigen Stoffes durch Vergleich mit einer Lösung, die denselben Stoff in bekannter Konzentration enthält. *Spektralphotometrie* in weitestem Sinne bedeutet die Messung von Lichtintensitäten in verschiedenen Teilen des Spektrums mit Hilfe von meßbar veränderlichen Lichtschwächungseinrichtungen, also ohne Verwendung von Vergleichslösungen, wobei es sich sowohl um Emissionsspektren wie um Absorptionsspektren handeln kann. Wir beschränken uns hier im wesentlichen auf die Behandlung der Spektralphotometrie von (echten und kolloiden) *Lösungen*, wobei es sich also hauptsächlich um Absorptions- und Trübungsmessungen handelt, während aus dem Gebiet der Emissionsspektren lediglich über die Methoden der Fluoreszenzmessung berichtet werden soll. Dagegen scheidet die eigentlichen *photometrischen* Messungen zur Prüfung von Lichtquellen sowie Messungen an festen Körpern (Glanzmessungen, Schwärzungsmessungen usw.) von der Behandlung aus.

## 2. Absolute und relative Messungen.

Die Beantwortung der häufig gestellten Frage, welche Methode man im einzelnen Fall verwenden soll, richtet sich ausschließlich nach dem Zweck der beabsichtigten Untersuchung. Die Anwendung optischer Meßmethoden in der Chemie erstreckt sich fast stets auf eines der beiden folgenden Probleme:

a) Es handelt sich um *Konstitutionsfragen*, d. h. um den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, der zwar in vielen Fällen noch empirischer Natur ist, in einzelnen einfacheren Fällen aber auch schon eine vollständige theoretische Deutung erfahren hat. Es sei etwa an die aus Banden- und Ramanspektren gewonnene exakte Analyse des Schwingungsspektrums zwei- und dreiatomiger Moleküle erinnert, oder an die gerade in neuerer Zeit in Entwicklung begriffene Theorie des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Farbe, d. h. der Elektronenanregungszustände von Molekülen.

Aber selbst wo man über die Aufstellung gewisser empirischer Regeln bisher nicht hinausgelangt ist, wie etwa in der Frage des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Fluoreszenzvermögen, können empirische Beziehungen solcher Art sehr wertvoll sein. So hat z. B. die Zuordnung bestimmter Absorptionsbanden zu bestimmten Bindungen oder Gruppen innerhalb eines Moleküls (Chromophoren) die Konstitutionsaufklärung unbekannter Stoffe in zahlreichen Fällen gefördert, wofür im letzten Abschnitt dieses Buches ein Beispiel angegeben ist. Derartige Beziehungen dienen somit zur Charakterisierung eines Stoffes oder bestimmter Atomgruppen innerhalb eines Moleküls und können deshalb dazu benutzt werden, den Stoff in einem Gemisch oder die Atomgruppe in einem Molekül unbekannter Konstitution zu identifizieren. Diese Identifizierung wird offenbar um so leichter sein, je größer der Spektralbereich ist, in welchem die charakteristische Lichtabsorption oder Fluoreszenz des Stoffes bekannt ist. *Das bedeutet, daß es in erster Linie auf die Ermittlung möglichst zahlreicher absoluter Werte der vom Stoff absorbierten oder emittierten Lichtintensität im ganzen zugänglichen Spektralbereich, m. a. W. auf die Aufnahme einer möglichst vollständigen Absorptions- oder Fluoreszenzkurve ankommt.* Messungen dieser Art spielen daher für die Konstitutionsaufklärung in der chemischen Forschung eine maßgebende Rolle.

b) Es handelt sich um *Fragen analytischer Natur*, d. h. eine der charakteristischen optischen Eigenschaften eines Stoffes wird zu seiner Konzentrationsbestimmung benutzt, wobei vorausgesetzt wird, daß die beobachtete optische Meßgröße eine eindeutige Funktion der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes, im einfachsten Fall ihr direkt proportional ist. Auch für diesen Zweck werden in erster Linie Messungen der Lichtabsorption und der Fluoreszenz, und zwar hauptsächlich im sichtbaren Spektralbereich herangezogen, daneben kommen in besonderen Fällen noch Messungen des Streuvermögens, der optischen Drehung, des Brechungsindex usw. in Frage. Zu diesen analytischen Aufgaben gehören u. a. auch  $p_{\text{H}}$ -Messungen, kinetische Messungen, Bestimmungen von Gleichgewichten, von Temperatur- und Salzeffekten usw., woraus hervorgeht, wie vielseitig optische Methoden in der analytischen Chemie anwendbar sind. Für derartige analytische Aufgaben ist nun offenbar die absolute Größe der gemessenen Absorptions- oder Emissionswerte ohne jede Bedeutung, *da diese stets auf unter gleichen Bedingungen gemessene Standardwerte bezogen werden, welche an Lösungen des gleichen Stoffes bei bekannter Konzentration gewonnen worden sind.* Hierbei handelt es sich dem-

nach um *relative* Messungen, die sich gewöhnlich auf einen engbegrenzten Spektralbereich beschränken.

Die Verwendbarkeit einer Methode hängt nun in erster Linie davon ab, ob das eine oder das andere der genannten Probleme vorliegt. So kann z. B. eine Methode, die es gestattet, die Konzentration eines absorbierenden Stoffes in einer relativen Messung auf 0,01% genau zu bestimmen, ein um viele Prozente falsches Ergebnis liefern, wenn man sie zur Bestimmung absoluter Absorptionswerte, d. h. für das erstgenannte Problem heranzieht. Diese notwendige Unterscheidung zwischen *absoluten* und *relativen* Messungen ist deshalb sowohl für die Auswahl der Meßmethode als auch für die erreichbare Genauigkeit der Meßresultate von ausschlaggebender Bedeutung.

### 3. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz und sein Geltungsbereich.

Durchsetzt Licht definierter Wellenlänge, also *monochromatische Strahlung*, ein homogenes absorbierendes Medium, so wird seine Intensität geschwächt. Nach dem von LAMBERT aufgestellten Gesetz ist die Intensitätsabnahme innerhalb eines (sehr kleinen) Schichtelements  $\partial d$  proportional der Intensität  $J$  des in das Schichtelement einfallenden Lichtes. Bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor mit  $\kappa$ , so wird demnach

$$-\frac{\partial J}{\partial d} = \kappa \cdot J \quad \text{oder} \quad -\frac{\partial J}{J} = \kappa \cdot \partial d. \quad (1)$$

Durch Integration über die gesamte vom Licht durchlaufene Schichtdicke von 0 bis  $d$  ergibt sich

$$\ln \frac{J_0}{J} = \kappa \cdot d, \quad (2)$$

wobei  $J_0$  der Intensität des einfallenden Lichtes bei  $d = 0$  und  $J$  derjenigen des austretenden Lichtes nach Durchlaufen der Schichtdicke  $d$  entspricht.  $\kappa$  wird als *Extinktionsmodul*, das Verhältnis  $J/J_0$  als *Durchlässigkeit* des Mediums bezeichnet, die gewöhnlich in Prozenten angegeben wird. Die beim Durchlaufen des Mediums außerdem auftretenden Reflexionsverluste an den Begrenzungsflächen können entweder nach den Formeln von FRESNEL berechnet oder einfacher durch Kompensationsmaßnahmen ausgeschaltet werden, wie dies bei Absorptionsmessungen allgemein üblich ist.

Bei *Lösungen* eines absorbierenden Stoffes in einem nicht-absorbierenden Lösungsmittel kann man den Extinktionsmodul

weiterhin in das Produkt

$$\alpha = k \cdot c \quad (3)$$

zerlegen, wodurch ausgedrückt werden soll, daß auch die Intensitätsabnahme, die durch Erhöhung der Konzentration  $c$  des absorbierenden gelösten Stoffes um  $\partial c$  zustande kommt, der Gesamtintensität  $J$  proportional ist (BEERSches Gesetz). Dann lautet Gleichung (2)

$$\ln \frac{J_0}{J} = k \cdot c \cdot d. \quad (4)$$

Durch Einführung der praktisch gebräuchlichen dekadischen Logarithmen erhält man

$$\log \frac{J_0}{J} = 0,4343 \cdot k \cdot c \cdot d \equiv \varepsilon \cdot c \cdot d \equiv E. \quad (5)$$

$k$  und  $0,4343 \cdot k \equiv \varepsilon$  ist für gegebene äußere Bedingungen (Druck, Temperatur und Wellenlänge des Lichtes) eine konzentrationsunabhängige Stoffkonstante. Ihr Zahlenwert hängt von den gewählten Einheiten ab, in denen die Konzentration  $c$  und die Schichtdicke  $d$  angegeben ist. Mißt man erstere in Mol/Liter und letztere in cm, so nennt man  $\varepsilon$  den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten. Dieser stellt also ein Maß für die Absorptionsfähigkeit des absorbierenden Stoffes dar und ist innerhalb des Geltungsbereiches des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes für jede Wellenlänge eine charakteristische Konstante. Läßt sich die Konzentration nicht in Mol/l angeben, so ist dies ausdrücklich zu vermerken, da sich dann der Zahlenwert von  $\varepsilon$  ändert.

Die Größe  $E \equiv \log J_0/J$  nennt man die *Extinktion* der absorbierenden Lösung; sie ist gleich dem Logarithmus der reziproken Durchlässigkeit und stellt die eigentliche Meßgröße dar; ihr Wert hängt nach Gleichung (5) von Konzentration und Schichtdicke der Lösung ab und kann deshalb in weiten Grenzen variiert werden.

Bei der Anwendung des BEERSchen Gesetzes ist zu berücksichtigen, daß es nur ein *Grenzesetz für sehr verdünnte Lösungen* darstellt, daß sein Geltungsbereich also auch unter idealen Bedingungen nicht unbegrenzt ist. Die begrenzte Gültigkeit hängt damit zusammen, daß nach der Dispersionstheorie nicht  $\varepsilon$  selbst, sondern der Ausdruck

$$A \equiv \frac{\varepsilon \cdot n}{(n^2 + 2)^2} \quad (6)$$

eine von der Konzentration weitgehend unabhängige Konstante darstellt, wobei  $n$  den Brechungsindex des Mediums für die betr.

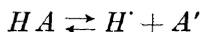
monochromatische Strahlung bedeutet.  $A$  entspricht also der Molrefraktion, die ja ebenfalls in gewissen Grenzen konzentrationsunabhängig ist. Da der Brechungsindex einer Lösung in den meisten Fällen mit steigender Konzentration anwächst,  $n/(n^2 + 2)^2$  aber für  $n > 1$  mit wachsendem  $n$  immer abnimmt, sollte man erwarten, daß auch  $\varepsilon$  mit steigender Konzentration anwächst, damit der Ausdruck  $A$  konstant bleibt.

Es hat sich gezeigt<sup>1</sup>, daß für Konzentrationen  $c < 10^{-2}$  Mol/l die durch die Änderung des Brechungsindex bewirkten Abweichungen von der Konstanz des  $\varepsilon$  die bisher erreichte maximale Meßgenauigkeit von 0,01% nur in seltenen Fällen überschreiten dürften. Bei Messungen, welche diese Genauigkeit erreichen sollen, darf deshalb diese Konzentrationsgrenze nur überschritten werden, wenn Messungen des Brechungsindex bei der gleichen Wellenlänge und im gleichen Konzentrationsbereich zur Verfügung stehen. Vor allem aber können umgekehrt aus geringen Abweichungen vom BEERSchen Gesetz bei Konzentrationen  $c > 10^{-2}$  keine sicheren Schlüsse über eine Wechselwirkung der absorbierenden Teilchen in der Lösung gezogen werden, wenn nicht die durch die Änderung von  $n$  bedingte Korrektur berücksichtigt ist.

Während Abweichungen vom BEERSchen Gesetz infolge seines Charakters als Grenzgesetz nur für äußerste Präzisionsmessungen eine Rolle spielen, können aus anderen Gründen Abweichungen auftreten, die sehr große Beträge annehmen und deshalb ganz allgemein für Absorptionsmessungen jeden Genauigkeitsgrades eine beträchtliche Fehlerquelle bilden können. Man unterscheidet dabei zweckmäßig zwischen *scheinbaren* und *wahren* Abweichungen vom BEERSchen Gesetz.

**Scheinbare Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.** Scheinbare Abweichungen vom BEERSchen Gesetz treten dann auf, wenn die absorbierende Substanz bei Konzentrationsänderungen eine chemische Umwandlung erleidet (Dissoziation, Assoziation, Bildung oder Zerfall einer chemischen Verbindung mit einem noch anwesenden Stoff, z. B. Solvate usw.), d. h. an einem in der Lösung vorhandenen *Gleichgewicht* beteiligt ist.

Besteht z. B. die absorbierende Substanz aus einer schwachen, nur teilweise dissoziierten Säure, so beeinflußt das Dissoziationsgleichgewicht



die Extinktion der Lösung, auch wenn man das Produkt  $c \cdot d$  in

<sup>1</sup> Vgl. G. KORTÜM: Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 243 (1936).

Gleichung (5) konstant hält, weil das undissoziierte Säuremolekül  $HA$  und das Anion  $A'$  stets ein verschiedenes Absorptionsspektrum aufweisen und deshalb bei gegebener Wellenlänge auch verschiedene Werte des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  besitzen. Die gemessene Gesamttextinktion setzt sich in diesem Fall zusammen aus

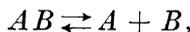
$$E = \varepsilon_{A'} \cdot \alpha \cdot c \cdot d + \varepsilon_{HA} \cdot (1 - \alpha) \cdot c \cdot d, \quad (7)$$

wenn man mit  $\alpha$  den Dissoziationsgrad der Säure bezeichnet. Wählt man das Spektralgebiet der Messung so, daß die verwendete monochromatische Strahlung nur vom Anion, dagegen von der undissoziierten Säure praktisch nicht absorbiert wird ( $\varepsilon_{HA} = 0$ ), so fällt das zweite Glied der Summe fort. Ist  $\varepsilon_{A'}$  bereits bekannt (z. B. durch Messung einer Lösung des vollständig dissoziierten Salzes der Säure bei der gleichen Wellenlänge), so läßt sich aus (7) der Dissoziationsgrad  $\alpha$  und damit die klassische Dissoziationskonstante der Säure

$$K_e = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (8)$$

ermitteln. Hierauf beruhen die kolorimetrischen  $p_H$ -Messungen mit Hilfe von Indikatoren (vgl. S. 191).

Besteht die absorbierende Substanz aus einer Molekülverbindung, die im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten steht,



und wählt man, was fast stets möglich ist, das Spektralgebiet der Messung so, daß nur die Verbindung  $AB$  absorbiert, während  $A$  und  $B$  völlig durchlässig sind, so ergibt sich für die gemessene Extinktion nach (7)

$$E = \varepsilon_{AB} \cdot (1 - \alpha) \cdot c \cdot d. \quad (9)$$

In solchen Fällen ist es nicht, wie bei Elektrolyten, möglich, den molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{AB}$  gesondert zu bestimmen, da sich diese Dissoziation nicht so weit zurückdrängen läßt, daß praktisch keine Zerfallsprodukte der Verbindung mehr vorhanden sind. Man kann jedoch unter Benutzung des Massenwirkungsgesetzes ebenfalls zu einer Bestimmung von  $\alpha$  gelangen, wenn man die Messung bei zwei Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  ausführt. Dafür gilt nach dem BEERSchen Gesetz

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \varepsilon_{AB} \cdot c_1 (1 - \alpha_1) d_1 \\ E_2 &= \varepsilon_{AB} \cdot c_2 (1 - \alpha_2) d_2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Andererseits ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K_c = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_2^2 \cdot c_2}{1 - \alpha_2}. \quad (11)$$

Aus diesen vier Gleichungen lassen sich die vier Unbekannten  $\varepsilon_{AB}$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $K_c$  ermitteln. So ergibt sich z. B. für die Dissoziationsgrade bei gleichen Schichtdicken  $d_1 = d_2$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{E_1 \cdot c_2}{E_2 \cdot c_1} - 1}{\sqrt{\frac{E_1}{E_2} - 1}} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \frac{\frac{E_2 \cdot c_1}{E_1 \cdot c_2} - 1}{\sqrt{\frac{E_2}{E_1} - 1}}. \quad (12)$$

Die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  bedeuten die Gesamtkonzentration der Verbindung  $AB$ . Geht man bei der Messung nicht von der Verbindung  $AB$  aus, sondern von nichtäquimolaren Mengen der Komponenten  $A$  und  $B$ , so werden die Formeln etwas komplizierter, ohne daß sich an den Überlegungen grundsätzlich etwas ändert.

Die Verwendung dieser Formeln setzt allerdings erstens voraus, daß keine *wahren* Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auftreten, daß also  $\varepsilon_{AB}$  konzentrationsunabhängig ist (vgl. den folgenden Abschnitt), und zweitens, daß in dem Konzentrationsbereich der Messungen das Massenwirkungsgesetz in seiner klassischen Form (8) noch gültig ist, was erfahrungsgemäß ebenfalls nur bis zu Konzentrationen von etwa  $10^{-2}$  Mol/l mit einiger Sicherheit angenommen werden kann<sup>1</sup>.

**Wahre Abweichungen vom Beerschen Gesetz.** Außer diesen scheinbaren Abweichungen vom BEERSchen Gesetz treten häufig noch wahre Abweichungen auf, die darin zum Ausdruck kommen, daß der Zahlenwert des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  selbst von der Konzentration abhängig wird. Die Tatsache, daß die Absorption eines Stoffes von den äußeren Bedingungen, also z. B. vom Lösungsmittel, abhängt, bedeutet, daß die Elektronenverteilung des absorbierenden Moleküls, die für die Anregungsenergie maßgebend ist, von der Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen abhängt. Wird diese Wechselwirkung gestört, tritt also z. B. mit steigender Konzentration eine gegenseitige Beeinflussung der absorbierenden Moleküle selbst ein, so kann dadurch Lage und Intensität der Absorptionsbande verändert werden, und der Extinktionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge wird eben-

<sup>1</sup> Bei höheren Konzentrationen müßten auch bei Nichtelektrolyten die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden, die jedoch in den meisten Fällen nicht ohne weiteres zugänglich sind. Vgl. dazu H. v. HALBAN, G. KORTÜM u. M. SEILER: Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 449 (1935).

falls eine Funktion der Konzentration. Hieraus erklärt sich z. B. der als „Salzfehler“ bekannte Einfluß nichtabsorbierender Zusätze (Salze oder Eiweiß) auf die Absorption und damit auf die Farbe von Indikatoren, der aber keineswegs auf Ionen beschränkt ist. Bei welcher Konzentration eine meßbare Abweichung vom BEERSchen Gesetz eintritt, hängt vom untersuchten Stoff und der

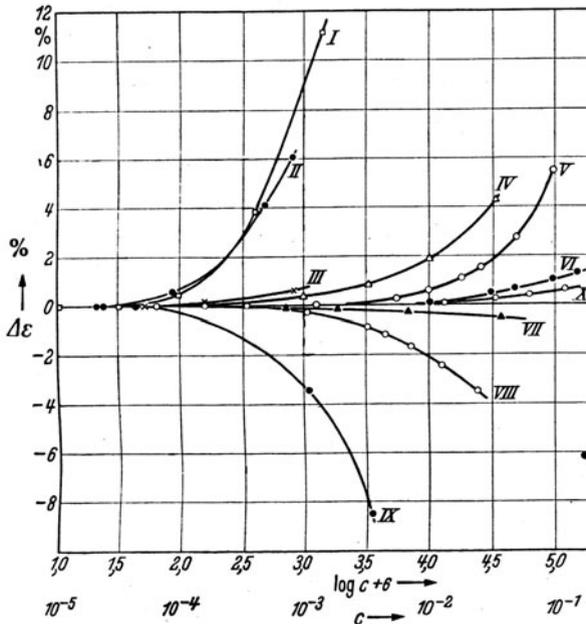


Abb. 1. Geltungsbereich des BEERSchen Gesetzes für verschiedene Ionen in wässriger Lösung.

*I* Eosin-Anion 366  $m\mu$ , *II*  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  366  $m\mu$ , *III*  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  313  $m\mu$ , *IV* Eosin-Anion in KJ-Lösung 546  $m\mu$ , *V* 2,4-Dinitrophenol in wässriger Phenollösung 436  $m\mu$ , *VI* 2,4-Dinitrophenol in KCl-Lösung 436  $m\mu$ , *VII*  $\text{CrO}_4^{2-}$  436  $m\mu$ , *VIII* 2,4-Dinitrophenol in  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung 436  $m\mu$ , *IX* Eosin-Anion in Tetraalkylammoniumbromid-Lösung 436  $m\mu$ , *X*  $\text{NO}_2^-$  366  $m\mu$ .

untersuchten Absorptionsbande ab; sie variiert in außerordentlich weiten Grenzen und kann in jedem einzelnen Fall nur empirisch festgestellt werden. Als Beispiel sind in Abb. 1 die Abweichungen der Extinktionskoeffizienten ganz verschiedener Stoffe in Prozenten des Wertes bei sehr kleiner Konzentration, bei der noch keine wechselseitige Störung stattfindet, in Abhängigkeit von  $\log c$  aufgetragen<sup>1</sup>. Sie sind zum Teil sehr beträchtlich und übersteigen

<sup>1</sup> Dabei handelt es sich um Präzisionsmessungen in wässrigen Lösungen, teils über den Geltungsbereich des BEERSchen Gesetzes, teils über den Einfluß nichtabsorbierender Salze; vgl. G. KORTÜM: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 287 (1936).

die Fehlergrenze der meisten Meßmethoden, außerdem beginnen sie zum Teil schon bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  Mol/l. In einzelnen Fällen sind sogar die Abweichungen so groß, daß der Geltungsbereich des BEERSchen Gesetzes auch bei den kleinsten der Messung noch zugänglichen Konzentrationen nicht erreicht wird. Ein Beispiel dafür ist das Kation des Methylenblaus, dessen Extinktionskoeffizient bei  $436\text{ m}\mu$  auch bei  $c = 10^{-6}$  Mol/l noch nicht konstant wird und innerhalb der Grenzen  $10^{-5} < c < 10^{-2}$  um 88% wächst.

Derartige Fehlerquellen wirken sich in erster Linie bei optischen Konzentrationsbestimmungen aus, wenn dieselben eine Genauigkeit von 1% oder darunter erreichen sollen. Dies ist z. B. bei der Benutzung von Pufferlösungen zu beachten, vor allem dann, wenn deren Pufferkapazität relativ groß ist (z. B.  $c > 10^{-2}$ ). Auf Lage und Intensität der ganzen Absorptionsbanden sind diese Effekte meistens von geringerem Einfluß, da sie lediglich Verschiebungen hervorrufen, die das Gesamtbild des Spektrums nur unwesentlich verändern, wie dies ja auch vom Einfluß verschiedener indifferenten Lösungsmittel her bekannt ist.

**Einfluß nichtmonochromatischen Lichtes.** Wie schon hervorgehoben wurde, ist eine Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes nur bei konstanten äußeren Bedingungen zu erwarten. Zu diesen gehört auch die *Monochromasie des verwendeten Lichtes*, d. h. durch Verwendung nicht genügend monochromatischen Lichtes kann ebenfalls eine (scheinbare) Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes vorgetäuscht werden, deren Einfluß häufig nicht erkannt oder unterschätzt worden ist. Nun ist es aus meßtechnischen Gründen niemals möglich — ganz abgesehen von der natürlichen Breite der Spektrallinien —, streng monochromatisches Licht herzustellen, so daß diese Fehlerquelle stets berücksichtigt werden muß, und zwar verdient sie um so mehr Beachtung, je größere Genauigkeit bei der Messung verlangt wird, was erst in neuerer Zeit genügend Beachtung gefunden hat<sup>1</sup>.

Für spektral zusammengesetztes Licht der Wellenlängen  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n$  ist die durch einen gegebenen Stoff hervorgerufene molare Extinktion durch die verschiedenen  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$  der einzelnen Komponenten des Lichtes und durch das Verhältnis ihrer Intensitäten  $J_1/J_0, J_2/J_0, \dots, J_n/J_0$  gegeben. Beim Durchlaufen der absorbierenden Schicht ändern sich diese Verhältnisse, da die verschiedenen Komponenten des Lichtes verschieden stark

<sup>1</sup> Vgl. A. G. WINN: Trans. Faraday Soc. 29, 689 (1933); KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem., Abt. A 170, 212 (1934); SCHMIDT, TH. W.: Z. Instrumentenkunde 55, 336, 357 (1935).

absorbiert werden, und damit ändert sich auch der *mittlere* Extinktionskoeffizient  $\bar{\varepsilon}$ . Dieser wird also von der Menge des absorbierten Lichtes, d. h. von der Größe der gemessenen Extinktion und somit (bei konstanter Schichtdicke) von der Konzentration des absorbierenden Stoffes abhängig, das BEERSche Gesetz verliert also scheinbar seine Gültigkeit. Bezeichnet man die vorwiegend vorhandene Komponente des zusammengesetzten Lichtes mit dem Index Null, so ergibt sich für die gemessene Extinktion der Ausdruck

$$E = \bar{\varepsilon} \cdot c \cdot d = E_0 + \log \frac{1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0}}{1 + \sum_1^n \frac{J_n}{J_0} \cdot 10^{(\varepsilon_0 - \varepsilon_n) \cdot c \cdot d}} \quad (13)$$

Man sieht sofort aus Gleichung (13), daß sowohl für streng spektralreines Licht ( $J_1 = J_2 = \dots = J_n = 0$ ) wie für einen ideal *grauen* Stoff ( $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$ ) die gemessene Extinktion  $E = E_0$  wird, in allen anderen Fällen verliert das BEERSche Gesetz scheinbar seine Gültigkeit. Von der Größenordnung dieses Effektes kann man sich leicht ein Bild machen, wenn man den relativen Fehler berechnet, den eine einzelne Nebenlinie der Wellenlänge  $\lambda_1$  neben der Hauptwellenlänge  $\lambda_0$  bei der Extinktionsmessung hervorzurufen vermag. Er ergibt sich aus (13) zu

$$f = \frac{E_0 - E}{E_0} = \frac{1}{E_0} \cdot \log \frac{1 + \frac{J_1}{J_0} \cdot 10^{E_0 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}\right)}}{1 + \frac{J_1}{J_0}} \quad (14)$$

und ist für das (in der Praxis leicht mögliche) Intensitätsverhältnis  $J_1/J_0 = 0,6\%$  und für verschiedene Werte von  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$  in Abhängigkeit von der gemessenen Extinktion in Abb. 2 dargestellt. Die Kurven zeigen, wie groß der Fehler bei höheren Extinktionen und kleinen Werten von  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$  werden kann, obwohl das scheinbar „monochromatische“ Licht nur 0.6% einer anderen Wellenlänge enthält.

Die praktische Unmöglichkeit, streng monochromatisches Licht genügender Intensität herzustellen, zwingt bei Prüfungen des BEERSchen Gesetzes auf Abweichungen der vorher genannten Art dazu, diese *Prüfung bei konstanter Extinktion, d. h. bei konstantem Produkt  $c \cdot d$  vorzunehmen*. Sie ist daher auf einen Bereich beschränkt, innerhalb dessen sich genügend genau definierte Schichtdicken herstellen lassen, was vor allem für kleine Werte von  $d$  eine Rolle spielt.

Die hier erwähnten Ursachen für die beschränkte Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes:

a) Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration,

b) Gleichgewichtsverschiebungen bei Änderung der Konzentration,

c) Wechselwirkungen der absorbierenden Moleküle untereinander oder mit Fremdzusätzen,

d) ungenügende Monochromasie des Lichtes

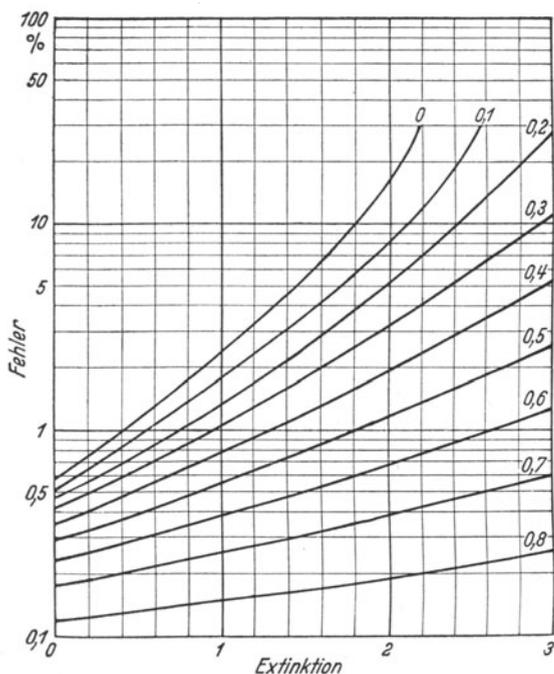


Abb. 2. Scheinbare Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei Verwendung spektral-unreinen Lichtes.

besitzen für die verschiedenen Meßmethoden, je nachdem ob es sich um absolute oder relative Messungen handelt, eine verschieden große Bedeutung; weswegen ihr Einfluß bei der Besprechung der einzelnen Methoden stets von neuem zu prüfen sein wird.

#### 4. Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Richtigkeit der Messung.

Die Begriffe Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Richtigkeit der Messung sind häufig verwechselt worden, was gelegentlich zu einer falschen Einschätzung der Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden geführt hat. Dies kommt etwa in der Behauptung zum Ausdruck, „eine Absorptionskurve erhebe besonderen Anspruch auf Genauigkeit, weil sie mittels sehr genauer lichtelektrischer Messungen gewonnen sei“. Wie später gezeigt werden soll, können jedoch lichtelektrische Messungen trotz außerordentlich hoher Genauigkeit völlig falsche *Absolutwerte* der Extinktion liefern, so daß der Ausdruck „Genauigkeit“ hier besser durch den Ausdruck „Richtigkeit der Absorptionskurve“ ersetzt wird, während umgekehrt bei *relativen* Messungen die Begriffe „Richtigkeit“ und „Genauigkeit“ etwa dasselbe bedeuten. Die

Genauigkeit oder der „relative Fehler“ eines Meßresultates ist stets aus der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen ableitbar (vgl. z. B. S. 20), seine Richtigkeit hängt bei absoluten Messungen dagegen noch von den Meßbedingungen in der Versuchsanordnung ab und kann deshalb auf Grund der erreichten Meßgenauigkeit allein nicht beurteilt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messung hängt von verschiedenen Ursachen ab. Sie kann einerseits durch den Einstell- bzw. Ablesfehler der eigentlichen Meßvorrichtung (Meßblende, Teilkreis, Nonius usw.), andererseits durch die Empfindlichkeit des Anzeigergerätes (Auge, Photozelle, Galvanometer, photographische Platte usw.) für kleine Änderungen der Lichtintensität begrenzt sein. Man muß sich daher bei jeder einzelnen Methode darüber klar sein, durch welchen Faktor die Reproduzierbarkeit der Messung gegeben ist und welche Bedingungen man einhalten muß, damit sie ihren maximalen Wert annimmt. So läßt sich im allgemeinen bei visuellen Methoden stets erreichen, daß die Reproduzierbarkeit durch die Empfindlichkeit des Auges gegenüber kleinen relativen Intensitätsunterschieden  $dJ/J$  bestimmt wird, da die Einstellgenauigkeit der Meßvorrichtung ohne besondere Schwierigkeiten wesentlich empfindlicher gemacht werden kann. Ähnliches gilt für die photographische Platte. Bei lichtelektrischen Methoden wird umgekehrt, sofern nicht die Eigenschaften der Photozellen selbst den Ausschlag geben, gewöhnlich der Einstellfehler der Meßvorrichtung, z. B. die Empfindlichkeit des Galvanometers oder die Ablesgenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung die Reproduzierbarkeit begrenzen, da die Empfindlichkeit der Photozellen durch Erhöhung der Lichtintensität fast beliebig gesteigert werden kann.

Als Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung dient der *Fehler des Meßresultates*, der in verschiedener Weise definiert werden kann.

a) Um zufällige Irrtümer der Einzelmessung nach Möglichkeit auszuschalten, wiederholt man die Messung mehrere Male und berechnet aus den Einzelbeobachtungen das arithmetische Mittel. Die Differenz der Einzelmessung gegenüber diesem Mittelwert ist der Einzelfehler  $f$ , das arithmetische Mittel der Einzelfehler (bei genügender Anzahl der Einzelmessungen) ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen der *durchschnittliche Fehler (d. f.) der Einzelmessung*.

b) Aus den Einzelfehlern  $f$  einer Reihe von  $n$  Messungen ergibt sich der *mittlere Fehler (m. f.) der Einzelmessung* aus der bekannten Gleichung

$$(\text{m. f.}) = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}}. \quad (15)$$

Nach der Theorie der Fehlerverteilung ist

$$(\text{m. f.}) \cong \frac{5}{4} \cdot (\text{d. f.}). \quad (16)$$

c) Der *wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung* (w. f.) beträgt rund zwei Drittel des mittleren Fehlers

$$(\text{w. f.}) \cong \frac{2}{3} \cdot (\text{m. f.}). \quad (17)$$

Dividiert man den (d. f.), (m. f.) oder (w. f.) der Einzelmessung durch  $\sqrt{n}$ , so erhält man die entsprechenden *Fehler des Mittelwertes*:

$$(\text{D. F.}) = \frac{\sum |f|}{n \cdot \sqrt{n}}; \quad (\text{M. F.}) = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n \cdot (n-1)}}; \quad (\text{W. F.}) = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{\sum f^2}{n \cdot (n-1)}}. \quad (18)$$

Von diesen verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung der Reproduzierbarkeit einer Messung ist der mittlere Fehler des Mittelwertes (M. F.) am gebräuchlichsten. Man schreibt daher das Meßresultat z. B. in der Form: Arithmetischer Mittelwert  $\mp$  (M. F.), oder drückt die Fehler in relativem Maß, d. h. in Prozenten des Mittelwertes selbst aus.

Wie aus den Formeln hervorgeht, läßt sich der Fehler der Einzelmessung nicht dadurch verkleinern, daß man die Messungen häuft, dagegen kann man nach Gleichung (18) den Fehler des Mittelwertes durch genügende Häufung der Einzelmessungen theoretisch beliebig klein machen. Praktisch kommt man jedoch bald an die Grenze, die durch die Unvollkommenheit der Meßgeräte bedingt ist und die sich auch durch Häufung der Messungen nicht weiter erniedrigen läßt, da dann die Fehler der Einzelmessung den Charakter der Zufälligkeit verlieren und zu konstanten Fehlern des Meßgerätes werden.

## 5. Allgemeine Fehlerquellen.

Die mehrfach erwähnte Abhängigkeit des Absorptions- und Emissionsspektrums von Lösungen von allen äußeren Bedingungen erfordert die genaue Definition bzw. Konstanthaltung dieser Bedingungen. Hierher gehört in erster Linie die *Temperatur*. Durch Temperaturänderungen können die Banden genau wie bei Fremdzusätzen in Höhe, Form und Lage verändert werden, wobei die Temperaturempfindlichkeit der einzelnen Banden des gleichen Moleküls noch verschieden groß sein kann. Gewöhnlich findet bei Temperaturerhöhung eine Rotverschiebung der Banden statt, die sich auch theoretisch deuten läßt. Diese Verschiebung macht sich an steilen Ästen einer Bande besonders stark bemerkbar, weil

schon eine geringe Verschiebung der Bande für eine gegebene Wellenlänge eine starke Intensitätsänderung der Absorption zur Folge hat. So nimmt z. B. bei der Pikrinsäure im ansteigenden Ast der ersten Bande die Intensität der Lichtabsorption um etwa 1% pro Grad zu. Will man also z. B. eine Konzentrationsbestimmung der Pikrinsäure auf Grund ihrer Absorption im blauen Spektralbereich durchführen, so genügen Temperaturschwankungen von wenigen Graden, um die an sich erreichbare Genauigkeit der Bestimmung von etwa 1% illusorisch zu machen. *Es ist daher grundsätzlich dafür zu sorgen, daß die Temperatur sowohl bei relativen wie bei absoluten Messungen auf etwa  $\mp 1^\circ$  genau definiert ist, wenn man eine Reproduzierbarkeit von 1% anstrebt.* Bei lichtelektrischen Präzisionsmessungen ist gelegentlich eine Temperaturkonstanz der Lösungen von  $1/20^\circ$  und weniger notwendig, damit die Reproduzierbarkeit der Messung nicht durch Temperatureffekte gestört wird. Häufig kann man bei optischen Konzentrationsbestimmungen den Temperaturfehler dadurch klein machen, daß man die Messung in der Nähe des Maximums einer Absorptionsbande ausführt, da hier Bandenverschiebungen durch veränderliche Temperatur naturgemäß nur geringen oder keinen Einfluß auf die Größe des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  ausüben.

Bei allen Absorptionsmessungen, besonders solchen im Ultraviolett, ist ferner besondere Vorsicht vor *geringen Verunreinigungen* geboten. Dies bezieht sich nicht nur auf den zu untersuchenden Stoff, sondern vor allem auch auf das verwendete *Lösungsmittel*. Die Reinigung der gebräuchlichen Lösungsmittel bis zur „optischen Konstanz“ ist häufig sehr schwierig und erfordert umständliche Verfahren. Als „chemisch rein“ oder „pro analysi“ bezeichnete Lösungsmittel genügen den Anforderungen in den meisten Fällen durchaus nicht, auch die Richtigkeit physikalischer Konstanten, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, DK usw., ist meistens kein genügendes Kriterium für die erforderliche Reinheit. So ist z. B. der gewöhnliche 96%ige Alkohol bis ins weite UV durchlässig, während der käufliche 99,8%ige Alkohol schon im mittleren UV absorbiert, wenn er zur Entwässerung mit Benzol destilliert ist. Das beruht darauf, daß er Spuren Benzol enthält, die sich nur äußerst schwer entfernen lassen. Auch Hexan, Dioxan, Eisessig und ähnliche Lösungsmittel, deren Absorption erst unterhalb von 2000 Å beginnen sollte, sind bei größeren Schichtdicken häufig schon im mittleren UV nicht mehr genügend durchlässig, wenn sie nicht extremen Reinigungsverfahren unterworfen werden. Viele Lösungsmittel, wie z. B. Aldehyde, Ketone und alle Benzolabkömmlinge, besitzen bereits im mittleren UV eine Eigen-

absorption, die ihre Verwendung für Absorptionsmessungen in diesem Bereich ausschließt.

Bei Fluoreszenzmessungen ist ferner darauf zu achten, daß das verwendete Lösungsmittel keinen Sauerstoff gelöst enthält, da dieser in manchen Fällen zur *Fluoreszenzauslöschung* infolge Reaktion mit den angeregten fluoreszenzfähigen Molekülen führt, und so die Intensität des Fluoreszenzlichtes herabsetzt.

Die Fehlermöglichkeiten durch verunreinigte Präparate werden ebenfalls häufig unterschätzt. Besitzt z. B. eine Verunreinigung im untersuchten Spektralbereich einen Extinktionskoeffizienten, der 100 mal größer ist als derjenige des zu bestimmenden Stoffes, so absorbiert 1% der Verunreinigung ebenso stark wie die restlichen 99% des reinen Stoffes, d. h. die gemessene Extinktion und damit die gesuchte Konzentration des Stoffes wird um 100% gefälscht. Solche Effekte können z. B. durch Beimischung schwer entfernbare Isomere auftreten. Hierher gehört ferner die Möglichkeit, daß der zu untersuchende Stoff nicht molekulardispers, sondern kolloidal gelöst ist, wodurch starke Fälschungen des Meßergebnisses infolge der *Lichtstreuung* auftreten können. Dies gilt besonders für kurzwellige Strahlung.

Schließlich sei noch kurz auf die Notwendigkeit verwiesen, alle *optischen Flächen* im Strahlengang peinlich sauber zu halten. Auch hier sind die Fehlermöglichkeiten im UV durch nichtsichtbare Verunreinigungen besonders zu beachten. Mißt man z. B. bei tiefen Temperaturen, so ist das Beschlagen der Trogverschlußplatten zu verhindern (z. B. durch Anblasen mit trockener Luft). Manche Substanzen werden von den Wänden der Glas- bzw. Quarzgefäße stark adsorbiert. So lassen sich z. B. Säuren durch Spülen mit Wasser allein nicht quantitativ von den Wänden entfernen, sondern müssen mit Hilfe von Ammoniak oder Alkali restlos beseitigt werden. Derartige Fehlerquellen können sich z. B. bei lichtelektrischen Präzisionsmessungen sehr störend bemerkbar machen. Dies ist auch beim Reinigen der Küvetten mit Salpetersäure zu beachten.

## 6. Einteilung der Methoden nach ihrem Meßprinzip.

Eine Einteilung der Meßmethoden kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Sie ist deswegen wünschenswert, weil sie einerseits eine systematisch geordnete Übersicht ermöglicht und andererseits zu einer sinnvollen und klaren Abgrenzung der Begriffe führt. Es ist gelegentlich vorgeschlagen worden, für eine solche Einteilung den Verwendungszweck einer Methode bzw. eines Meßgerätes zugrunde zu legen. Nun kann man aber häufig für

einen bestimmten Zweck ganz verschiedene Methoden heranziehen und umgekehrt eine bestimmte Methode für durchaus verschiedene Aufgaben verwenden, so daß die Wahl eines derartigen Einteilungsprinzips in den meisten Fällen nicht sehr glücklich ist. Man kann, um ein krasses Beispiel zu wählen, über die Ladungsverteilung in der Elektronenwolke eines Moleküls Aussagen gewinnen aus Messungen des Dipolmoments, der Atomabstände oder der Lichtabsorption, ohne daß man auf den Gedanken kommen würde, deswegen diesen drei Methoden einen gemeinsamen Namen beizulegen. Umgekehrt kann man, worauf schon hingewiesen wurde, optische Messungen, z. B. der optischen Drehung, für den durchaus verschiedenen Zweck einer Konstitutionsermittlung oder einer quantitativen analytischen Bestimmung heranziehen.

Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, eine Einteilung der verschiedenen Methoden nach dem ihnen zugrunde liegenden *Meßprinzip* vorzunehmen, weil dadurch gleichzeitig eine Beurteilung der Leistungsfähigkeit verschiedener Meßgeräte für einen bestimmten Verwendungszweck ermöglicht wird. *Tatsächlich beruhen nun die eingangs unterschiedenen kolorimetrischen Methoden einerseits und die spektralphotometrischen Methoden andererseits auf durchaus verschiedenen Meßprinzipien, so daß eine scharfe Unterscheidung zwischen diesen Verfahren völlig gerechtfertigt ist.* Aus diesem Grund sollten Kolorimetrie und Spektralphotometrie weder miteinander verwechselt werden, wie es häufig geschieht, noch in bezug auf Genauigkeit, Fehlerquellen usw. von gleichen Gesichtspunkten aus beurteilt werden.

Kolorimetrische Methoden dienen ausschließlich zu Konzentrationsbestimmungen auf Grund eines Farbvergleichs zweier Lösungen des gleichen Stoffes, unabhängig davon, wie dieser Vergleich vorgenommen wird. Sie sind daher nur für *relative* Messungen verwendbar.

Spektralphotometrische Methoden unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von den kolorimetrischen, daß nicht ein Farbvergleich, sondern eine Extinktionsmessung mittels einer meßbar veränderlichen Lichtschwächungseinrichtung vorgenommen wird, so daß sie nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz sowohl für absolute wie für relative Messungen Verwendung finden können. Die Entscheidung darüber, ob eine bestimmte spektralphotometrische Methode sich besser für relative oder für absolute Messungen eignet, hängt ausschließlich von der spektralen Reinheit des zur Messung verwendeten Lichtes ab, wie später im einzelnen gezeigt werden wird.

## II. Visuelle Methoden.

### 1. Fehlerdiskussion.

Das Grundgesetz jeglichen subjektiven Photometrierens besteht darin, daß das Auge nicht in der Lage ist, das Verhältnis verschiedener Helligkeiten anzugeben, sondern lediglich die Gleichheit zweier Helligkeitsempfindungen feststellen kann, die durch zwei möglichst eng benachbarte, genügend ausgedehnte, beleuchtete Felder hervorgerufen werden. Im idealen Fall verschwindet dann die Grenzlinie der beiden Felder. Alle visuellen Apparate sind daher in der Weise konstruiert, daß zwei die beiden zu vergleichenden Lösungen bzw. Lösung und Lichtschwächung durchsetzende Lichtbündel durch ein Prisma so vereinigt werden, daß im Okular zwei unmittelbar aneinander grenzende Felder erscheinen. Die vom Auge eben noch wahrnehmbare Änderung der Leuchtdichte hängt nun erstens von der *Gesamthelligkeit* und zweitens von der Farbe, d. h. der *Wellenlänge des Lichtes* ab; ihr reziproker Wert wird als „*Kontrastempfindlichkeit*“ des Auges bezeichnet. Diese ist im Bereich einer Leuchtdichte von etwa 0,0007 bis 0,140 Stilb<sup>1</sup> angenähert konstant und hat hier ihren maximalen Wert, *bei größeren und kleineren Helligkeiten sinkt sie stark ab*. Dabei ist gute Adaptation des Auges vorausgesetzt, welche die Empfindlichkeit des Auges im Verhältnis 1 : 10<sup>5</sup> zu steigern vermag! Nach dem Gesetz von WEBER-FECHNER macht innerhalb dieses Intensitätsintervalles der eben noch wahrnehmbare Helligkeitszuwachs  $dJ$  immer einen konstanten Bruchteil der schon vorhandenen Gesamthelligkeit aus, so daß also der eben noch merkbare Empfindungsunterschied

$$ds = \text{konst.} \cdot \frac{dJ}{J} \quad (19)$$

ist.  $ds$  beträgt nach den Messungen von KÖNIG und BRODHUN<sup>2</sup> im Bereich der maximalen Kontrastempfindlichkeit des Auges etwa 1,7% der Gesamthelligkeit. Bei gut konstruierten Apparaten und optimalen Verhältnissen kann dieser Wert auf die Hälfte bis ein Drittel herabgedrückt werden. *Dieser Wert begrenzt also gleichzeitig die Reproduzierbarkeit sämtlicher visueller Messungen in der Photometrie*. Wie sich bei zahlreichen Beobachtern übereinstimmend gezeigt hat, ist eine bessere Reproduzierbarkeit als etwa 1% im allgemeinen nicht zu erreichen. Dies gilt zunächst nur für weißes Licht. Für farbiges Licht hängt dieser Wert, wie schon

<sup>1</sup> 1 Stilb = 1 Hefnerkerze/cm<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> KÖNIG, A., u. E. BRODHUN: S.-B. Berl. Akad. 1888/89.

erwähnt, weiterhin von der Wellenlänge ab. Die spektrale Empfindlichkeitskurve des normalen Auges ist in Abb. 3 wiedergegeben. Sie hat ihr Maximum bei etwa  $556 \text{ m}\mu$ , also im Grün, sinkt aber bei  $510$  bzw.  $610 \text{ m}\mu$  bereits auf die Hälfte, bei  $470$  bzw.  $650 \text{ m}\mu$  bereits auf  $1/10$  des maximalen Wertes ab.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für visuelle Meßverfahren eine Reihe von Regeln, die ganz allgemein beachtet werden müssen, wenn man die maximale Empfindlichkeit der Methoden ausnützen will. Zunächst sind Intensität der Lichtquelle bzw. Extinktion der zu messenden Lösungen so zu wählen, daß die

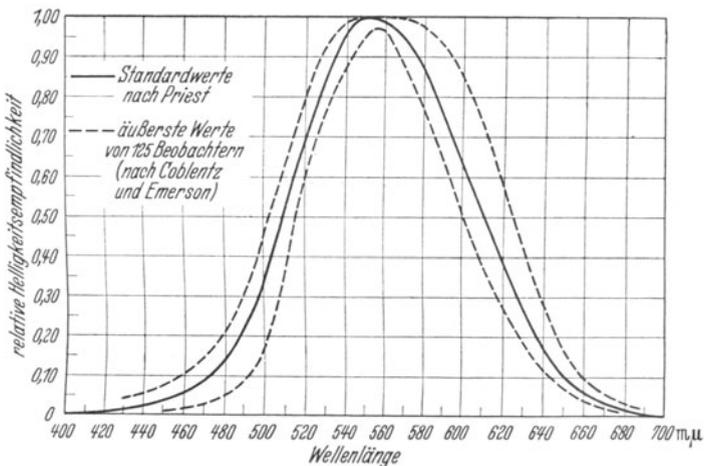


Abb. 3. Spektrale Empfindlichkeitskurve des Auges.

Gesamthelligkeit der Vergleichsfelder noch innerhalb des angegebenen Bereichs der maximalen Kontrastempfindlichkeit des Auges liegt. Bei den üblichen zur Verfügung stehenden Lichtquellen soll die Extinktion etwa im Bereich  $0,3 < E < 1$  liegen, was durch entsprechende Wahl von Schichtdicke und Konzentration zu erreichen ist. Weiterhin wird man nach Möglichkeit versuchen, im grünen Spektralbereich zu messen, soweit die Lösungen in diesem Gebiet genügend stark absorbieren. Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt nur in diesem physiologisch günstigsten Spektralgebiet etwa 1%, nach beiden Seiten des Spektrums nimmt sie rasch ab, was besonders für die Beurteilung des relativen Fehlers der Messungen in verschiedenen Spektralbereichen von Bedeutung ist.

Wie schon erwähnt wurde, läßt es sich bei visuellen Messungen fast stets erreichen, daß der relative Fehler und damit die Genauigkeit der Messung nicht durch die Meßvorrichtung, son-

dern durch die Empfindlichkeit des Auges gegeben ist. Beträgt z. B. die Ablesegenauigkeit einer Schichtdicke mittels des Nonius 0,1 mm, so dürfen keine Schichtdicken unter 10 mm für die Messung verwendet werden, damit nicht der Einstellfehler den optimalen, durch die Empfindlichkeit des Auges bedingten Fehler von etwa 1% überschreitet. Analoges gilt für die Ablesung an Meßblenden, Winkelteilungen usw. Aus der empirisch festgestellten Reproduzierbarkeit  $dJ/J = 0,01$  erhält man den *relativen Fehler* einer gemessenen Extinktion bzw. der zu bestimmenden Konzentration durch Differentiation des BEERSchen Gesetzes:

$$\frac{dE}{dJ} = -\frac{0,4343}{J} \quad \text{oder} \quad dE = -0,4343 \cdot \frac{dJ}{J},$$

$$\frac{dE}{E} = \frac{dc}{c} = -\frac{0,4343}{E} \cdot \frac{dJ}{J}. \quad (20)$$

Bei gegebenem  $dJ/J$  wird also der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung um so kleiner, je größer die Extinktion der Lösung ist. Daß man ihn nicht beliebig klein machen kann, liegt daran, daß bei sehr großen Extinktionen (z. B.  $E > 2$ ) die Intensität der uns zur Verfügung stehenden Lichtquellen so stark geschwächt wird, daß die Messung nicht mehr in das Gebiet der maximalen Kontrastempfindlichkeit des Auges fällt (vgl. S. 18), so daß auch die Reproduzierbarkeit  $dJ/J$  stark abfällt. Man erzielt daher bei den gebräuchlichen Lichtquellen die besten Ergebnisse bei Extinktionen von etwa 1, was nach (20) einem relativen Fehler von etwa 0,5% in der Konzentration entspricht, wenn man  $dJ/J = 0,01$  setzt. Dieser relative Fehler der Konzentrationsbestimmung stellt deshalb das mittels visueller Methoden maximal Erreichbare dar; er wird nur unter günstigsten Bedingungen und von geübten Beobachtern erreicht. Angaben, daß mittels visueller Methoden größere Genauigkeiten in der Konzentrationsbestimmung erreicht seien, dürften deshalb stets auf mangelnde Kritik der Messungen zurückzuführen sein.

Die Berechnung des relativen Konzentrationsfehlers nach (20) setzt natürlich die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes voraus. Ist diese nicht vorhanden, so muß die Abhängigkeit des relativen Fehlers von der Extinktion empirisch ermittelt werden, wie ja auch die Konzentrationsbestimmung selbst auf der Aufstellung empirischer Eichkurven beruht (vgl. S. 22).

## 2. Subjektive Kolorimetrie.

**Meßprinzip.** Wie schon betont wurde, besteht eine kolorimetrische Messung nicht in einer Extinktionsmessung, sondern in einem Vergleich der Farbintensität zweier Lichtbündel, die zwei

Lösungen desselben Stoffes verschiedener Konzentration und Schichtdicke durchsetzt haben. Dabei wird auf *Farb-* bzw. *Intensitätsgleichheit* eingestellt. Diese ist dann gegeben, wenn beide Lösungen gleiche Extinktion besitzen, wenn also nach Gleichung (5)

$$E_1 = \varepsilon \cdot c_1 \cdot d_1 = E_2 = \varepsilon \cdot c_2 \cdot d_2,$$

wobei  $\varepsilon$  auch einen Mittelwert für Licht verschiedener Wellenlängen bedeuten kann. Daraus ergibt sich das *Grundgesetz aller kolorimetrischen Messungen*

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{d_1}{d_2}. \quad (21)$$

Ist also die Konzentration der einen Lösung bekannt, so läßt sich die der andern Lösung aus dem Schichtdickenverhältnis berechnen, bei welchem Farbgleichheit der beiden Lösungen auftritt. Der eigentliche Meßvorgang besteht also in der Variation der Schichtdicke einer Lösung unbekannter Konzentration, bis sich Farbgleichheit mit einer zweiten Lösung bekannter Konzentration und Schichtdicke ergibt.

Gleichung (21) setzt voraus, daß der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  der beiden zu vergleichenden Lösungen derselbe ist. Dafür gelten die in Abschnitt I, 3 genannten Bedingungen (vgl. S. 12).

a) Die durch eine Verschiedenheit des Brechungsindex der beiden Lösungen bewirkte Änderung von  $\varepsilon$  mit der Konzentration wird in keinem Fall die Grenzen von 1% überschreiten, da größere Konzentrationsverhältnisse als 1 : 10 kaum vorkommen bzw. durch geeignete Verdünnung der Vergleichslösung vermieden werden können; sie kann deshalb stets unberücksichtigt bleiben.

b) Befindet sich der absorbierende Stoff im Gleichgewicht mit einer anderen Form oder einem anderen Stoff, so ist dies sowohl bei der Berechnung der unbekanntes Konzentration wie bei der Wahl der Vergleichslösung zu berücksichtigen. Ist z. B. der absorbierende Stoff das Anion einer nichtabsorbierenden Säure, so dient zum Vergleich die Lösung eines ihrer Salze, die man zur Vermeidung von Hydrolyse alkalisch macht. Bei Farbgleichheit gilt dann

$$c_1 \cdot d_1 = \alpha \cdot c_x \cdot d_2 \quad \text{oder} \quad \alpha \cdot c_x = c_1 \cdot \frac{d_1}{d_2}. \quad (22)$$

Mit Hilfe der als bekannt vorauszusetzenden Dissoziationskonstante der Säure kann aus  $\alpha \cdot c_x$  die unbekanntes Gesamtkonzentration  $c_x$  der Säure berechnet werden.

c) Auf die Bedingung, daß  $\varepsilon$  nicht infolge gegenseitiger Be-

einflussung der absorbierenden Moleküle oder infolge Gegenwart verschiedenartiger oder in ungleicher Menge vorhandener Fremdstoffe in den beiden zu vergleichenden Lösungen verschiedene Werte besitzt, muß in erster Linie geachtet werden. In den meisten Fällen liegen zwar die Änderungen von  $\varepsilon$  bei Konzentrationen unterhalb  $10^{-2}$  Mol/l noch innerhalb der Reproduzierbarkeitsgrenze von 1% (vgl. Abb. 1), es können aber auch, wie z. B. gerade bei organischen Farbstoffen (Methylenblau, Eosin usw.), in viel verdünnteren Lösungen schon Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auftreten, die diese Fehlergrenze beträchtlich überschreiten. Es ist daher bei der optischen Konzentrationsbestimmung noch nicht untersuchter Stoffe in jedem Fall notwendig, die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes mit verschiedenen Lösungen bekannter Konzentration gesondert nachzuprüfen, indem man das Produkt  $c \cdot d$  in beiden Strahlengängen konstant hält und prüft, ob jeweils Farbgleichheit eintritt. Ist dies nicht der Fall, so muß man eine *empirische Eichkurve* aufstellen, indem man bei festgehaltenem Produkt  $c_1 d_1$  die Konzentration  $c_2$  gegen  $1/d_2$  graphisch aufträgt. Nach Gleichung (21) ergibt sich dann bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes eine Gerade, bei Ungültigkeit eine mehr oder weniger stark gekrümmte Kurve, mittels deren man die Meßwerte für unbekannte Lösungen korrigiert. In ganz analoger Weise läßt sich die Empfindlichkeit des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  gegen Fremdstoffe prüfen, was gelegentlich für die Praxis physiologisch-chemischer Messungen von Wichtigkeit ist.

d) *Der große Vorteil aller kolorimetrischen Methoden ist ihre Unabhängigkeit von der Spektralreinheit des verwendeten Lichtes.* Wie oben gezeigt wurde (vgl. S. 11), ist der mittlere Extinktionskoeffizient  $\bar{\varepsilon}$  für spektral zusammengesetztes Licht von der Gesamttextinktion abhängig. Da nun bei kolorimetrischen Messungen stets auf gleiche Farbe, d. h. gleiche Gesamttextinktion der beiden Lösungen eingestellt wird, ist  $\bar{\varepsilon}$  für beide Lösungen immer dasselbe, unabhängig davon, was für eine Lichtquelle zur Messung verwendet wird; es kann also prinzipiell sogar weißes Licht benutzt werden. *Dies sichert, wie später im einzelnen gezeigt werden wird, den kolorimetrischen Verfahren gegenüber den moderneren spektralphotometrischen einen so großen Vorsprung, daß sie für die optische Konzentrationsbestimmung immer vorzuziehen sind, wenn Herstellung und Haltbarkeit der Vergleichslösungen es irgend ermöglichen.*

Die Verwendung von Farbfiltern hat aus diesem Grunde bei kolorimetrischen Messungen auch nicht prinzipielle Gründe, son-

dern dient lediglich zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Methode. Diese ist offenbar um so größer, je größere Intensitätsunterschiede bei einer kleinen Verschiebung der Schichtdicke auftreten, je stärker also das Licht von der Lösung absorbiert wird. Aus diesem Grund sollte der Schwerpunkt des Lichtfilters nach Möglichkeit mit dem Absorptionsmaximum des untersuchten Stoffes zusammenfallen. Das Filter hat also nur die Aufgabe, den außerhalb der Absorptionsbande des Stoffes liegenden „Lichtballast“, der sonst die Empfindlichkeit der Methode stark herabsetzen würde, vom Auge fernzuhalten, dagegen spielt die „spektrale Breite“ des Filters nur eine untergeordnete Rolle. Die Unabhängigkeit der Meßresultate von der Zusammensetzung des Lichtes geht aus Abb. 4 hervor, in welcher die „Eichkurve“ nach S. 22 für Benzopurpurin in verdünnter NaOH nach Messungen mit einem Eintauchkolorimeter wiedergegeben ist<sup>1</sup>. Man erhält eine Gerade, was zunächst einen Beweis für die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes darstellt. Für die verschiedenen Meßpunkte wurde gleichzeitig die Spannung an der Beleuchtungslampe und damit die spektrale Zusammensetzung des Lichtes geändert, die ja von der Temperatur des Glühfadens abhängig ist. Die Eichkurve ist für verschiedene Lampenbelastung innerhalb der Meßgenauigkeit von 1 % die gleiche, was ein charakteristischer Unterschied ist gegenüber spektralphotometrischen Messungen, bei denen das Meßresultat infolge der mangelhaften Monochromasie des Lichtes von der Lampenspannung abhängig wird (vgl. S. 32).

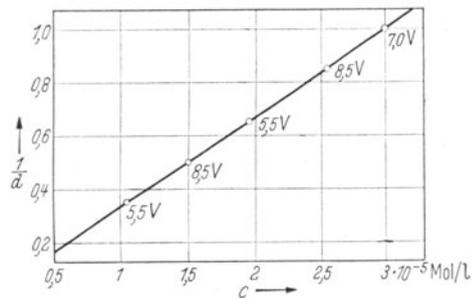


Abb. 4. Kolorimetrische Eichkurve für Benzopurpurin in  $5 \cdot 10^{-3}$  n NaOH bei verschiedener Lampenbelastung.

Für die Praxis ergibt sich hieraus die Folgerung, daß es für kolorimetrische Messungen stets genügt, Filter mit relativ großer spektraler Breite an Stelle von Monochromatoren zu verwenden, die nur die Lichtintensität in unerwünschter Weise herabsetzen. Ebenso wenig ist es notwendig, auf konstante Betriebsbedingungen der Beleuchtungslampe zu achten. Dagegen liegt es auf der Hand, daß der Vorteil der Unabhängigkeit von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes sofort verlorenggeht, wenn als Vergleichslösung nicht eine Lösung des gleichen Stoffes, sondern eine ähn-

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. J. GRAMBOW: Z. angew. Chem. 53, 183 (1940).

liche Farblösung oder Standardfarbgläser verwendet werden. Je größer die Unterschiede in den Absorptionskurven der beiden Stoffe sind, um so schwieriger wird es, auf gleiche Extinktion der beiden Lösungen, d. h. auf Farbgleichheit einzustellen, da sich mehr oder weniger deutliche Unterschiede im Farbton der beiden Hälften des Gesichtsfeldes bemerkbar machen. Diese Fehlerquelle läßt sich nur durch Verwendung weitgehend spektralreinen Lichtes (Spektrallampen mit Sperrfiltern, Monochromatoren) ausschalten. Ebenso geht der genannte Vorteil verloren, wenn man sog. Grau-

lösungen als Ersatz für die aus dem gleichen Stoff hergestellte Vergleichslösung verwendet.

**Aufbau und Handhabung verschiedener Apparate.** a) Einfache Kolorimeter. Faßt man das Prinzip kolorimetrischer Methoden kurz zusammen, so ergibt sich: Die Messung besteht in der Bestimmung der Schichtdicke, bei welcher eine Standardlösung bekannter Konzentration die gleiche Extinktion zeigt wie die Versuchslösung desselben Stoffes. Danach enthält jedes Kolorimeter als wesentlichen Teil zwei Küvetten variabler Schichtdicke, die sich mit Hilfe eines Nonius gewöhnlich auf  $\frac{1}{10}$  mm genau ablesen läßt. Der Strahlengang des einfachsten *einstufigen* Kolorimeters nach DUBOSCQ ist in Abb. 5 schematisch dargestellt.

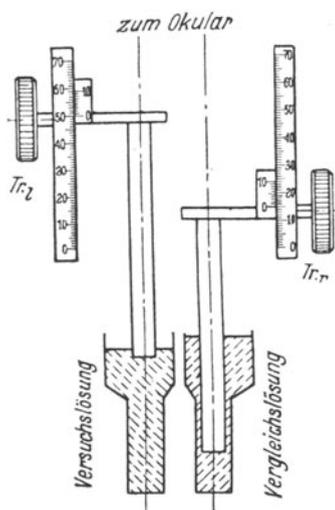


Abb. 5. Schema des DUBOSCQ-Kolorimeters.

Die beiden die Tröge durchsetzenden Strahlenbündel werden mit Hilfe eines Doppelprismas so vereinigt, daß im Okular zwei eng aneinander grenzende Felder erscheinen, die auf gleiche Helligkeit eingestellt werden. Dann ergibt sich die gesuchte Konzentration nach Gleichung (21) aus dem abgelesenen Schichtdickenverhältnis. Vor der Messung prüft man die Gleichmäßigkeit des Strahlenganges durch Einstellung der beiden Tauchstäbe auf gleiche Schichtdicke bei gleichzeitiger Füllung der beiden Tröge mit derselben Lösung. Unter diesen Bedingungen müssen beide Felder gleich hell erscheinen. Ist dies nicht der Fall, so ist der Strahlengang durch Justierung der Beleuchtung so lange zu korrigieren, bis kein Helligkeitsunterschied mehr bemerkbar ist.

Dieses Verfahren setzt die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes voraus. Um dasselbe zu prüfen, stellt man, wie S. 22 beschrieben,

eine Eichkurve auf (vgl. Abb. 4). Trägt man dabei nicht die reziproken Schichtdicken, sondern die Schichtdicken selbst gegen die Konzentration auf, so erhält man bei Gültigkeit des BEER-schen Gesetzes eine gleichseitige Hyperbel, bei Nichtgültigkeit eine davon abweichende Kurve. Da in diesem Fall die Abweichungen nicht direkt ins Auge springen, ist die früher genannte Darstellungsweise vorzuziehen.

Verschiedene Ausführungsformen des einstufigen DUBOSCQ-Kolorimeters<sup>1</sup> unterscheiden sich lediglich durch die Beleuchtungseinrichtungen, die Länge der Tauchbecher, die zur Messung notwendigen Flüssigkeitsmengen (Makro- und Mikrobecher), die Führung des optischen Strahlenganges, die Zahl und spektrale Breite der zur Empfindlichkeitserhöhung dienenden Lichtfilter usw. Der an manchen Geräten angebrachte Monochromator ist nach den früheren Ausführungen überflüssig, er kann stets durch geeignete Lichtfilter ersetzt werden.

Nebendem DUBOSCQ-Kolorimeter hat sich für Reihenmessungen insbesondere bei klinischen

Untersuchungen das *Keilkolorimeter* nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER<sup>2</sup> eingebürgert. Das Meßprinzip geht aus Abb. 6 hervor. Eine der zu vergleichenden Lösungen befindet sich in einem Glaskeil  $K$ , der durch einen Trieb längs einer Skala  $S$  meßbar verschoben werden kann, die andere in einem danebenliegenden Trog  $T$  konstanter Schichtdicke. Durch eine geeignete Optik  $DP$  läßt sich leicht erreichen, daß die Vergleichsfelder von Trog und Keil bei  $a$  aneinandergrenzen; durch Verschiebung des Keils wird auf gleiche Helligkeit eingestellt. Dabei müssen die Felder so

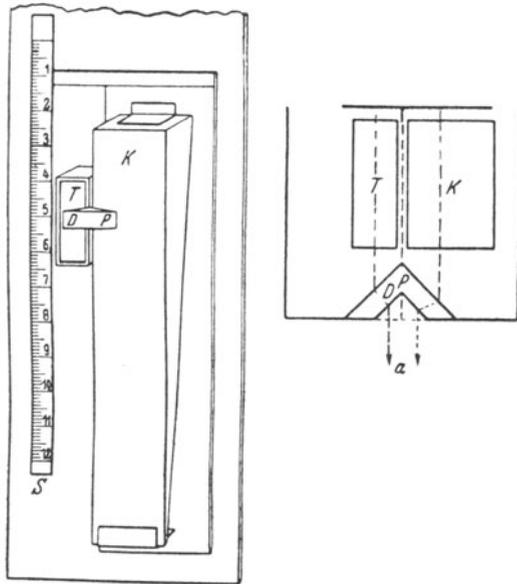


Abb. 6. Schema des Keilkolorimeters nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER.

<sup>1</sup> Z. B. von E. Leitz, Wetzlar; F. Hellige, Freiburg/Br.; F. Schmidt & Haensch, Berlin.

<sup>2</sup> F. Hellige, Freiburg/Br.

schmal sein, daß die Intensitätsänderung des Lichtes in der Steigungsrichtung des Keils noch nicht allzu störend wirkt. Man ermittelt für eine Reihe bekannter Konzentrationen der Lösung in  $T$  die zugehörige Keilstelle und legt so für jeden zu bestimmenden Stoff eine empirische Eichkurve fest, die bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes eine Gerade darstellt. Die Fehlergrenze der Messung beträgt in günstigen Fällen 2 bis 3%.

Keile mit haltbaren Standardlösungen werden häufig von den Herstellerfirmen schon zusammen mit der Eichkurve geliefert. Dabei dürfen nur Lösungen des gleichen Stoffes verwendet werden, dessen Konzentration man bestimmen will, wenn man nicht auf die Vorteile des Meßprinzips kolorimetrischer Methoden, d. h. auf die Unabhängigkeit des Meßergebnisses von der Lichtzusammensetzung verzichten will. Nicht haltbare Standardlösungen sind deshalb auch in diesem Fall stets frisch herzustellen. Benutzt man statt dessen ähnlich gefärbte Lösungen als Standard, so wird die Messung je nach der Verschiedenheit der Absorptionskurven von Standard- und Versuchslösung von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes, also z. B. bei Tageslichtbeleuchtung von der Tageszeit, bei künstlicher Beleuchtung von der Belastung oder dem Alter der Lampe abhängig, so daß beträchtliche Fehler auftreten können.

Dasselbe gilt naturgemäß für *Farbglasstandards*, die häufig an Stelle von Vergleichslösungen verwendet werden. So besitzt z. B. ein ausschließlich für klinische Zwecke bestimmtes Keilkolorimeter<sup>1</sup> als festen Vergleichsstandard kreisförmig auf einer Glasplatte aufgebrachte Gelatinekeile derselben Farbe, wie sie die zu untersuchende Lösung besitzt. Durch die Optik wird ein kleiner Ausschnitt des drehbaren Keils in Berührung mit dem Vergleichsfeld der Versuchslösung gebracht, die sich in einem Vierkant-röhrchen befindet. Der abgelesene Skalenwert bei Gleichheit der Gesichtsfelder ergibt nach einer empirischen Eichkurve die gesuchte Konzentration. Die häufig zu findende Behauptung, daß die Verwendung derartiger Standards völlig die gleiche sei wie die von Standardlösungen des untersuchten Stoffes, trifft nach dem früher Gesagten keineswegs zu. Einem Farbglasstandard können vielmehr — wie bereits hervorgehoben —, je nach der Zusammensetzung des verwendeten Lichtes, ganz verschiedene Schichtdicken einer Standardlösung des zu bestimmenden Stoffes entsprechen. Die dadurch bedingten Fehler können u. U. die Fehlergrenze der Meßmethode beträchtlich überschreiten (vgl. S. 33).

<sup>1</sup> Zeiss-Ikon, Dresden.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und die Standardlösungen durch einen allgemein verwendbaren *Grauglasstandard* bzw. eine *Graulösung* ersetzen, wie sie vor allem THIEL<sup>1</sup> in dem von ihm als „Absolutkolorimetrie“ bezeichneten Meßverfahren verwendet. Die aus einem Gemisch von Farbstoffen hergestellte Graulösung besitzt in dem Meßbereich von 430 bis 700 m $\mu$  eine innerhalb 1% konstante Extinktion von 0,50 für 1 cm Schichtdicke und kann somit in analoger Weise als Lichtschwächungsmittel verwendet werden wie etwa eine Meßblende. Das bedeutet aber, daß Versuchslösung und Vergleichsstandard in jedem Fall beträchtlich verschiedene Absorptionskurven besitzen, so daß die Messung hier noch in stärkerem Maße von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes abhängig wird als im Fall farbiger Standardgläser. Durch die Verwendung der Graulösung als Bezugsstandard geht daher ebenfalls der prinzipielle Vorteil kolorimetrischer Meßverfahren verloren, und die „Absolutkolorimetrie“ stellt eigentlich ein spektralphotometrisches Verfahren dar, ohne jedoch deren sämtliche Vorteile zu besitzen.

Man kann die durch variable Lichtzusammensetzung bedingten Fehler ausschalten, wenn man monochromatische Lichtquellen (Spektrallampen mit Sperrfiltern oder Monochromatoren) verwendet. Damit gibt man aber den wesentlichen Vorteil kolorimetrischer Meßmethoden, die Unabhängigkeit von der Lichtzusammensetzung, auf. *Es empfiehlt sich daher, in allen Fällen, in denen Vergleichslösungen des zu bestimmenden Stoffes schwer herstellbar oder nicht haltbar sind, auf behelfsmäßige Farbstandards ganz zu verzichten und von vornherein spektralphotometrische Methoden unter Verwendung möglichst monochromatischer Beleuchtung zur Messung zu benutzen, die wesentlich sicherere Ergebnisse gewährleisten.*

b) Kompensations- und Mischfarbenkolorimeter. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist der Strahlengang in den beiden Hälften eines einstufigen Kolorimeters um so unsymmetrischer, je mehr sich die zu vergleichenden Lösungen in der Konzentration unterscheiden, je verschiedener also die Schichtdicken bei gleicher Helligkeit eingestellt werden müssen. Diese optische Unsymmetrie be-

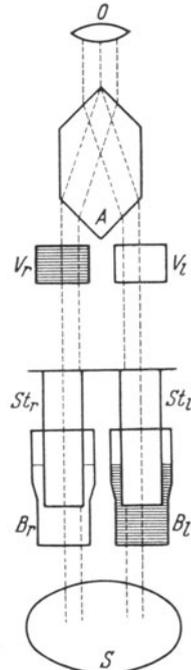


Abb. 7. Schema des BÜRKERSCHEN Kompensationsverfahrens.

<sup>1</sup> Vgl. A. THIEL: Marburger S.-B. 71, 17 (1936).

dingt bei nicht völlig parallelem Strahlengang, wie er vor allem bei künstlicher Beleuchtung auftritt, eine *Lichtstreuung*, die schon an sich eine Helligkeitsdifferenz der Vergleichsfelder hervorruft und damit eine variable, nicht kontrollierbare Fehlerquelle darstellt. Wie THIEL festgestellt hat, kann dieser Fehler je nach dem

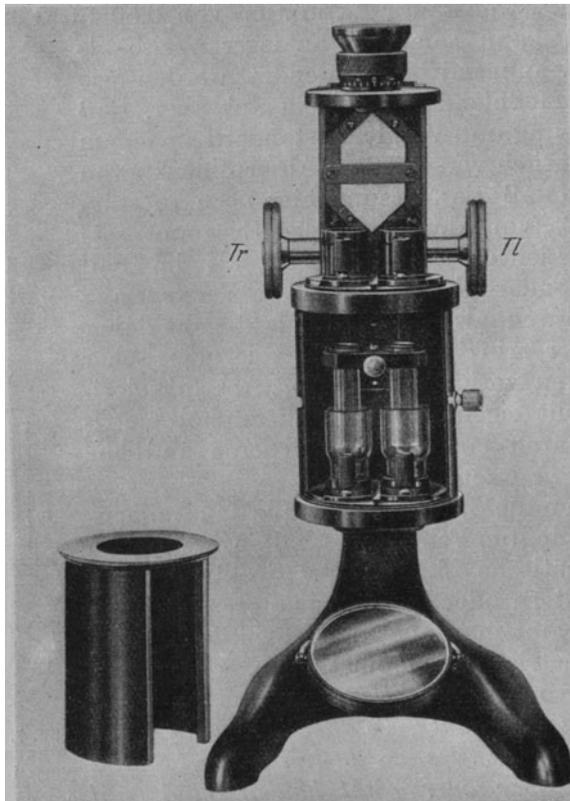


Abb. 8. Kompensationskolorimeter nach BÜRKER.

zur Messung benutzten Lichtfilter bei einer Schichtdickendifferenz von 10 cm 13 bis 17% der Gesamthelligkeit betragen. Noch ungünstiger werden die Verhältnisse, wenn das Lösungsmittel eine wenn auch schwache *Eigenfärbung* bzw. *Trübung* besitzt, wie es häufig bei physiologischen Flüssigkeiten vorkommt, da dann jeder Schichtdickendifferenz der beiden Küvetten eine zusätzliche *Extinktion* entspricht, die als Fehler in die Messung eingeht.

Lichtstreuung und Eigenfarbe des Lösungsmittels lassen sich

durch ein von BÜRKER<sup>1</sup> angegebenes Kompensationsverfahren un-  
schädlich machen, dessen Prinzip in Abb. 7 dargestellt ist. Die  
vom Spiegel *S* kommenden Lichtbündel durchsetzen die beiden  
Eintauchbecher *B<sub>r</sub>* und *B<sub>l</sub>*, die miteinander  
festgekoppelten Eintauchstäbe *St<sub>r</sub>* und *St<sub>l</sub>*  
und schließlich die beiden Kompensations-  
gefäße *V<sub>r</sub>* und *V<sub>l</sub>* gleicher unveränderlicher  
Schichtdicke, um dann durch den sym-  
metrischen Albrecht-Hüfner-Rhombus *A*  
im Okular *O* vereinigt zu werden. In *V<sub>r</sub>* be-  
findet sich die Vergleichslösung bekannter  
Konzentration, in *B<sub>l</sub>* die unbekannte Ver-  
suchslösung, *V<sub>l</sub>* und *B<sub>r</sub>* werden mit reinem  
Lösungsmittel gefüllt. Der Strahlengang  
ist in den beiden Hälften des Kolorimeters  
völlig symmetrisch, so daß auch die Licht-  
streuung die gleiche ist. Handelt es sich  
um eine Konzentrationsbestimmung in einem  
Lösungsmittel mit Eigenfärbung, wie  
z. B. Harn, wobei die Farbe des zu be-  
stimmenden Stoffes durch Zusatz von einem  
Reagens hervorgerufen wird, so füllt man  
in den Tauchbecher *V<sub>l</sub>* die — ent-  
sprechend dem Reagenszusatz mit Wasser  
verdünnte — Lösung ohne das Reagens,  
wodurch auch die Eigenfarbe des Lösungs-  
mittels kompensiert wird. Eine moderne  
Ausführung dieses Kompensationskolori-  
meters<sup>2</sup> ist in Abb. 8 wiedergegeben.

Ersetzt man die beiden Kompensations-  
gefäße konstanter Schichtdicke *V<sub>r</sub>* und *V<sub>l</sub>*  
der Abb. 7 durch zwei Tauchbecher mit  
ebenfalls gekoppelten Tauchstäben, so ge-  
langt man zum *zweistufigen Kompensa-  
tionskolorimeter*, dessen Strahlengang in  
Abb. 9 schematisch dargestellt ist. Es wird  
in völlig analoger Weise benutzt wie das  
Instrument nach BÜRKER und besitzt le-  
diglich den weiteren Vorteil, daß man bei  
beliebigen Extinktionen messen kann,  
während diese bei dem vorher genannten Kolori-  
meter durch das Kompensationsgefäß konstanter Schichtdicke

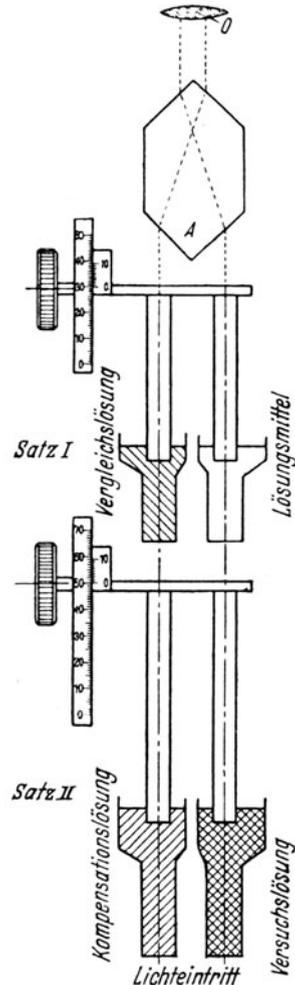


Abb. 9. Schema des zwei-  
stufigen Kompensations-  
kolorimeters.

<sup>1</sup> BÜRKER, K.: Z. angew. Chem. **36**, 427 (1923).

<sup>2</sup> E. Leitz, Wetzlar.

festgelegt ist und nur durch Neufüllung desselben verändert werden kann.

Eine wichtige Rolle spielen für die Praxis

Konzentrationsbestimmungen in Form der kolorimetrischen

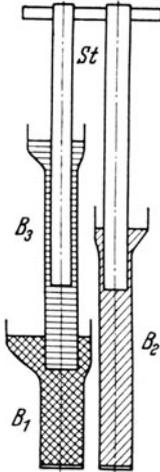


Abb. 10. Schema des Mischfarbentkolorimeters für  $p_H$ -Messungen.

$p_H$ -Bestimmung. Nach den bisher beschriebenen Verfahren lassen sich  $p_H$ -Messungen nur mit einfarbigen Indikatoren durchführen; bei der von THIEL<sup>1</sup> ausgearbeiteten *Mischfarbentkolorimetrie* können jedoch auch zweifarbige Indikatoren verwendet werden. Das

Prinzip der Messung geht aus Abb. 10 hervor. Die Mischfarbe eines solchen Indikatoren im Umschlagsbereich kann man sich

<sup>1</sup> THIEL, A. Marburger S.-B. 66, 37 (1931).

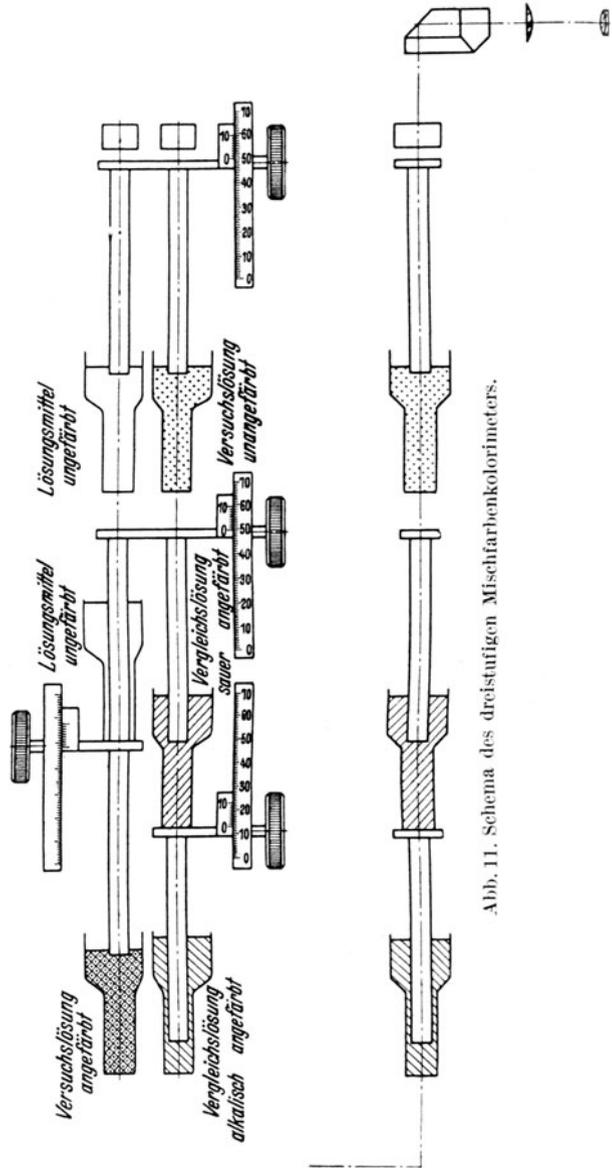


Abb. 11. Schema des dreistufigen Mischfarbentkolorimeters.

durch Hintereinanderschalten zweier Schichtdicken der sauren und alkalischen Grenzfarbe des gleichen Indikators hergestellt denken. Als Vergleichsstandard dienen daher die beiden hintereinandergeschalteten Grenzlösungen in  $B_1$  und  $B_3$ , die den Indikator in derselben Konzentration enthalten wie die Versuchslösung in  $B_2$ . Entsprechend der Konzentration ist auch die gesamte Schichtdicke in beiden Strahlengängen die gleiche, variiert wird lediglich das *Schichtdickenverhältnis* der sauren und alkalischen Vergleichslösung, indem man den Tauchbecher  $B_3$  hebt oder senkt, bis sich Farbgleichheit ergibt. Aus dem gemessenen Schichtdickenverhältnis von saurer und alkalischer Grenzlösung erhält man den *Umschlagsgrad* des Indikators, der zugehörige  $p_H$ -Wert wird einer Tabelle entnommen, die sich aus der Dissoziationskonstanten des Indikators leicht berechnen läßt. Durch Variation der Gesamtschichtdicke mit Hilfe der gekoppelten Tauchstäbe läßt sich auch die Extinktion nach Belieben verändern.

Die Einstellung auf Farbgleichheit ist in solchen Fällen besonders empfindlich, weil sich mit der Variation des Schichtdickenverhältnisses der Farbton der Lösung kontinuierlich ändert. Sind z. B. die beiden Grenzlösungen blau und gelb, wie beim Bromthymolblau, so durchlaufen die Mischfarben alle Farbtöne von Grün, so daß sich die Farbgleichheit mit der Versuchslösung besonders scharf einstellen läßt. Soll daneben noch die Eigenfärbung des Lösungsmittels ausgeschaltet werden, so sind zwei weitere Kompensationsgefäße notwendig, wie schon oben beschrieben wurde. Diese Forderung führte zur Konstruktion eines *dreistufigen* Kolorimeters, dessen Strahlengang in Abb. 11 dargestellt ist. Im Vergleichslichtweg sind der Tauchstab der unteren und der Becher der mittleren Stufe fest miteinander verbunden, so daß auch hier die Gesamtschichtdicke von saurer und alkalischer Grenzlösung immer konstant bleibt. Die beiden oberen Becher dienen zur Kompensation der Eigenfärbung des Lösungsmittels.

Ohne Kompensation der Eigenfarbe ist ein Mischfarbentkolorimeter auch nach dem Prinzip von AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER möglich, indem man zwei mit den beiden Grenzlösungen gefüllte Keile hintereinanderschaltet (vgl. Abb. 12).

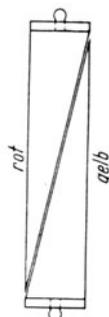


Abb. 12. Doppelkeil für das Mischfarbentkolorimeter nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER.

### 3. Subjektive Spektralphotometrie.

**Meßprinzip.** Spektralphotometer unterscheiden sich dadurch grundsätzlich von Kolorimetern, daß nicht ein Farbvergleich zweier Lösungen, sondern eine *Extinktionsmessung mittels einer meßbar veränderlichen Lichtschwächungseinrichtung* vorgenommen wird. Aus der zahlenmäßig bestimmten Extinktion  $E$  der Lösung kann nach Gleichung (5) bei gegebener Schichtdicke die unbekannte Konzentration  $c$  oder der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  berechnet werden, je nachdem, welche der beiden Größen bereits bekannt ist. Spektralphotometer können deshalb sowohl für *relative* wie für *absolute* Messungen verwendet werden.

Benutzt man Spektralphotometer für *analytische Zwecke*, so läßt sich aus der Messung der Extinktion einer einzigen Lösung bekannter Konzentration der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  und damit nach Gleichung (5) durch Bestimmung von  $E$  die Konzentration beliebiger Lösungen des gleichen Stoffes ermitteln. Dabei wird die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes, d. h. die Konstanz des Extinktionskoeffizienten für alle zu messenden Konzentrationen vorausgesetzt. Diese Konstanz unterliegt nun den gleichen Einschränkungen, die schon S. 5ff diskutiert worden sind und die durch wahre oder scheinbare Abweichungen vom BEERSchen Gesetz hervorgerufen werden. *Es ist daher auch in diesem Fall zunächst stets eine empirische Eichkurve aufzustellen*, indem man die gemessene Extinktion  $E$  verschiedener Lösungen bekannter Konzentration und konstanter Schichtdicke gegen die Konzentration aufträgt. Bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes müßte sich dann nach Gleichung (5) eine Gerade ergeben.

Dabei ist ferner vorausgesetzt, daß die Messung mit streng monochromatischem Licht ausgeführt wird. Ist dies nicht der Fall, so ist nach S. 11 der aus  $E$  berechnete Extinktionskoeffizient ein Mittelwert und wird selbst von der Größe der gemessenen Extinktion und damit von der Konzentration abhängig. *Bei ungenügender Monochromasie des Lichtes erhält man daher auch dann keine lineare Eichkurve, wenn weder wahre noch scheinbare Abweichungen vom BEERSchen Gesetz vorliegen, die Eichkurve und damit jedes einzelne Meßergebnis wird vielmehr von der Zusammensetzung des Lichtes abhängig. Dies ist der grundlegende Unterschied spektralphotometrischer Meßmethoden gegenüber kolorimetrischen; er ist ausschließlich für ihre Unterscheidung und für die Beurteilung der mit ihnen erreichbaren Ergebnisse maßgebend.*

Der wesentliche Vorteil spektralphotometrischer Methoden für Konzentrationsbestimmungen, auf Grund dessen sie sich in neuerer Zeit sehr stark eingebürgert haben, besteht darin, daß

nach einmaliger Aufstellung einer „Eichkurve“ die Herstellung von Vergleichslösungen bekannter Konzentration unnötig ist, was eine erhebliche Ersparnis an Zeit und Mühe bedeutet, besonders dann, wenn die Vergleichslösungen nicht haltbar sind. Nach dem Gesagten bietet die Eichkurve, welche die Grundlage der Konzentrationsbestimmungen bildet, aber nur dann für richtige Messungen Gewähr, wenn sich die spektrale Zusammensetzung des Lichtes seit ihrer Aufstellung nicht geändert hat. Verwendet man zur Messung eine kontinuierliche Lichtquelle (Glühlampe) mit Lichtfilter, so hängt die Zusammensetzung des Lichtes

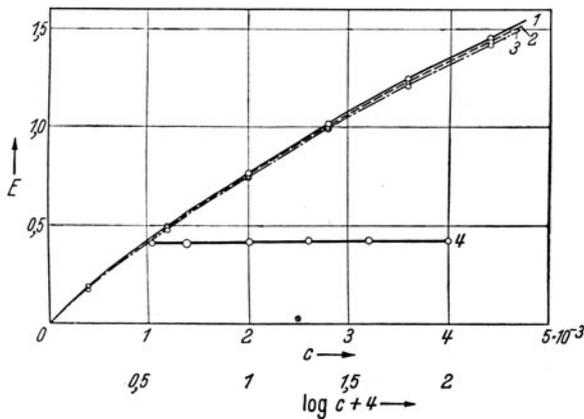


Abb. 13. Eichkurven für  $K_2CrO_4$  in  $10^{-3}$  n-NaOH bei verschiedener Lampenbelastung. Kurve 1: 8,4 Volt, Kurve 2: 7,0 Volt, Kurve 3: 5,5 Volt, Kurve 4: Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei konstantem Produkt  $c \cdot d$ .

von der Temperatur des Glühfadens, d. h. außer von dem verwendeten Lampentyp noch von der Belastung der Lampe und schließlich von ihrer Brenndauer ab. Wieweit sich dies auf eine derartige Eichkurve auswirken kann, geht aus Abb. 13 hervor. Sie zeigt die Eichkurven für Kaliumchromatlösungen in  $10^{-3}$  n-NaOH im Konzentrationsbereich  $4 \cdot 10^{-4} < c < 4 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, aufgenommen mit dem PULFRICH-Photometer von Zeiss und einem Filter, dessen Schwerpunkt bei  $430 m\mu$  liegt<sup>1</sup>. Die Kurven stellen die gemessenen Extinktionen bei 1 cm Schichtdicke in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung dar, und zwar für drei verschiedene Belastungen der Beleuchtungslampe. Die an der Lampe liegende Spannung wurde bei jeder Meßreihe in engen Grenzen konstant gehalten. Obwohl das BEERSche Gesetz in diesem Konzentrationsbereich streng gültig ist, wie sich aus Messungen mit

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. J. GRAMBOW: Z. angew. Chem. **53**, 183 (1940).

konstant gehaltenem Produkt  $c \cdot d$  ergibt (vgl. die untere Kurve), erhält man keine lineare Abhängigkeit der Extinktion von  $c$ , sondern stark gekrümmte Kurven, was ausschließlich durch die mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingt ist. Außerdem zeigen aber die Kurven für verschiedene Lampenbelastungen Abweichungen, die beträchtlich außerhalb der Fehlergrenze der Methode (1%) liegen. Man kann aus den Kurven leicht ablesen, wie groß der Fehler der Konzentrationsbestimmung ist, wenn Eichung und spätere Messung bei derartig verschiedenen Spannungen durchgeführt wird. Er beträgt z. B. bei einem Sprung von 7 zu 8,5 Volt etwa 2% und liegt damit bereits außerhalb der Fehlergrenze der Methode. Solche Spannungsunterschiede entsprechen Netzschwankungen von  $\mp 10\%$ , liegen also durchaus im Bereich der üblichen Toleranz des Spannungsnetzes.

Die mangelnde Monochromasie des Lichtes macht sich in solchen Fällen bereits durch einen verschiedenen Farbton der beiden Gesichtsfelder bemerkbar, was die Einstellung auf gleiche Helligkeit beträchtlich erschwert. Dies ist immer dann der Fall, wenn der Schwerpunkt des Filters nicht mit dem Absorptionsmaximum des untersuchten Stoffes zusammenfällt, das im Fall des Kaliumchromats bereits im UV liegt, und man gezwungen ist, im ansteigenden Ast einer Absorptionskurve zu messen. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, sobald Filterschwerpunkt und Bandenmaximum sich annähernd decken. In solchen Fällen erhält man auch mit polychromatischem Licht bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes angenähert geradlinige Eichkurven, deren Verschiebungen mit wechselnder Lampenbelastung zwar meistens noch deutlich bemerkbar sind, häufig jedoch noch in die Fehlergrenze visueller Methoden von etwa 1% fallen, so daß die mangelnde Monochromasie des Lichtes nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Aus dieser Abhängigkeit spektralphotometrischer Messungen von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes ergeben sich für die analytische Praxis zwei Folgerungen:

Einmal ist es im Gegensatz zu kolorimetrischen Messungen unbedingt notwendig, die Belastung der Beleuchtungslampe bei der Aufstellung der Eichkurve *und* bei allen späteren auf Grund der Eichkurve durchgeführten Messungen innerhalb enger Grenzen konstant zu halten. Dies läßt sich entweder durch Verwendung von Akkumulatoren genügender Kapazität oder mit Hilfe von Eisenwasserstoffwiderständen<sup>1</sup>, bei Wechselstrom durch Drosselspulen bzw. magnetische Spannungsgleichhalter<sup>2</sup> oder durch Stabilisatoren mit Glimmentladungsrohr<sup>3</sup> erreichen. *Vor allem aber*

<sup>1</sup> Osram, Berlin.

<sup>2</sup> Siemens-Halske, Berlin.

<sup>3</sup> B. Lange, Berlin.

*ist es durchaus unzulässig, die Gesamthelligkeit des Gesichtsfeldes beliebig durch Spannungsänderungen an der Lampe zu regeln*, wie es gelegentlich empfohlen wird. Bei längerer Brenndauer der Beleuchtungslampe ist die Eichkurve von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da mit zunehmendem Alter der Lampe sich ihre Energieverteilung ändert. Ebenso muß die Eichkurve natürlich bei Auswechseln der Lampe neu aufgestellt werden.

Zweitens liegt es auf der Hand, daß der durch mangelnde Monochromasie bedingte Fehler um so geringer wird, je reiner das verwendete Licht ist. *Die Verwendung von Spektrallampen mit Sperrfiltern oder von Monochromatoren ist deshalb — ebenso im Gegensatz zu kolorimetrischen Methoden — der Verwendung von Filtern stets vorzuziehen.* Die Brauchbarkeit eines Spektralphotometers auch für analytische Zwecke hängt deshalb sehr davon ab, wie weit sich die spektrale Zerlegung des Lichtes bei noch genügender Helligkeit des Gesichtsfeldes treiben läßt.

Da bei kolorimetrischen Methoden, um dies nochmals zu wiederholen, die spektrale Zusammensetzung des Lichtes keinerlei Bedeutung besitzt, folgt daraus die *prinzipielle Überlegenheit* kolorimetrischer Methoden gegenüber den spektralphotometrischen. *Auch die in zahlreichen Arbeiten und Druckschriften immer wieder aufgestellte Behauptung, daß mit Spektralphotometern eine wesentlich größere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung zu erzielen sei als mit Kolorimetern, trifft keineswegs zu.* Da die Reproduzierbarkeit der Messung in beiden Fällen, wie S. 18 dargelegt, ausschließlich durch die Kontrastempfindlichkeit des Auges bedingt ist, ist sie — bei Verwendung des gleichen Lichtfilters — auch in beiden Fällen dieselbe, sofern alle durch mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingten zusätzlichen Fehlerquellen bei der spektralphotometrischen Messung ausgeschaltet sind. Letztere rufen jedoch stets eine — z. B. durch verschiedene Farbtöne der Gesichtsfelder verursachte — zusätzliche Unsicherheit der Meßergebnisse hervor, die ihre Genauigkeit höchstens beeinträchtigen, sie aber in keinem Fall vergrößern kann.

Um die Leistungsfähigkeit eines Spektralphotometers für *absolute Messungen*, d. h. für die Ermittlung von Absorptionskurven im sichtbaren Spektralbereich beurteilen zu können, muß man berücksichtigen, daß bei spektraler Zerlegung des Lichtes eine für subjektive Messungen genügende Intensität nur dann erreichbar ist, wenn diese Zerlegung nicht zu weit getrieben wird. Man erhält deshalb bei absoluten Messungen *mittlere  $\epsilon$ -Werte*, die nach S. 11 von der Größe der gemessenen Extinktion abhängen und deshalb den Verlauf der wirklichen Absorptionskurve nur recht

unvollkommen wiedergeben können. Dies macht sich natürlich dann besonders bemerkbar, wenn man nicht einen Monochromator, sondern lediglich Lichtfilter zur spektralen Zerlegung des (kontinuierlichen) Lichtes benutzt. Ein Beispiel dafür ist die Abb. 14, in welcher die spektrale Durchlässigkeitskurve eines Didymglases wiedergegeben ist<sup>1</sup>. Die ausgezogene Kurve ist mit einem Spektralphotometer mit Lichtzerlegung durch einen Monochromator aufgenommen, wobei die spektrale Breite des jeweils verwendeten Lichtes 50 Å betrug. Die durch die gestrichelten Linien verbundenen Meßpunkte sind mit Hilfe von Lichtfiltern

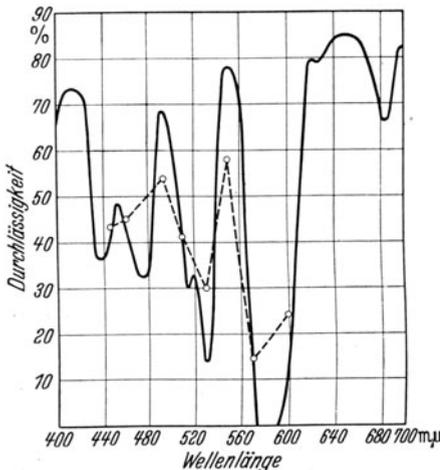


Abb. 14. Spektrale Durchlässigkeit eines Didymglases nach verschiedenen Meßmethoden.

gewonnen, wobei die angegebenen Wellenlängen den Schwerpunkten der Filter entsprechen. Abgesehen von der geringen Anzahl der Meßpunkte, die schon an sich nur ein sehr rohes Bild des wirklichen Kurvenverlaufs vermitteln, sieht man, daß die Meßpunkte nicht auf der ausgezogenen Kurve liegen, sondern daß die Maxima der Durchlässigkeit zu klein und die Minima zu groß gefunden werden, wie dies infolge der beträchtlichen spektralen Breite der Filter auch zu erwarten ist. Die Fehler der absoluten Durchlässigkeitswerte betragen bis zu 25%, obwohl die Reproduzierbarkeit der Messung bei visuellen Bestimmungen etwa 1% beträgt. Dies ist ein anschauliches Beispiel für die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen Genauigkeit und Richtigkeit des Resultates bei Messungen *absoluter* Extinktionskoeffizienten bzw. Durchlässigkeiten (vgl. S. 12).

Man erhält natürlich wesentlich bessere Ergebnisse, wenn man zur Beleuchtung des Spektralphotometers Spektrallampen mit Sperrfiltern verwendet, da dann das Licht trotz genügender Intensität praktisch monochromatisch ist. Es bleibt jedoch der Nachteil, daß man wegen der begrenzten Anzahl der zur Verfügung stehenden Linienspektren nebst geeigneten Sperrfiltern nur eine beschränkte Zahl von Meßpunkten erhält, so daß sich eine evtl.

<sup>1</sup> MELLON, M. G.: Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 11, 80 (1939).

vorhandene Feinstruktur des Absorptionsspektrums der Beobachtung trotzdem entzieht. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn man einen Monochromator in Verbindung mit einer kontinuierlichen Lichtquelle verwendet. Aber auch bei solcher „monochromatischen“ Beleuchtung ist man zur Erreichung genügender Intensität auf die Verwendung relativ großer Spaltbreiten angewiesen, so daß man stets mit Licht eines mehr oder weniger breiten Wellenlängenbereichs arbeiten muß. Die Abhängigkeit der so gewonnenen *mittleren* Extinktionskoeffizienten von der gesamten Extinktion vermag deshalb auch in diesem günstigsten Fall je nach dem Verlauf des auszumessenden Spektrums die Reproduzierbarkeitsgrenze der visuellen Messung nicht unbeträchtlich zu überschreiten. Daraus ergibt sich, daß ganz allgemein subjektive spektralphotometrische Verfahren für die Ermittlung absoluter Extinktionskoeffizienten wenig geeignet sind und höchstens für orientierende Messungen herangezogen werden sollten. *Für die Untersuchung von Konstitutionsfragen, d. h. für die Aufnahme ganzer Absorptionskurven sind vielmehr, wie später gezeigt werden wird (vgl. S. 137), spektrographische Methoden — auch im sichtbaren Spektralbereich — allen anderen vorzuziehen.*

**Meßbare Lichtschwächungen.** Das Meßverfahren spektralphotometrischer Methoden ist folgendes: Von zwei aus der gleichen Lichtquelle stammenden Strahlenbündeln gleicher Intensität und spektraler Zusammensetzung wird das eine durch die zu untersuchende Lösung geschwächt, das andere durch eine Schwächungseinrichtung, deren Extinktion meßbar verändert werden kann; letzteres durchläuft außerdem zur Kompensation von Reflexionsverlusten oder einer Eigenfärbung des Lösungsmittels einen gleichlangen Trog mit reinem Lösungsmittel. Es wird auf Gleichheit der Extinktion eingestellt. Als meßbare Lichtschwächungseinrichtungen kommen in Betracht:

a) Abstandsänderung der Lichtquelle. Da nach dem bekannten Gesetz die Lichtintensität umgekehrt mit dem Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle abnimmt, läßt sie sich durch Abstandsänderung der Lichtquelle meßbar variieren. Dabei ist jedoch eine streng punktförmige Lichtquelle vorausgesetzt, die sich praktisch gewöhnlich nicht mit genügender Annäherung verwirklichen läßt. Daher muß der Intensitätsabfall mit zunehmender Entfernung der Lichtquelle stets mit Hilfe einer anderen Schwächungseinrichtung empirisch geeicht werden.

b) Der rotierende Sektor besteht gewöhnlich aus zwei gegeneinander drehbaren Scheiben, die je zwei Ausschnitte von  $90^\circ$  besitzen, so daß sich der Lichtdurchlaß von 0 bis 50 % variieren

läßt. Die Extinktion des Sektors ist gegeben durch

$$\log \frac{J_0}{J} = \log \frac{100}{\% \text{ Öffnung}} = \log \frac{360}{\text{Öffnungswinkel}}. \quad (23)$$

Die Sektoröffnung läßt sich auf einen Teilkreis mit Nonius ablesen. Die meßbare Veränderung des Sektorausschnittes *während des Umlaufs* erfordert einen erheblichen konstruktiven Aufwand.

c) Verstellbare Meßblenden. Ihre Extinktion ergibt sich aus dem geometrischen Ausschnitt der Blende. Dieser wird dadurch verändert, daß zwei gewöhnliche Spaltbacken oder auch zwei Spaltbacken mit rechtwinkligem Ausschnitt, die übereinanderliegend eine quadratische Öffnung ergeben, symmetrisch gegeneinander bewegt werden, so daß der Mittelpunkt der Blendenöffnung seine Lage beibehält. Als Beispiel ist in Abb. 15 die Meßblende des PULFRICH-Photometers von Zeiss wiedergegeben. Die von der Blende durchgelassene Lichtintensität ist dem Quadrat der Diagonalen  $d$  proportional, so daß

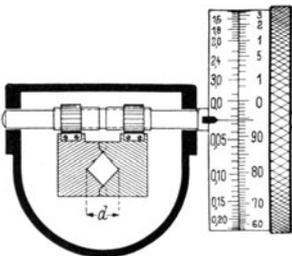


Abb. 15. Meßblende des PULFRICH-Photometers.

$$\log \frac{J_0}{J} = 2 \cdot \log \frac{d_0}{d}. \quad (24)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß das Lichtbündel über den ganzen Querschnitt völlig homogen ist, was die wesentliche Forderung für die Korrektheit des Strahlenganges im Photometer darstellt. Auf der Meßtrommel können sowohl die Durchlässigkeitswerte  $J/J_0$  wie die daraus berechneten Extinktionen abgelesen werden.

d) Polarisationsprismen. Es wird aus einem Polarisator kommendes linear polarisiertes Licht verwendet, dessen meßbare Schwächung durch einen mit Teilkreis versehenen drehbaren Analysator erfolgt. Bei Parallelstellung der beiden Prismen wird das Licht vom Analysator vollkommen durchgelassen, bei gekreuzter Stellung vollkommen gelöscht. In den Zwischenstellungen ist die Durchlässigkeit bzw. Extinktion gegeben durch

$$\frac{J}{J_0} = \cos^2 \alpha; \quad E = \log \frac{J_0}{J} = -\log \cos^2 \alpha, \quad (25)$$

wenn  $\alpha$  den Azimut der beiden Prismen bedeutet.

e) Graukeile bzw. Graulösungen stellen keine absolute Schwächungseinrichtung dar, sondern müssen erst mit einer der anderen Lichtschwächungen empirisch geeicht werden. Unter einem ideal *grauen* Medium versteht man ein solches, dessen Absorption im ganzen sichtbaren Spektralbereich gleich groß ist,

dessen Absorptionskurve also eine Parallele zur Wellenlängenskala darstellt; es läßt sich nur mit einer gewissen Annäherung verwirklichen, z. B. durch Gemische verschiedener Farbstoffe, durch Graugläser oder durch fein in einem durchsichtigen Medium verteilte feste Stoffe (Platin, Graphit usw.).

Bei Graukeilen ist das absorbierende Medium gewöhnlich homogen in Gelatine eingebettet<sup>1</sup>. Die Extinktion nimmt mit der Dicke der Gelatineschicht zu, so daß man durch die Verschiebung des Keils mittels einer Präzisionsspindel mit Trommelablesung ein Lichtbündel beliebig meßbar schwächen kann. Für die Reproduzierbarkeit ist die Gleichmäßigkeit der *Steigung* des Keils (Extinktionszunahme pro mm Verschiebung) maßgebend; sie kann durch Verwendung breiter Keile und möglichst großen Querschnitt des Lichtbündels, d. h. durch Mittelung über eine möglichst große Keilfläche sehr weit getrieben werden. Graukeile, deren absorbierende Schicht aus Graphit oder fein verteiltem Platin besteht, zeigen eine beträchtliche Streuwirkung, so daß ihre Extinktion vom geometrischen Strahlengang des Lichtes abhängig wird. Letzterer darf daher nach der Eichung nicht mehr verändert werden. Dagegen sind sie natürlich gegen die Einwirkung des Lichtes unempfindlich, während Farbstoffkeile bei längerem Gebrauch infolge photochemischer Vorgänge eine Änderung ihrer Extinktion zeigen können, so daß sie von Zeit zu Zeit nachgeeicht werden müssen.

Graulösungen, die aus einem Gemisch von Farbstoffen bestehen<sup>2</sup>, besitzen eine Reihe weiterer Nachteile wie Wärmeempfindlichkeit, Temperaturabhängigkeit, Konzentrationsänderung durch Verdampfung des Lösungsmittels, so daß sie häufig erneuert werden müssen, wenn man sie als Lichtschwächung benutzen will.

Die bisher verfügbaren Graugläser sind nicht neutralgrau, ihre Extinktion hängt stark von der Wellenlänge ab (im allgemeinen steigt sie gegen das UV an), so daß eine besondere Eichung für jeden benutzten Spektralbereich notwendig ist. Man muß daher eine mit der Wellenlänge veränderliche Meßskala verwenden<sup>2</sup>, was gegenüber den sonst gebräuchlichen Lichtschwächungen eine unerwünschte Komplikation bedeutet.

**Verschiedene Ausführungsformen gebräuchlicher Spektralphotometer.** Von den genannten Lichtschwächungseinrichtungen haben sich für die praktische, visuelle Spektralphotometrie im wesentlichen Meßblenden und Polarisationsprismen eingeführt, da-

<sup>1</sup> Hersteller: Zeiss-Ikon, Dresden.

<sup>2</sup> Vgl. A. THIEL: Absolutkolorimetrie. Hersteller: E. Leitz, Wetzlar.

neben werden auch Graukeile und Graulösungen benutzt. Blendenphotometer sind gewöhnlich lichtstärker als Polarisationsphotometer, die Genauigkeit der mit ihnen gemessenen Werte wird dagegen noch durch einen Effekt beeinträchtigt, der nach seinen Entdeckern als STILES-CRAWFORD-Effekt bezeichnet wird<sup>1</sup>. Er ist doppelter Art:

Erstens nimmt der Helligkeitseindruck, den ein gegenüber der Augenpupille schmales Lichtbündel auf der Netzhaut des Auges hervorruft, mit dem Abstand des Lichtbündels vom Mittelpunkt der Augenpupille ab. Diese Abnahme der Lichtwirkung beträgt z. B. im Abstand von 4 mm von der Pupillenmitte bereits etwa 75%. Da nun die Austrittspupille eines Blendenphotometers von der Öffnung der Meßblende abhängig ist, wird sie für die beiden Strahlengänge des Photometers verschieden groß, wenn die Meßblenden verschieden weit geöffnet sind, so daß hierdurch ein Helligkeitsunterschied der beiden Gesichtsfelder vorgetäuscht werden kann, der als Fehler in die Messung eingeht. Um ihn möglichst klein zu machen, muß man die Austrittspupille des Photometers so klein halten, daß sie auch bei voller Öffnung der Meßblende gegenüber der Augenpupille noch relativ klein bleibt. Im übrigen wird dieser Fehler natürlich um so größer, je verschiedener die Meßblendenöffnung in den beiden Strahlengängen, je größer also die gemessene Extinktion ist. Es ist daher auch aus diesem Grunde zweckmäßig, keine zu großen Extinktionen zu messen.

Zweitens tritt neben dieser Abnahme des Helligkeitseindrucks nach dem Pupillenrand noch ein *Farbefe* auf insofern, als auch bei streng monochromatischer Beleuchtung (z. B. mit einer Hg-Linie) die Farbe der beiden Gesichtsfelder nicht gleich ist, wenn die Meßblenden verschieden weit geöffnet sind. Ersetzt man z. B. die Meßblende einerseits durch ein kreisrundes Loch, andererseits durch eine konzentrische Ringblende gleicher Fläche und beleuchtet mit der grünen Hg-Linie 546 m $\mu$ , so sind die beiden Gesichtsfelder etwa gleich hell, zeigen aber deutlich verschiedenen Farbton, nämlich gelbgrün und blaugrün. Wechselt man Loch- und Ringblende rasch aus, so kehrt sich auch der Farbton um. Solche Farbtonunterschiede setzen die Einstellgenauigkeit natürlich in derselben Weise herab wie der verschiedene Farbton infolge mangelnder Monochromasie des Lichtes. Sie lassen sich dadurch herabsetzen, daß man die Gesamthelligkeit möglichst klein wählt. Zur Verminderung der Helligkeit dienen z. B. Platingraufilter; außerdem kann man das Gesichtsfeld durch Verengen einer Meßblende

<sup>1</sup> STILES, W. S., und B. H. CRAWFORD: Nature **139**, 246 (1937); Proc. Roy. Soc., Ser. B **112**, 428 (1933); **123**, 90 (1937); **127**, 64 (1939).

im Vergleichslichtweg beliebig verdunkeln. Die Regulierung der Helligkeit durch die Lampenbelastung ist aus den S. 35 genannten Gründen nicht zulässig.

Das bekannteste Blendenphotometer ist das PULFRICH-Photometer von Zeiss<sup>1</sup>. Ein schematischer Schnitt durch das Instrument ist in Abb. 16 wiedergegeben. Zwei von der Lampe ausgehende Lichtbündel durchsetzen die beiden Küvetten gleicher Schichtdicke und treten dann in das eigentliche Photometer ein. Über die beiden Objektive und ein Prismensystem werden sie dem Okular zugeführt, das auf die Kante des kleinen Biprismas scharf eingestellt wird. Dadurch entsteht ein durch eine scharfe Tren-

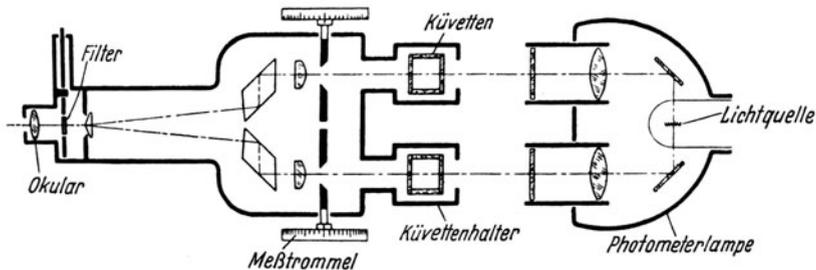


Abb. 16. Schematischer Schnitt durch das PULFRICH-Photometer.

nungslinie geteiltes Gesichtsfeld, dessen Hälften durch je eines der beiden Strahlenbündel beleuchtet werden. Vor dem Okular befindet sich eine drehbare Filterscheibe mit den verschiedenen Farbfiltern, unmittelbar vor den Objektiven die beiden Meßblenden (vgl. Abb. 15). Der Strahlengang ist in den beiden Hälften völlig symmetrisch, das Instrument besteht im Prinzip aus zwei parallelen Fernrohren mit einem gemeinsamen Okular. Der symmetrische Aufbau hat den Vorteil, daß die Lichtschwächung mit der einen oder der anderen Meßtrommel vorgenommen werden kann, so daß man die Messung nach Vertauschen der Lösungs- und Lösungsmittelküvette wiederholen kann. Eine besondere Wechsellvorrichtung dient zur raschen Vertauschung der Küvetten. Der Mittelwert beider Ablesungen ist dann praktisch frei von Fehlern, die durch geringe Helligkeitsunterschiede in den beiden Strahlengängen hervorgerufen sein können.

Für die Brauchbarkeit eines Spektralphotometers spielt nach S. 35 die spektrale Breite der Lichtfilter eine maßgebende Rolle. Für das PULFRICH-Photometer werden mehrere Serien geliefert,

<sup>1</sup> Über die Konstruktion anderer Blendenphotometer vgl. z. B. die Druckschriften von Schmidt & Haensch, Berlin.

deren einzelne Filter sich durch ihren Durchlaßbereich unterscheiden. Die meistgebrauchte *Spektral (S)-Filter*-Serie umfaßt 14 Filter, deren Nummerbezeichnung ein ungefähres Maß für die mittlere Wellenlänge ihres Spektralbereiches und den wirksamen Filterschwerpunkt darstellt<sup>1</sup>. Die Durchlaßbereiche sind in Abb. 17 wiedergegeben. Die wirksame Halbwertsbreite der meisten Filter geht weiterhin aus der Tabelle I hervor. Man versteht darunter den Spektralbereich in Å, innerhalb dessen die Durchlässigkeit

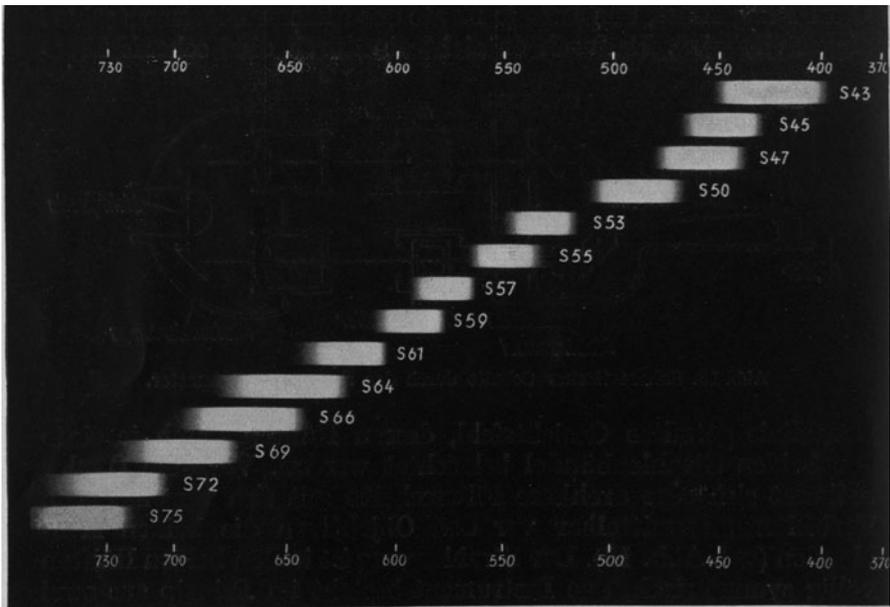


Abb. 17. Durchlaßbereiche der S-Filter für das PULFRICH-Photometer.

des Filters von ihrem Maximalwert beiderseitig auf die Hälfte herabgesunken ist. Außerdem werden zu dem Instrument noch Sperrfilter für die drei Quecksilberlinien 578, 546 und 436  $m\mu$  zur praktisch monochromatischen Beleuchtung geliefert.

In neuerer Zeit wird das PULFRICH-Photometer auch mit einem Monochromator ausgerüstet; einen idealisierten Schnitt und eine Ansicht der Anordnung zeigen Abb. 18 und 19. Über zwei Zwischenabbildungen wird der Austrittsspalt des Monochromators in das Gesichtsfeld und die Kollimatorlinse in die Meßblende des

<sup>1</sup> Über den Zusammenhang zwischen Gesamtdurchlässigkeit, Maximaldurchlässigkeit und Halbwertsbreite von Filtern vgl. G. HANSEN: Zeiss-Nachrichten 4, 8 (1940).

Photometers abgebildet. Die gleichmäßige Beleuchtung des Photometers wird durch eine zwischengeschaltete Mattscheibe erreicht, die man gleichzeitig rotieren läßt, damit das Mattscheibenkorn

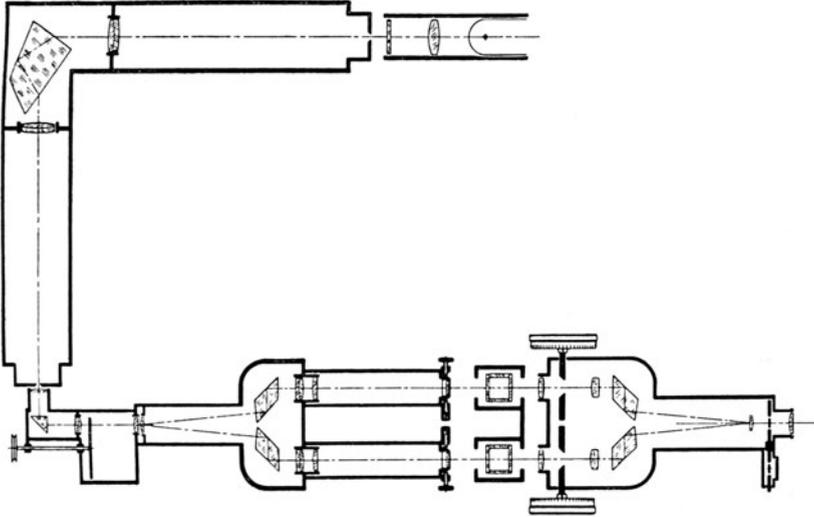


Abb. 18. Idealisierter Schnitt durch das PULFRICH-Photometer mit Monochromator und Beleuchtungsapparat.

nicht stört. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liefert der Monochromator bei wesentlich geringerer Halbwertsbreite des Wellen-

Tabelle 1. Vergleich der spektralen Breite des Meßlichtes beim Pulfrich-Photometer unter Verwendung von S-Filtern bzw. bei monochromatischer Beleuchtung gleicher Gesamthelligkeit.

S-Filter	Wirksame Halbwertsbreite in Å	Helligkeitsgleiche $\lambda$ -Bereiche in Å	Helligkeitsverhältnis bei gleichem Bereich wie bei S-Filtern
75	400	---	—
72	310	---	—
66,6	350	58	36
61	190	12	250
57	180	14	160
55	170	15	125
53	200	38	27
50	260	23	125
47	240	65	13
45	200	62	10
43	200	32	39

längenbereichs die gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes, wie die S-Filter. Bei einigen Farben ist die Helligkeit auch bei dem in

der dritten Spalte angegebenen Spektralbereich so groß, daß man mit noch engeren Spalten messen kann. Dadurch werden die auf mangelnder Monochromasie beruhenden Einflüsse sehr weitgehend eingeschränkt, was eine wesentliche Verbesserung des Instruments bedeutet.

Es sei schließlich noch auf einige *Fehlerquellen* hingewiesen, deren Beachtung bei der Benutzung des Photometers sich auf Grund praktischer Erfahrungen<sup>1</sup> als notwendig erwiesen hat, und die allgemein bei spektralphotometrischen Messungen eine Rolle spielen.

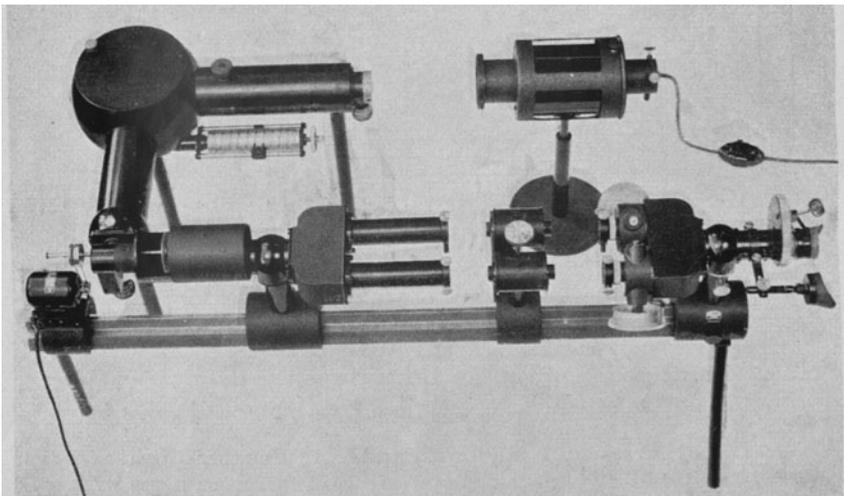


Abb. 19. PULFRICH-Photometer mit Monochromator.

Die Symmetrie des Strahlengangs, d. h. die Einstellung auf gleiche Helligkeit bei ganz geöffneten Meßblenden, ist häufig nachzuprüfen und durch Justierung der Lampe zu korrigieren. Bei Austausch der mit reinem Lösungsmittel gefüllten Küvetten muß die Helligkeitsgleichheit bestehen bleiben, andernfalls sind die Küvetten nicht identisch (verschieden gefärbtes Glas, angeätzte Fenster usw.). Die Nullstellung kann auch in verschiedenen Spektralbereichen etwas verschieden sein. Für die eigentlichen Messungen ist die Ablesung stets an beiden Meßblenden unter Küvettenaustausch vorzunehmen. Die Trennungslinie des Gesichtsfeldes ist für jeden Spektralbereich von neuem scharf einzustellen.

<sup>1</sup> Vgl. H. PINSL: Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 18, 417 (1939).

Allgemein ist natürlich auf peinliche Sauberkeit der Küvetten und auch der Spektralfilter (Staubfreiheit) zu achten.

*Polarisationsphotometer* haben, abgesehen von der Vermeidung des STILES-CRAWFORD-Effekts, gegenüber den Blendenphotometern den Vorteil, daß sich die Trennungslinie zwischen den Vergleichsfeldern besonders fein halten läßt, so daß sie bei Einstellung auf gleiche Helligkeit mehr oder weniger vollkommen verschwindet. Dadurch wird die Einstellgenauigkeit erhöht. Ferner läßt sich mit Polarisationsphotometern auch ein größerer Extinktionsbereich direkt messen, ohne daß man gezwungen ist, die Lösungen gegebenenfalls zu verdünnen bzw. sehr große Schichtdicken zu verwenden.

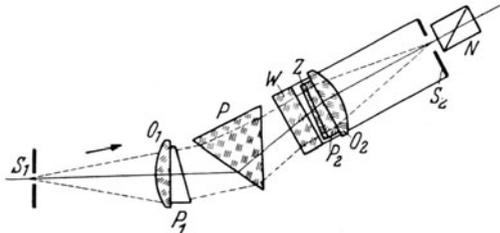


Abb. 20. Vertikalschnitt durch das Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS.

Als Beispiel sei zunächst das weitverbreitete KÖNIG-MARTENSsche Spektralphotometer genannt<sup>1</sup>, dessen Strahlengang in der Horizontal- und in der Vertikalebene in Abb. 20 und 21 schematisch dargestellt ist. Es ist im wesentlichen ein Spektroskop mit horizontaler Lage der brechenden Kante des Dispersionsprismas.

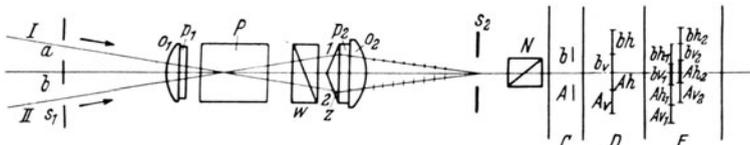


Abb. 21. Horizontalschnitt durch das Spektralphotometer von KÖNIG-MARTENS.

Die beiden Strahlenbündel, die von dem mit einer Zweilochblende versehenen Spalt  $S_1$  ausgehen, werden vom Objektiv  $O_1$  parallel gemacht, durch das Dispersionsprisma  $P$  abgelenkt und durch die Linse  $O_2$  im Spalt  $S_2$  vereinigt. Die Prismen  $P_1$  und  $P_2$  dienen zur Unschädlichmachung der Reflexionen. Wären das Wollastonprisma  $W$  und das Biprisma  $Z$  nicht vorhanden, so würden von den Spalten  $a$  und  $b$  zwei Bilder  $b$  und  $A$  entstehen (Teil  $C$  der Abb. 21). Durch Einführung des Wollastonprismas  $W$  entstehen infolge der Doppelbrechung je zwei Spaltbilder  $b_h$  und  $A_h$  bzw.  $b_v$  und  $A_v$  mit horizontaler bzw. vertikaler Schwingungsrichtung des Lichtes (Teil  $D$ ). Durch Einfügen des Zwillingprismas  $Z$  wird diese Spaltbilderreihe nochmals verdoppelt und nach oben und unten abgelenkt (Teil  $E$ ). Vom Okularspalt wird nur das Licht der beiden

<sup>1</sup> Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

zentralen Bilder  $b_{v_1}$  und  $A_{h_2}$  durchgelassen. Ein am Spalt  $S_2$  befindliches Auge sieht deshalb das Feld 1 mit vertikal schwingendem Licht vom Spalt  $b$ , das Feld 2 mit horizontal schwingendem Licht vom Spalt  $a$  beleuchtet. Beide Felder sind durch eine feine Trennungslinie, die Kante des Biprismas, getrennt. Durch das vor dem Okularspalt angebrachte, mit Teilkreis versehene Analysatorprisma  $N$  kann die Beleuchtungsintensität meßbar verändert werden. Die Helligkeitsänderung der beiden Vergleichsfelder ist dabei zwangsläufig gekoppelt insofern, als bei der Drehung des Analysators das eine Feld aufgehellt, das andere entsprechend verdunkelt wird. Bei der  $45^\circ$ -Stellung des Analysators gegen die zueinander senkrechten Schwingungsrichtungen des Lichtes der beiden Vergleichsfelder zeigen diese gleiche Helligkeit, vorausgesetzt, daß die Eintrittsspalte  $a$  und  $b$  gleichmäßig beleuchtet sind<sup>1</sup>.

Bezeichnet man den zugehörigen, am Teilkreis abgelesenen Winkel mit  $\beta_0$ , so ist die vom Analysator durchgelassene Beleuchtungsintensität der beiden Felder 1 und 2 nach Seite 38

$$\frac{J_1}{J_0} = \cos^2 \beta_0; \quad \frac{J_2}{J_0} = \cos^2 (90 - \beta_0) = \sin^2 \beta_0.$$

Daraus ergibt sich für das Helligkeitsverhältnis der beiden Felder

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{\sin^2 \beta_0}{\cos^2 \beta_0} = \operatorname{tg}^2 \beta_0. \quad (26)$$

Bringt man nun in den Strahlengang 1 einen Trog mit absorbierender Lösung, in den Strahlengang 2 einen gleichlangen Trog mit Lösungsmittel, so ist das durch die Absorption geänderte Intensitätsverhältnis durch den Analysatorwinkel  $\beta_1$  gegeben, bei dem erneut gleiche Helligkeit eintritt:  $J_2/J'_1 = \operatorname{tg}^2 \beta_1$ ; nach Vertauschen von Lösung und Lösungsmittel erhält man entsprechend  $J'_2/J_1 = \operatorname{tg}^2 \beta_2$ . Durch Division ergibt sich

$$\frac{J'_1 \cdot J'_2}{J_1 \cdot J_2} = \frac{\operatorname{tg}^2 \beta_2}{\operatorname{tg}^2 \beta_1}$$

oder, da die beiden Schwächungsverhältnisse natürlich gleich sind,

$$\frac{J'}{J} = \frac{\operatorname{tg} \beta_2}{\operatorname{tg} \beta_1}$$

bzw.

$$E \equiv \log \frac{J}{J'} = \log \operatorname{tg} \beta_1 - \log \operatorname{tg} \beta_2. \quad (27)$$

<sup>1</sup> Praktisch liegt die Mittelstellung nicht genau bei  $45^\circ$ , weil wegen der Polarisation des Lichtes bei der Reflexion nur das eine Vergleichsfeld durch die Reflexionsverluste am Prisma geschwächt wird.

Die Winkel lassen sich auf  $0,1^{\circ}$  genau schätzen. Man soll stets die Messung in mehreren Quadranten des Teilkreises wiederholen und von allen Bestimmungen das Mittel nehmen, wodurch geringe durch ungleichmäßige Beleuchtung, Unsymmetrie des Strahlenganges oder Exzentrizität der Drehachse des Analysators bedingte Fehler ausgeschaltet werden.

Die Einstellung der verschiedenen Wellenlängen erfolgt durch Heben oder Senken des Beobachtungsrohres, das mittels einer Mikrometerschraube um eine hinter dem Dispersionsprisma angebrachte Achse gedreht werden kann. Die Eichung des Prismas erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe bekannter Linienspektren.

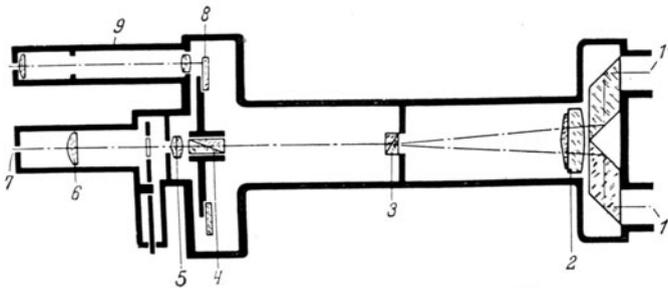


Abb. 22. Strahlengang im Polaphot von Zeiss.

Die Grundzüge des MARTENSSchen Polarisationsphotometers, nämlich das Wollastonprisma 3 als Polarisator, der drehbare Analysator 4 und das Biprisma 5 zur Teilung des Gesichtsfeldes finden sich auch bei dem „Polaphot“ von Zeiss wieder (vgl. Abb. 22). Die beiden Strahlenbündel werden durch die Öffnungen 1 und 1' zugeführt, nachdem sie bereits Lösung bzw. Lösungsmittel durchsetzt haben. Die Beleuchtung erfolgt durch die gleiche Lampe wie beim PULFRICH-Photometer. 2 ist das Beleuchtungsobjektiv, 6 das Okular, die Blende 7 stellt die Austrittspupille dar. Zwischen dem Biprisma 5 und dem Okular 6 befinden sich die austauschbaren S-Filter. Der Einstellwinkel des Analysators läßt sich auf dem Teilkreis 8 ohne Anwendung eines Nonius auf  $0,01^{\circ}$  genau bestimmen, indem man die Lage des Teilstrichs an einer 100teiligen Skala im Gesichtsfeld des Mikroskops 9 abliest.

Das Polaphot hat gegenüber dem Instrument von KÖNIG-MARTENS einige Vorteile, die auf folgendem beruhen: Einmal ist die Anbringung optischer Teile zwischen den beiden Polarisationsprismen vermieden, wodurch keine Unsymmetrien in den verschiedenen Quadranten des Teilkreises auftreten. Die Ablesungen sind daher in allen Quadranten stets gleich, so daß es genügt,

die Messung in einem einzigen Quadranten vorzunehmen. Ferner wird durch eine besondere Anordnung der optischen Elemente<sup>1</sup> erreicht, daß die Trennungslinie zwischen den beiden Gesichtsfeldhälften bei Einstellung auf Helligkeitsgleichheit für alle Wel-

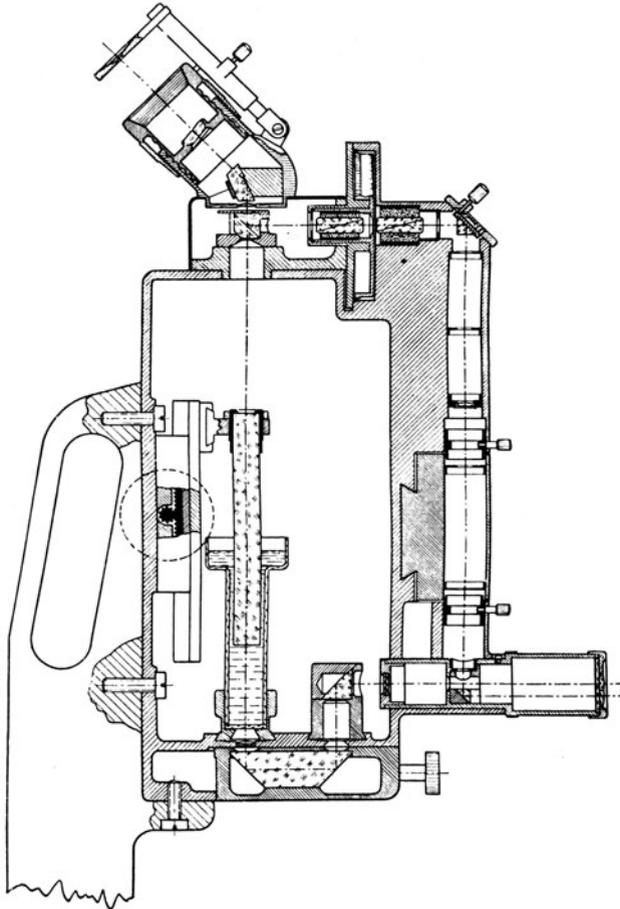


Abb. 23. Schnitt durch das Leifo-Photometer.

lenlängen praktisch vollkommen verschwindet. Dadurch wird die Einstellempfindlichkeit des Auges voll ausgenützt, so daß die Reproduzierbarkeit der Messung auch unter die normale Grenze von 1% herabgedrückt werden kann. Der Extinktionsbereich,

<sup>1</sup> Die Ablenkung von Wollaston- und Biprisma geht nicht in der gleichen Ebene, sondern in gekreuzten Ebenen vor sich, wodurch die schädliche Farbenzerstreuung des Wollastonprismas vermieden wird.

innerhalb dessen das Instrument benutzt werden kann, ist durch Vermeidung von Reflex- und Streulicht beträchtlich erweitert; so lassen sich z. B. noch Extinktionen von 3 messen, ohne daß die Messung bei dieser starken Verdunkelung des Gesichtsfeldes durch falsches Licht beeinträchtigt wird. Wesentlich für die Reproduzierbarkeit der Messung ist schließlich die große Genauigkeit der Winkelablesung, besonders wenn es sich um sehr kleine, bei hohen Intensitätsunterschieden auftretende Drehwinkel handelt. Wünschenswert bleibt aus den früher genannten Gründen die Verwendung eines Monochromators an Stelle der Lichtfilter für die Beleuchtung.

Eine etwas andere Ausführung eines Polarisationsphotometers stellt das in Abb. 23 im Schnitt wiedergegebene *Leifo-Photometer*<sup>1</sup> dar. Die Lichtteilung in zwei Strahlenbündel erfolgt im Eintrittsrohr durch ein totalreflektierendes Prisma kleineren Querschnitts. Das eine Bündel durchsetzt nach Umleitung über einige Prismen den senkrecht stehenden Trog veränderlicher Schichtdicke mit dem Tauchstab, das andere kann durch zwei hintereinander stehende Polarisationsprismen meßbar geschwächt werden. Der Analysator trägt einen auf 0,1<sup>0</sup> ablesbaren Teilkreis. Beide Strahlenbündel werden durch einen LUMMER-BRODHUN-Würfel vereinigt und dem Okular zugeführt. In einen Schlitz der Okularfassung lassen sich die Lichtfilter einstecken. Besondere Justier Vorrichtungen dienen im Verein mit einer Vorschlaglupe dazu, die Austrittspupillen beider Strahlengänge zur Deckung zu bringen. Die Filternummern geben wiederum angenähert das Maximum der Durchlässigkeit bzw. den optischen Schwerpunkt in  $m\mu$  an; die Serie der engeren Filter mit ihren Halbwertsbreiten ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2.

Wirksame Halbwertsbreiten der Filter zum Leifo-Photometer.

Bezeichnung des Filters	445	460	495	510	530	550	570	600	620
Halbwertsbreite in Å für energiegleiches Spektrum.	380	270	240	180	200	220	220	240	200

An Stelle einer Glühlampe mit Filtern können auch Spektrallampen mit Sperrfiltern verwendet werden.

Die Messung erfolgt bei einer Schichtdicke, bei welcher sich eine günstige Extinktion ergibt. An Stelle des Tauchbechers kann auch eine Mikroküvette mit auf 0,01 mm ablesbarer, veränderlicher Schichtdicke für konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

<sup>1</sup> Hersteller: E. Leitz, Wetzlar.

Man stellt mit dem Analysator auf gleiche Helligkeit ein, liest den zugehörigen Winkel ab und wiederholt dasselbe für die Schichtdicke Null, indem man den Tauchstab bis auf den Boden des Bechers führt. Die Differenz der den abgelesenen Winkeln entsprechenden Extinktionen, die sich nach Gleichung (25) berechnen lassen bzw. einer Tabelle entnommen werden, stellt die Extinktion der Lösung dar. Dieses Verfahren ist wegen der Unsymmetrie des Strahlenganges bei den beiden Vergleichsmessungen nicht ganz exakt. Besser ist es, bei der Vergleichsmessung die Lösung durch das reine Lösungsmittel zu ersetzen, was im Fall einer Eigenabsorption des Lösungsmittels natürlich stets notwendig ist, dagegen den Meßvorgang etwas umständlicher macht. Im übrigen gelten auch hier für die Reproduzierbarkeit der Messung die früher hervorgehobenen Bedingungen<sup>1</sup>.

Eine *Graulösung als Lichtschwächungseinrichtung* verwendet THIEL<sup>2</sup> bei dem von ihm als „Absolutkolorimetrie“ bezeichneten Verfahren. Die besonderen Eigenschaften eines flüssigen Lichtschwächungsmittels machen es möglich, für die Messungen Eintauchkolorimeter zu verwenden, womit aber auch die Beziehungen des Verfahrens zur Kolorimetrie bereits erschöpft sind. Im übrigen gelten, abgesehen von den S. 39 genannten Besonderheiten von Graulösungen, die auch sonst für spektralphotometrische Messungen geltenden Voraussetzungen, insbesondere also die Abhängigkeit der Meßergebnisse von der spektralen Lichtzusammensetzung.

Ein *visuelles Spektralphotometer für Absolutmessungen*, d. h. für die Aufnahme von Absorptionskurven im sichtbaren Spektralbereich stellt der *Spektrodensograph*<sup>3</sup> dar. Das mit einem Graukeil als Lichtschwächungseinrichtung ausgestattete Photometer ist mit einem lichtstarken Monochromator und einer Registrier- vorrichtung gekoppelt, so daß es möglich ist, jeden Meßpunkt und damit die ganze Extinktionskurve automatisch auf einem Diagrammblatt festzulegen. Der Strahlengang geht aus der schematischen Abb. 24 hervor. Das von  $L$  kommende, im Dispersionsprisma  $P_1$  zerlegte Lichtbündel wird durch das Doppelobjektiv  $O_1$  in zwei Teile zerlegt, von denen der eine die zu messende Lösung  $M$ , der andere den verschiebbaren Graukeil  $d$  durchsetzt. Nach dem Durchgang durch das zweite Dispersionsprisma  $P_2$  werden die getrennten Lichtbündel durch das Zwillingsprisma  $Z$

<sup>1</sup> Insbesondere ist die empfohlene Regulierung der Gesamthelligkeit durch den Vorschaltwiderstand der Lampe wegen der damit verbundenen Änderung der spektralen Lichtzusammensetzung keinesfalls gestattet.

<sup>2</sup> Absolutkolorimetrie. Berlin 1939.

<sup>3</sup> Hersteller Zeiss-Ikon, Dresden.

wieder vereinigt und durch das Objektiv  $O_2$  dem Okularspalt  $a$  zugeführt. Ein dahinter befindliches Auge erblickt dann das übliche durch eine Trennungslinie geteilte Gesichtsfeld in der durch die Stellung der Dispersionsprismen gegebenen Spektralfarbe. Mit der Verschiebung des Graukeils und der Einstellung der Wellen-

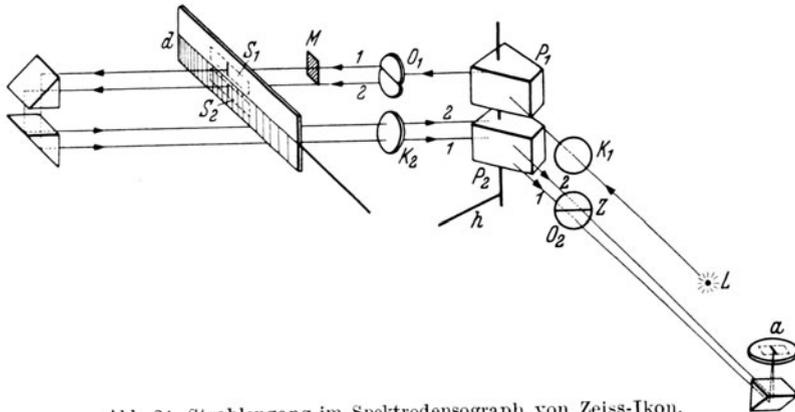


Abb. 24. Strahlengang im Spektrodensograph von Zeiss-Ikon.

länge ist mittels Hebel- und Zahntriebübertragung die Verschiebung eines Registriertisches in Richtung von Ordinate (Extinktion) und Abszisse (Wellenlänge) zwangsläufig gekoppelt. Hat man mit dem Graukeil auf gleiche Helligkeit der Gesichtsfeldhälften eingestellt, so läßt sich der Meßpunkt auf dem Diagrammblatt durch Druck auf einen Stift markieren. Auf diese Weise ist es möglich, die Extinktionskurve über den ganzen sichtbaren Spektralbereich sehr rasch zu ermitteln. Damit die Reflexionsverluste in den beiden Strahlengängen gleich sind, gehen *beide* Strahlenbündel bei  $M$  durch die (Spezial)küvette hindurch; bei letzterer ist die untere Hälfte zum größten Teil durch einen SCHULZschen Glaskörper ausgefüllt, so daß nur die Differenz der beiden Schichtdicken für die Absorption der Lösung wirksam ist (vgl. Abb. 25). Diese Unsymmetrie des Strahlenganges verhindert allerdings die Kompensation einer evtl. vorhandenen Eigenfärbung des Lösungsmittels.

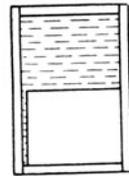


Abb. 25. Spezialküvette zur Vermeidung von Unsymmetrien des Strahlenganges.

Als Beispiel für die mit dem Spektrodensograph ausführbaren Messungen sind in Abb. 26 die „Typischen Farbkurven“ eines Farbstoffs bei verschiedener Konzentration wiedergegeben. Aus den gemessenen Extinktionen lassen sich bei Kenntnis von Konzentration und Schichtdicke natürlich auch die Absorptionskurven

gewinnen (vgl. S. 5). Die Richtigkeit der Extinktionskurven hängt nach dem S. 36 Gesagten ausschließlich von der Reinheit des monochromatischen Lichtes, also von der Dispersion des Monochromators und der verwendeten Spaltbreite ab. Beides ist durch die Forderung begrenzt, daß die Intensität im ganzen zugänglichen Spektralbereich auch bei Extinktionen von 3, die der Messung

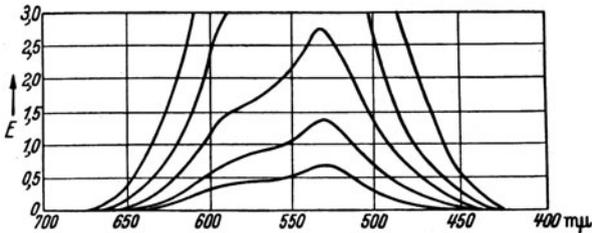


Abb. 26. „Typische Farbkurven“ nach Messungen mit dem Spektrodensograph an Lösungen verschiedener Konzentration.

noch zugänglich sein sollen, noch innerhalb des Gebietes der normalen Kontrastempfindlichkeit des Auges liegt. Bei den durch das Instrument festgelegten Verhältnissen beträgt die spektrale Breite des verwendeten Lichtes zwischen 10 und 90 Å. Gegenüber den Ergebnissen, die sich mit einem Spektrographen auch nur mittlerer Dispersion erzielen lassen (vgl. S. 145), können deshalb die gewonnenen Kurven ebenfalls nur für allgemein orientierende Zwecke herangezogen werden.

#### 4. Fluoreszenzmessungen (Fluorometrie).

**Allgemeine Gesichtspunkte bei Fluoreszenzuntersuchungen.** Fluoreszenzmessungen erstrecken sich vorwiegend auf das sichtbare Spektralgebiet, in dem auch am häufigsten Fluoreszenz auftritt. Zur Erregung des sichtbaren Fluoreszenzlichtes werden hauptsächlich die intensiven Hg-Linien bei 436, 405, 366 und 313  $m\mu$  verwendet, die durch geeignete Sperrfilter ausgesondert werden<sup>1</sup>. Die Messung der Fluoreszenzintensität kann im *durchfallenden* oder im *auffallenden Licht* erfolgen (vgl. Abb. 27a und b). Im ersteren Fall muß die von der Lösung nicht absorbierte Erregerstrahlung entweder durch geeignete Lichtfilter vernichtet werden, die nur das längerwellige Fluoreszenzlicht durchlassen<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Geeignete Filter werden z. B. von Schott & Gen. bzw. C. Zeiss, Jena, geliefert. Gewöhnlich genügt es, das Filter UG 1 oder UG 2 von Schott zu verwenden, das praktisch alles Sichtbare absorbiert und hauptsächlich das Triplett bei 366  $m\mu$  durchläßt.

<sup>2</sup> Dafür eignen sich z. B. die Schottfilter GG oder die Zeissfilter L, je nach der Lage des Fluoreszenzspektrums.

oder man muß durch entsprechende Strahlenführung dafür sorgen, daß sie nicht in das Photometer bzw. in das Auge gelangt. Außerdem verlangt diese Methode natürlich eine sorgfältige Reinigung des Primärlichtes von langwelligen Komponenten. Erfolgt die Beobachtung senkrecht zur Erregungsrichtung, so ist weder eine intensive Reinigung der Primärstrahlung noch die nachträgliche Filterung des Lichtes notwendig, dagegen ergibt sich infolge der zunehmenden Absorption des Primärlichtes mit der durchlaufenen Schicht eine in dieser Richtung abfallende Helligkeit des Gesichtsfeldes, die gerade bei visueller Beobachtung sehr stört. Die erstere Methode ist daher meistens vorzuziehen. Man kann die Vorteile beider Methoden vereinigen, indem man unter spitzem Winkel zur Einstrahlungsrichtung, u. U. unter Benutzung eines Spiegels oder totalreflektierenden Prismas beobachtet (vgl. Abb. 27c).

Die gesamte von einer Lösung ausgehende *Fluoreszenzintensität* hängt von der Intensität der erregenden Strahlung und der Zahl der fluoreszenzfähigen Moleküle ab. Sie nimmt daher bei konstanter Anregung mit steigender Konzentration und Schichtdicke

zu, solange die Primärstrahlung noch nicht vollständig absorbiert ist. Wenn dies eingetreten ist, erhöht eine weitere Zunahme von Konzentration und Schichtdicke die Intensität nicht mehr. In solchen Fällen sieht man bei Beobachtung im auffallenden Licht, wie das Primärlicht nur eine gewisse Strecke weit in die Lösung eindringt und die folgenden Schichten der Lösung keine Fluoreszenz mehr zeigen. Daraus ergibt sich sofort die passende Wahl der zur Messung geeigneten Schichtdicke. Kann man Konzentration und Schichtdicke beliebig wählen, so empfiehlt es sich, aus gleich zu nennenden Gründen stets, die Konzentration möglichst klein und die Schichtdicke entsprechend so groß zu wählen, daß das erregende Primärlicht eben noch praktisch vollständig absorbiert wird. Diese Überlegungen gelten zunächst nur für farblose Lösungen, von denen das Fluoreszenzlicht nicht selbst wieder reabsorbiert wird. Bei farbigen Stoffen, bei denen sich Fluoreszenz-

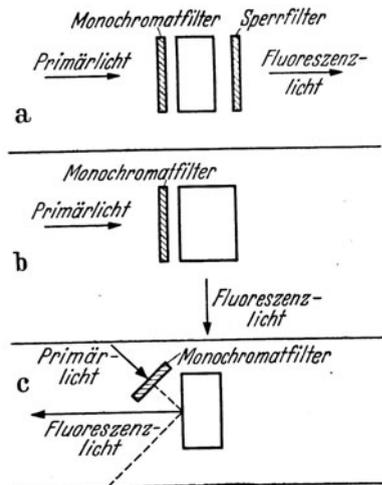


Abb. 27. Fluoreszenzmessung in durchfallendem und auffallendem Licht.

und Absorptionsspektrum zum Teil überdecken, tritt ebenfalls bei Erhöhung von Schichtdicke oder Konzentration ein Maximum der Fluoreszenzintensität auf; dieses bleibt aber nicht wie bei farblosen Lösungen bei weiterer Steigerung einer dieser Faktoren erhalten, sondern die Intensität sinkt infolge der Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung wieder ab und kann schließlich sogar Null werden.

Bei Fluoreszenzmessungen ist schließlich noch eine als *Konzentrationsauslöschung* bezeichnete Erscheinung zu beachten, die bei Absorptionsmessungen kein Gegenstück besitzt. Wie man ganz allgemein beobachtet, nimmt auch bei genügend hoher Intensität des Erregerlichtes die Fluoreszenz einer Lösung mit steigender Konzentration nicht linear mit  $c$  zu, sondern geht durch ein

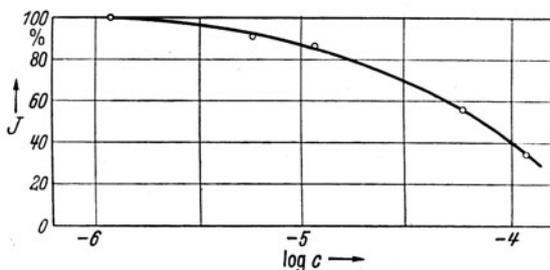


Abb. 28. Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz von Chininsulfat in 1 mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Maximum und nimmt dann wieder ab, auch ohne daß das Fluoreszenzlicht von der Lösung reabsorbiert wird. Rechnet man die Fluoreszenzintensität auf die Konzentrationseinheit um (molares Fluoreszenzvermögen), so erhält man Kurven in Abhängigkeit von  $c$ , wie sie in Abb. 28 für Chininsulfat in 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Lösungsmittel angegeben ist. Wie man sieht, ist das molare Fluoreszenzvermögen nur bei sehr hohen Verdünnungen von der Konzentration unabhängig und beginnt schon bei Konzentrationen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol/l deutlich abzusinken. Bei höheren Konzentrationen kann diese Auslöschung zum praktisch vollständigen Verschwinden der Fluoreszenz führen. Die Theorie dieser Erscheinung ist noch nicht vollständig geklärt, sie hängt aber jedenfalls mit der Zusammenlagerung der fluoreszenzfähigen Moleküle und ihrer wechselseitigen Störung zusammen, ähnlich wie dies auch für die Verschiebung der Absorptionsbanden der Fall ist (vgl. Abb. 1).

Die Messung der Fluoreszenzintensität kann wie die Absorptionsmessung zur *Konzentrationsbestimmung* oder zur *Charakteri-*

sierung eines Stoffes herangezogen werden, man hat also ebenfalls zwischen *relativen* und *absoluten* Messungen zu unterscheiden. Da es sich ebenfalls um die Bestimmung von Lichtintensitäten handelt, können ganz allgemein die gleichen Methoden benutzt werden wie bei Absorptionsmessungen. Die Wahl der Methode richtet sich wieder im wesentlichen danach, ob das eine oder das andere der genannten Probleme vorliegt.

**Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der Fluoreszenz.** Die (dem BEERSchen Gesetz analoge) einfachste Annahme, daß bei gegebener konstanter Anregung Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration des fluoreszenzfähigen Stoffes besteht, ist nach Abb. 28 nur in äußerst verdünnten Lösungen erlaubt. Die vorkommenden Abweichungen von der Proportionalität können nach ähnlichen Gesichtspunkten eingeteilt werden, wie die Abweichungen vom BEERSchen Gesetz.

Liegen *chemische Gleichgewichte* in der Lösung vor, so muß die Änderung der Konzentration einen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität haben, wenn, was in den meisten Fällen zutrifft, die miteinander im Gleichgewicht stehenden Stoffe nicht dieselbe Fluoreszenz aufweisen. So fluoreszieren viele Farbstoffe, wie z. B. Eosin, nur, wenn sie als Ionen vorliegen, während das undissoziierte Molekül im Sichtbaren überhaupt nicht fluoresziert. In solchen Fällen ist natürlich analog wie bei Konzentrationsbestimmungen durch Absorption (vgl. S. 21) das Dissoziationsgleichgewicht zu berücksichtigen<sup>1</sup>.

Die obengenannte Konzentrationsauslöschung beginnt im allgemeinen in dem Konzentrationsbereich  $10^{-6} < c < 10^{-3}$  die Reproduzierbarkeitsgrenze visueller Methoden von 1% zu überschreiten. Will man daher die größtmögliche Genauigkeit erreichen, so muß man in jedem Fall eine *empirische Eichkurve* aufstellen, welche die Abhängigkeit von Fluoreszenzintensität und Konzentration in jedem einzelnen Fall wiedergibt. In ähnlicher Weise wie die Konzentrationserhöhung wirkt auch der Zusatz von Fremdstoffen in vielen Fällen auslöschend auf die Fluoreszenz, wobei die Anregungsenergie gewöhnlich für eine chemische Reaktion verbraucht wird. Auch dieser dem „Salzeffekt“ bei der Absorption entsprechende Einfluß von Fremdstoffen ist wesentlich größer und deshalb für Konzentrationsbestimmungen wesentlich wichtiger als bei Absorptionsmessungen. Irgendwelche Zusätze und Verunreinigungen können sich deshalb viel störender auswirken. *Aus diesem Grunde ist besonders sorgfältig darauf zu achten, daß die Zusammensetzung der Lösungen bei der Aufstellung*

<sup>1</sup> Vgl. dazu P. W. DANCKWORTT: Lumineszenzanalyse. Leipzig 1940.

der Eichkurve und den später auf diese bezogenen Messungen immer die gleiche ist. Dies bezieht sich auch auf die Konstanzhaltung von Temperatur und  $p_H$  der Lösungen. Ferner kann eine evtl. vorhandene Fluoreszenz der Glasküvetten Fehler hervorrufen. Abgesehen davon sind natürlich alle Bedingungen, die für die Konstanz des Erregerlichtes notwendig sind (Belastung der Hg-Lampe, Konstanz der Stromquelle, geometrische Definition des Strahlenganges usw.), stets einzuhalten und zu kontrollieren.

Da man bei Fluoreszenzmessungen nicht die durch eine Lösung veränderte relative Intensität einer Lichtquelle, sondern die von der Lösung selbst emittierte Lichtintensität bestimmt, bedarf die Messung stets eines Vergleichsstandards, unabhängig davon, ob man mit einem Kolorimeter oder einem Spektralphotometer mißt. Benutzt man als Fluoreszenzstandard eine Lösung des gleichen Stoffes bekannter Konzentration, was stets vorzuziehen ist, so können keine die Meßgenauigkeit beeinträchtigende Unterschiede in der Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes und damit in dem Farbton der Gesichtsfeldhälften auftreten. Dies ist deswegen wichtig, weil es wegen der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes häufig nicht möglich ist, einen so schmalen Spektralbereich herauszublenzen, daß die Messung mit praktisch monochromatischem Licht erfolgt. Sind die Vergleichslösungen nicht haltbar oder schwer herzustellen, so benutzt man feste Glasstandards, die natürlich zunächst auch gegen eine Reihe bekannter Lösungen des zu bestimmenden Stoffes geeicht werden müssen. Das vom Standard ausgesandte Fluoreszenzlicht soll dabei möglichst ähnliche spektrale Zusammensetzung haben wie das von der Lösung ausgesandte Licht<sup>1</sup>.

Für farblose Lösungen ist es prinzipiell gleichgültig, ob man zur Messung Kolorimeter oder Spektralphotometer benutzt, solange der Vergleichsstandard aus demselben Stoff besteht. Wird dagegen das Fluoreszenzlicht durch farbige Lösungen zum Teil reabsorbiert, so hängt die Menge des absorbierten Lichtes und damit auch die spektrale Zusammensetzung des emittierten Lichtes von der Konzentration ab und ist deshalb bei spektralphotometrischen Messungen in den beiden Strahlengängen verschieden, auch wenn man als Standard eine Lösung des gleichen Stoffes verwendet. Die spektralphotometrische Messung wird also auch in diesem Fall im Gegensatz zur kolorimetrischen von der Konzentration des zu messenden Stoffes abhängig. Diese Abhängigkeit macht sich — ebenso wie wenn man einen Standard mit anderem

<sup>1</sup> Ein Satz verschieden fluoreszierender Glasstandards wird z. B. von der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellt.

Fluoreszenzspektrum verwenden würde — in verschiedenem Farbton der beiden Gesichtsfeldhälften bemerkbar und setzt so die Reproduzierbarkeit der Messung herab. *Kolorimetrische Methoden haben deshalb auch bei Fluoreszenzmessungen gegenüber den spektral-photometrischen einen prinzipiellen Vorteil.*

Der *Meßvorgang* ist im übrigen völlig analog wie bei Absorptionsmessungen, nur daß man ultraviolettes Licht einstrahlt und durch Zwischenschaltung von Sperrfiltern dafür sorgt, daß dieses nicht ins Auge gelangen kann<sup>1</sup>. In manchen Fällen ist dies statt mit Sperrfiltern auch einfach dadurch zu erreichen, daß Beleuchtungslampe und Photometer nicht in gleicher Höhe aufgestellt werden, jedoch ist die zusätzliche Verwendung von Sperrfiltern stets anzuraten. Bei Verwendung von Blendenphotometern ist darauf zu achten, daß die ganze Öffnung der Meßblenden, durch deren Verengung ja die eigentliche Messung erfolgt, vom Strahlenbündel ausgefüllt ist. Zu diesem Zweck werden z. B. im PULFRICH-Photometer zwei Vorsatzobjektive hinter den Lösungsküvetten eingeschaltet. Die Prüfung der Ausleuchtung der Meßblenden erfolgt dann mit einer vor dem Okular angebrachten Vorschlaglupe, mittels deren sich die Austrittspupille des Instruments kontrollieren läßt. Es sind auch *spezielle Fluoreszenzphotometer* entwickelt worden<sup>2</sup>, bei denen die Beobachtung senkrecht zum einfallenden Licht erfolgt; die meßbare Lichtschwächung geschieht durch Graukeile bzw. Graulösungen. Ebenso lassen sich auch *Nephelometer* zu Fluoreszenzmessungen verwenden, über deren spezielle Konstruktion im nächsten Abschnitt berichtet wird.

Die *Reproduzierbarkeit* der Messungen hängt im wesentlichen von der Intensität des Fluoreszenzlichtes ab. Sie ist bei sehr kleinen Intensitäten natürlich wesentlich geringer als im Gebiet der normalen Kontrastempfindlichkeit des Auges (vgl. S. 19). Aber selbst bei genügender Intensität dürfte die Reproduzierbarkeit infolge der oben diskutierten sekundären Einflüsse (Fluoreszenzauslöschung!) auch unter sonst optimalen Bedingungen (kolorimetrische Messung) die übliche Grenze von 1% bei visuellen Messungen nur in seltenen Fällen erreichen.

**Fluoreszenzspektroskopie.** Zur Charakterisierung von Stoffen und ebenso zur Charakterisierung des Farbtons der Fluoreszenz

<sup>1</sup> Zur Vermeidung von Fluoreszenz, die hinter der Lösung im Photometer oder im Auge selbst erregt werden und die Messung fälschen könnte. Insbesondere gilt dies auch, wenn man mit sichtbarem Licht anregt, was zuweilen notwendig ist.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. H. MINIBECK: *Biochem. Z.* **293**, 219 (1937); THIEL, A.: ebenda **294**, 221 (1937). Hersteller: F. Reiner & Co., Wien IX; E. Leitz, Wetzlar.

selbst ist die Kenntnis des gesamten Fluoreszenzspektrums (Lage, Höhe und Form der Banden) erwünscht. Rein qualitativ läßt sich die Lage der Banden mit Hilfe eines Spektroskops mit Wellenlängenskala leicht feststellen<sup>1</sup>. Eine quantitative Ausmessung des Spektrums erfordert dagegen einen wesentlich größeren experimentellen Aufwand als etwa die Aufnahme eines quantitativen Absorptionsspektrums. Zunächst ist zu beachten, daß sich die absolute Größe der Energieausstrahlung überhaupt nicht erfassen läßt, weil diese von der Intensität des erregenden Lichtes abhängt, und weil man nicht den Bruchteil des gesamten emittierten

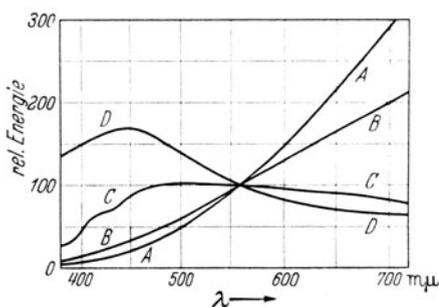


Abb. 29. Relative spektrale Energieverteilung ( $E_{560} = 100$ ) verschiedener Lichtquellen, A: Vakuum-Glühlampe ( $T = 2360^{\circ}\text{K}$ ). B: Gasgefüllte Glühlampe ( $T = 2848^{\circ}\text{K}$ ). C: Sonnenlicht am Mittag. D: Blaues Himmelslicht.

Lage, Form und relative Höhe der Banden richtig wiedergegeben wird, was für die Charakterisierung eines Stoffes völlig ausreicht.

Die Energieverteilung einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum hängt von der Temperatur des Strahlers ab. Sie läßt sich nach den Formeln von WIEN bzw. PLANCK berechnen und ist für verschiedene Temperaturen in Form von Tabellen angegeben<sup>2</sup>. In Abb. 29 ist als Beispiel die relative Energieverteilung zweier Glühlampen<sup>3</sup> bei der Farbtemperatur von 2360 bzw. 2848<sup>0</sup> K sowie die des mittleren Tageslichts, das einer Farbtemperatur von etwa 5200<sup>0</sup> K entspricht, im Bereich zwischen 400 und 700  $m\mu$  wiedergegeben. Der Wert bei 560  $m\mu$  (Maximum der Augenempfindlichkeit; vgl. Abb. 3) ist dabei gleich 100 gesetzt, die Kurven geben also die relative Energieverteilung bezogen auf diese Wellenlänge an. Während das Energiespektrum der

Lichtes kennt, der gerade zur Messung gelangt. Dagegen läßt sich die Intensitätsverteilung über die verschiedenen Wellenlängen innerhalb des Spektrums dadurch ermitteln, daß man die Fluoreszenzintensität mit dem bekannten, durch Messungen mit Thermosäulen oder Bolometern festgelegten Energiespektrum einer geeichten Lampe in den verschiedenen Spektralgebieten vergleicht. Man gewinnt auf diese Weise ein Fluoreszenzspektrum, bei dem die

<sup>1</sup> Vgl. z. B. die von CH. DHÉRE beschriebene Anordnung. Fluorescence en Biochimie. Paris 1937.

<sup>2</sup> Misc. Pap. Bur. of Standards Nr. 56 (1925).

<sup>3</sup> Auf Farbtemperatur geeichte Glühlampen liefert Osram, Berlin.

Glühlampen von Violett nach Rot ansteigt, ist es für mittleres Tageslicht im ganzen sichtbaren Bereich angenähert gleich, so daß dieses ein sehr bequemes, wenn allerdings auch recht schwanken- des Bezugssystem bildet.

Die Messung erfolgt nun in der Weise, daß man mit Hilfe eines Spektralphotometers die Fluoreszenzintensität bei einer bestimmten Wellenlänge, die man durch Filter oder durch Zerlegung mit einem Prisma ausblendet, mit der Intensität des Bezugsspektrums vergleicht. Der gefundene Bruchteil, multipliziert mit der aus der Kurve Abb. 29 entnommenen Verhältniszahl für diese Wellenlänge ergibt die relative Fluoreszenzintensität. Durch Messung in den verschiedenen Spektralgebieten erhält man die gesamte Fluoreszenzkurve. Die geringe Intensität des Fluoreszenzlichtes wird in den meisten Fällen die Verwendung relativ breiter Filter verlangen; nur bei Benützung einer lichtstarken Optik wird es möglich sein, bei visuellen Messungen mit durch einen Monochromator zerlegtem Licht zu arbeiten<sup>1</sup>. Für Stoffe mit schmalen Fluoreszenzbanden, die häufig noch eine Feinstruktur besitzen, ergibt die Untersuchung mit Lichtfiltern natürlich nur einen angenäherten Verlauf der Fluoreszenzkurve, wie dies ja auch bei Absorptionsmessungen der Fall ist (vgl. Abb. 14). Zur Charakterisierung der Farbtönung der Fluoreszenz reichen jedoch derartige Messungen meistens aus. Es bestätigt sich also hier in verstärktem Maße die schon S. 37 hervorgehobene Feststellung, daß Spektralphotometer für die Aufnahme ganzer Spektren nicht besonders geeignet sind und höchstens zur vorläufigen Orientierung herangezogen werden sollten. Wie später gezeigt wird (vgl. S. 137), ist auch hier die *spektrographische* Methode bei weitem vorzuziehen.

### 5. Trübungsmessungen (Nephelometrie).

Die auf der Messung des TYNDALL-Lichtes beruhende Nephelometrie hat mit der Fluorometrie insofern Ähnlichkeit, als es sich ebenfalls um die Messung *emittierten*, von den suspendierten Teilchen einer kolloiden Lösung gestreuten Lichtes handelt, so daß auch die Meßmethoden in vieler Hinsicht durchaus analog sind. Unterschiede bestehen darin, daß die Messung des Streulichtes nicht im durchfallenden Licht erfolgen kann, sondern daß stets in einem (gewöhnlich rechten) Winkel zur Primärstrahlung beobachtet wird, ferner darin, daß nephelometrische Messungen aus-

---

<sup>1</sup> Ein Fluoreszenz-Spektralphotometer hoher Lichtstärke liefert F. Schmidt & Haensch, Berlin; vgl. auch F. v. HAUER u. J. v. KOWALSKI: Physik. Z. 15, 322 (1914).

schließlich zu Konzentrationsbestimmungen verwendet werden<sup>1</sup>, da die Abhängigkeit der Streuintensität von der Wellenlänge des Lichtes keine spezifische Eigenschaft der streuenden Substanz ist und deshalb kein besonderes Interesse bietet. Die Messung einer Trübung erfolgt durch Vergleich der Intensität des gestreuten Lichtes mit der Intensität des Lichtes, das von einer Standardlösung des gleichen Stoffes oder von einem festen Trübungsstandard ausgesandt wird. Da Trübungsreaktionen besonders empfindlich sind, gewinnt die Nephelometrie als Analysenmethode bei der Bestimmung kleinster Substanzmengen eine steigende Bedeutung, insbesondere in der Kolloid- und Fermentforschung<sup>2</sup>.

**Meßprinzip und allgemeine Vorschriften.** Nach der von RAYLEIGH entwickelten Theorie der Tyndallstreuung ist die von der Volumeneinheit der streuenden Lösung ausgesandte Lichtintensität

$$J = \text{prop} \frac{N \cdot V^2}{r^2 \cdot \lambda^4} \cdot J_0. \quad (28)$$

$N$  ist die Zahl der Kolloidteilchen in der Volumeneinheit,  $V$  das Volumen des einzelnen Teilchens,  $J_0$  die eingestrahlte Lichtintensität,  $r$  die Entfernung von dem beleuchteten Volumenelement und  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Der Proportionalitätsfaktor enthält eine Funktion des Winkels zwischen Primärstrahl und Beobachtungsrichtung des gestreuten Lichtes. Der Faktor  $\lambda^{-4}$  erklärt die bekannte Tatsache, daß bei Bestrahlung mit weißem Licht das Streulicht bläulich erscheint, weil vorwiegend die kurzwelligen Komponenten des Lichtes gestreut werden. Die Proportionalität mit dem Quadrat des Eigenvolumens, d. h. mit der 6. Potenz des Durchmessers der kolloiden Teilchen zeigt, wie stark die Streuung von der Größe der Teilchen abhängt. Die Formel gilt allerdings nur, solange die Teilchen eine gewisse Größe nicht überschreiten ( $d < 30 \mu$ ), für größere Teilchen gelten empirische Formeln.

Die für Konzentrationsbestimmungen wesentliche Aussage der Gleichung (28) liegt darin, daß die Streuintensität bei konstanten äußeren Bedingungen der Teilchenzahl  $N$  und damit der Konzentration proportional ist. *Dabei ist vorausgesetzt, daß die Teilchengröße, d. h. die Dispersität der kolloiden Lösungen des gleichen Stoffes immer dieselbe ist.* Diese Bedingung läßt sich praktisch in

<sup>1</sup> Da die Streuintensität auch von der Größe der Teilchen abhängt, können nephelometrische Messungen auch zur Bestimmung des Dispersitätsgrades von Kolloiden Verwendung finden.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. den Abschnitt „Nephelometrie“ in Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940.

vielen Fällen erfüllen, was man leicht dadurch kontrollieren kann, daß bei einer Trübungsreaktion (z. B. Fällung) eine bestimmte Konzentration der trübenden Substanz bei mehrmaliger Wiederholung stets die gleiche Streuintensität liefern muß. Jede Reaktion ist deshalb auf diese Art zu prüfen, bevor sie für nephelometrische Konzentrationsbestimmungen Verwendung findet.

Die Messung könnte nun prinzipiell in der Weise erfolgen, daß man einmal für eine Lösung bekannter Konzentration, dann für die unbekannte Lösung unter sonst gleichen Bedingungen das Verhältnis  $J/J_0$  photometrisch bestimmt. Eine Schwierigkeit dieses Verfahrens liegt darin, daß in beiden Fällen die Intensität  $J_0$  nicht dieselbe ist, weil das die Tyndallstreuung an der beobachteten Stelle erregende Primärlicht je nach der Konzentration der Lösung infolge der schon vorher erfolgten Streuung (also einer scheinbaren Absorption) bereits verschieden stark geschwächt ist. Ebenso kann auch das von dem beobachteten Volumen ausgehende Streulicht selbst sekundär gestreut werden, woraus sich ergibt, daß die gemessene Streuintensität auch noch von den Dimensionen des Untersuchungsgefäßes und des Tyndallkegels abhängt. Man kann diese Einflüsse dadurch ausschalten, daß man

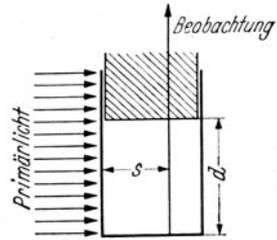


Abb. 30. Schematische Darstellung zur Nephelometergleichung.

die Beobachtungen in verschiedenen Entfernungen  $s$  von der Eintrittsstelle des Primärlichtes in die Lösung graphisch darstellt und auf die Entfernung Null extrapoliert. Die Beziehungen zwischen Streuintensität und (scheinbarer) Extinktion  $E$  und damit durchstrahlter Schichtdicke und Konzentration sind ferner für verschiedene Winkel zwischen Primärstrahl und Beobachtungsrichtung theoretisch abgeleitet und mit den experimentellen Erfahrungen verglichen worden<sup>1</sup>. Dabei ergibt sich, daß für genügend kleine Werte von  $E$  und  $s$  die Streuintensität proportional mit  $E$ , d. h. mit Konzentration und Schichtdicke zunimmt (vgl. Abb. 30, wo dies für Querbeobachtung schematisch dargestellt ist). Bei größeren Werten von  $E$  und gleichbleibendem  $s$  wird die Zunahme geringer und die Streuintensität  $J$  nimmt nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Innerhalb des linearen Bereichs der Abhängigkeit von  $J$  und  $E$  gilt daher für die Streuintensität zweier Lösungen verschiedener Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen  $J_1 = \text{prop. } \epsilon c_1 d_1$  und  $J_2 = \text{prop. } \epsilon c_2 d_2$ . Macht man beide Inten-

Vgl. H. SAUER: Z. techn. Physik 12, 148 (1931).

sitäten gleich, so gilt analog wie bei der Kolorimetergleichung (21)

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{d_1}{d_2}. \quad (29)$$

Daraus folgt, daß sich Konzentrationen unter den genannten Bedingungen nephelometrisch genau so bestimmen lassen wie kolorimetrisch. In welchem Konzentrations- und Schichtdickenbereich die Proportionalität zwischen  $J$  und  $E$  gilt, ist in jedem Fall empirisch festzulegen, genau so wie im Fall der Kolorimetrie der Geltungsbereich des BEERSchen Gesetzes; ist sie nicht mehr erfüllt, so ist in analoger Weise eine empirische Eichkurve aufzustellen, indem man  $c$  gegen  $1/d$  für verschiedene bekannte Konzentrationen aufträgt (vgl. S. 23).

Allgemein ist bei nephelometrischen Messungen eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, die mit der besonderen Empfindlichkeit der Methode zusammenhängen. Voraussetzung für einwandfreie Messungen ist ein besonders hohes Maß an Sauberkeit, da jede noch so kleine unbeabsichtigte Trübung der Lösungen beträchtliche Fehler hervorrufen kann. Dies gilt z. B. für Filterfasern, weswegen es nicht nützlich ist, die Lösungen vor der Fällungsreaktion zu filtrieren. Die verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel müssen selbst „optisch leer“ sein, was man daran erkennt, daß beim Einfüllen des Lösungsmittels in die Küvetten das Gesichtsfeld vollkommen dunkel bleiben muß. Auch anscheinend völlig klare Flüssigkeiten geben manchmal einen unerwartet hellen Tyndallkegel.

**Verschiedene Meßgeräte.** Nach den bisher angestellten Überlegungen läßt sich prinzipiell jedes Kolorimeter für nephelometrische Messungen verwenden. Zu diesem Zweck beleuchtet man die beiden Flüssigkeitsbecher seitlich mit parallelem Licht und begrenzt die Höhe der durchstrahlten Schicht z. B. durch Metallhülsen, die über die Küvetten greifen und an Stelle der Tauchstäbe mittels Trommel mit Noniusablesung meßbar verschoben werden können. Die Konzentrationen der beiden zu vergleichenden Lösungen verhalten sich dann bei gleicher Helligkeit umgekehrt wie die bestrahlten Schichthöhen. Zusatzgeräte zu den käuflichen DUBOSCQ-Kolorimetern für nephelometrische Messungen werden von einzelnen Firmen geliefert<sup>1</sup>; sie enthalten im wesentlichen eine geeignete Beleuchtungseinrichtung für Einstrahlung von parallelem Licht.

Ein speziell für nephelometrische Messungen konstruiertes

<sup>1</sup> Z. B. F. Hellige, Freiburg/Br.

Kolorimeter wurde von KLEINMANN<sup>1</sup> entwickelt; einen schematischen Schnitt zeigt die Abb. 31. Das von der Lampe kommende, praktisch parallele Strahlenbündel wird durch zwei Blendenplatten begrenzt, von denen die untere meßbar verschoben werden kann. Auf diese Weise läßt sich die Höhe des Tyndallkegels in der hinter der Blende stehenden Küvette zwischen 0 und 45 mm einstellen. Die Ablesegenauigkeit beträgt 0,1 mm. Das nach oben abgebeugte Licht tritt ohne Störung durch einen Flüssigkeitsmeniskus in einen konischen Glasstöpsel ein und wird über das total-

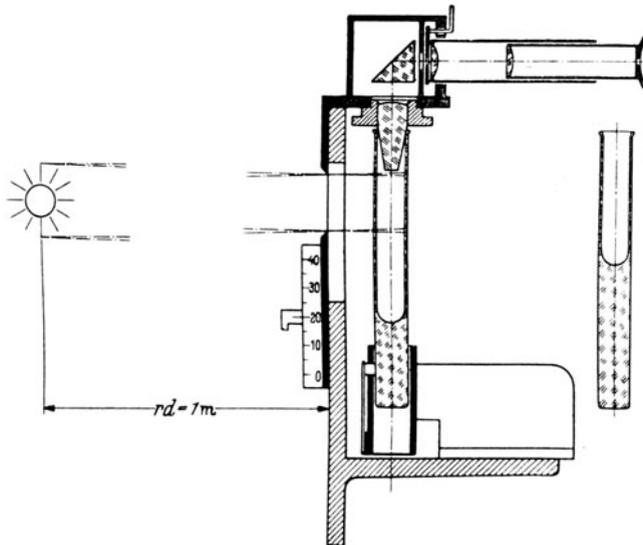


Abb. 31. Nephelometer nach KLEINMANN.

reflektierende Prisma dem Okular zugeleitet. Zur Messung gelangt nur Licht aus dem axialen, gleichmäßig beleuchteten inneren Teil der Küvette. Im Okularprisma erfolgt die Vereinigung mit dem zweiten aus der Standardlösung kommenden Lichtbündel in einem Gesichtsfeld mit scharfer Trennungslinie. Das Instrument wird auch mit kleineren Flüssigkeitsbechern für Mikrountersuchungen ausgerüstet<sup>2</sup>. Als Lichtquelle dient eine besondere 1 m lange Beleuchtungseinrichtung in Form eines Rohres, das an einer Seite die Opallampe trägt und durch eine Anzahl eingebauter Kreisblenden genügende Parallelität des Lichtes gewährleistet. Die Messung erfolgt in durchaus analoger Weise wie bei kolorimetrischen

<sup>1</sup> KLEINMANN, H.: Kolloid-Z. **27**, 236 (1920); Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

<sup>2</sup> KLEINMANN, H.: Biochem. Z. **234**, 25 (1931).

Untersuchungen. Man füllt zunächst beide Küvetten mit der gleichen trüben Lösung und stellt bei gleicher Schichthöhe der beiden Fenster durch Justierung der Lampe auf Helligkeitsgleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften ein. Die Symmetrie der Beleuchtung ergibt sich daraus, daß auch beim Vertauschen der beiden Küvetten die Helligkeitsgleichheit erhalten bleibt. Dann wird die eine Lösung durch eine andere unbekannte ersetzt, deren Konzentration sich bei erneuter Einstellung auf Helligkeitsgleichheit mittels einer der verschiebbaren Blenden aus dem Schichthöhenverhältnis bzw. der Eichkurve ergibt. Die Reproduzierbarkeit der Einstellung beträgt 0,1 bis 0,2 mm. Damit die Empfindlichkeit visueller Methoden voll ausgenutzt wird, soll man nicht unter Schichthöhen von 10 mm heruntergehen. Das meßbare Konzentrationsverhältnis der beiden Lösungen liegt dann zwischen 1 und 4.

In neuerer Zeit wird häufig an Stelle einer gleichstofflichen und gleichbehandelten Standardlösung die *Verwendung fester unveränderlicher Trübungsstandards* empfohlen. Das entspricht völlig dem Übergang von der Vergleichslösung zur Graulösung bzw. Meßblende bei der Absorption, m. a. W. dem Übergang vom kolorimetrischen zum spektralphotometrischen Meßprinzip. Infolge der verschiedenartigen Streuung an Lösung und Vergleichsstandard ergibt sich ebenso wie bei der Absorption eine verschiedene Zusammensetzung des Lichtes, was sich häufig in einer verschiedenen Farbtonung der Gesichtsfeldhälften bemerkbar macht, die dann die Vorschaltung von Farbfiltern erfordert. Dadurch wird die Messung analog wie bei der Spektralphotometrie von der Konstanz der Primärbeleuchtung abhängig. Man kann diese Fehlerquelle zum Teil dadurch vermeiden, daß man auch den Farbton des vom Trübungsstandard ausgesandten Lichtes variierbar macht. KLEINMANN erreicht dies in dem von ihm angegebenen festen Trübungsstandard dadurch, daß er hinter das als Reflektor dienende, mattierte Deckglas  $s$  ein Farbpulver  $p$  preßt, dessen Zusammensetzung so gewählt wird, daß das Streulicht denselben Farbton zeigt wie das Streulicht der zu untersuchenden Lösung.  $s$  empfängt das Primärlicht von den ebenfalls mattierten Wänden des Röhrchens  $a$ , deren Mattierung durch Ausgießen mit einer Suspension von Talk in ätherischer Kollodiumlösung abstufbar gemacht werden kann (vgl. Abb. 32). Wie aber KLEINMANN selbst betont, ist *der Vergleich der Versuchslösung gegen eine gleichzeitig hergestellte gleichartige Standardlösung stets vorzuziehen, da man wesentlich sicherere Ergebnisse erhält*. Dies ist auch darauf zurückzuführen, daß zufällige Bedingungen, wie z. B. die Reinheit der

Reagenzien, die nicht immer völlig konstant gehalten werden können, gerade die empfindlichen Trübungsreaktionen stark beeinflussen können<sup>1</sup>, so daß sie nur bei gleichzeitiger Herstellung von Versuchs- und Vergleichslösung unter gleichen Bedingungen herausfallen. Man wird daher feste Trübungsstandards nur dann verwenden, wenn die Beschaffung der Vergleichslösung schwierig ist oder wenn man auf die Erreichung der höchstmöglichen Genauigkeit der Messung verzichten kann. Die Verhältnisse liegen also durchaus analog wie bei der Auswahl kolorimetrischer bzw. spektralphotometrischer Methoden für die Konzentrationsbestimmung (vgl. S. 35).

Unter Benutzung eines festen Trübungsstandards lassen sich natürlich auch *Spektralphotometer* für nephelometrische Messungen verwenden. Als Beispiel seien die aus dem PULFRICH-Photometer bzw. Leifo-Photometer entwickelten Trübungsmesser genannt. Der Trübungsmessersatz zum PULFRICH-Photometer ist in Abb. 33 schematisch wiedergegeben. Die Beobachtung erfolgt unter  $45^{\circ}$  zum Primärstrahl, als Vergleichsstandard dienen vier abgestufte, mittels Drehscheibe austauschbare Milch- und Mattglasscheiben. Vorsatzobjektive sorgen auch hier für volle Ausleuchtung der Meßblenden. Die zu messenden Sole werden je nach der Stärke der Trübung in Bechergläsern verschiedener Weite oder in Planküvetten untersucht. Für kleine Flüssigkeitsmengen verwendet man Reagenzgläser und ersetzt das parallel einfallende Primärlicht durch Vorschalten einer weiteren Linse durch ein schmales keilförmiges Strahlenbündel. Die Gefäße stehen in einer Wasserkammer mit einem Temperierboden, die einerseits zur Konstanthaltung der Temperatur, andererseits zur Verhinderung störender Reflexe dient. Ein ähnliches Zusatzgerät existiert auch für Trübungsmessungen an Gasen.

Völlig auf einen Vergleichstrübungsstandard verzichtet das *Leifo-Nephelometer* (vgl. Abb. 34). Als Vergleich dient hier direkt

<sup>1</sup> Dies bezieht sich vor allem auf die Teilchengröße des entstehenden Kolloids.

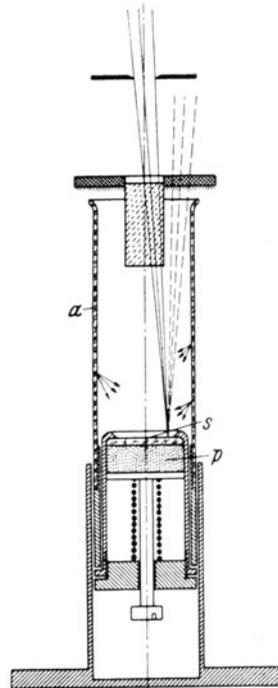


Abb. 32. Trübungsstandard nach KLEINMANN.

das im Eintrittsstutzen abgezweigte Primärlicht, das wie üblich durch zwei Polarisationsprismen meßbar geschwächt werden kann. An Stelle des totalreflektierenden Prismas hinter dem Eintrittsstutzen (vgl. Abb. 23) tritt die Streuküvette, an Stelle des Tauchbechers für Absorptionsmessungen ein Lichtschutzrohr mit einer Anzahl von Blenden. Die starke Abhängigkeit der Lichtstreuung von der Wellenlänge [siehe Gleichung (28)] bedingt in diesem Fall natürlich einen merklich verschiedenen Farbton der beiden Gesichtsfeldhälften, da das Vergleichsstrahlenbündel die Zusammensetzung des Primärlichtes besitzt, während das Streulicht an den kurzwelligen Komponenten des Lichtes angereichert ist. Hier ist

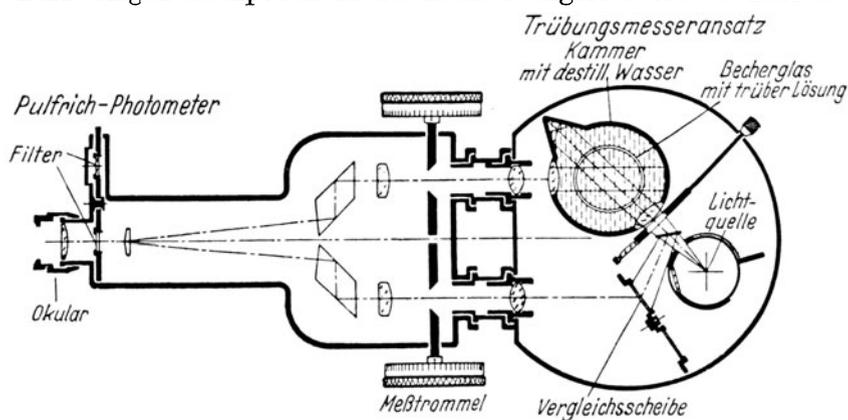


Abb. 33. Trübungsmesseransatz zum PULFRICH-Photometer.

also die Vorschaltung von Filtern unerlässlich, und die Meßergebnisse müssen eine beträchtliche Abhängigkeit von der Lichtzusammensetzung zeigen.

Eine völlig analoge Meßanordnung liegt in dem schon von MECKLENBURG und VALENTINER<sup>1</sup> entwickelten *Tyndallmeter* vor, mit dem Unterschied, daß hier außerdem das Untersuchungsgefäß in zwei Richtungen meßbar verschoben werden kann, so daß der Tyndallkegel in verschiedenen Entfernungen von der Eintrittsstelle des Lichtes in die Lösung untersucht und so die scheinbare Absorption des Lichtes durch Extrapolation der Messungen auf die Entfernung Null eliminiert werden kann (vgl. S. 61).

Spektralphotometrische Messungen unter Benutzung fester Trübungsstandards ergeben natürlich nur relative Streuintensitäten, bezogen auf den jeweiligen Standard. Messungen an ver-

<sup>1</sup> MECKLENBURG, W., u. S. VALENTINER: Z. Instrumentenkunde **34**, 209 (1914); Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

schiedenen Apparaten sind wegen der Verschiedenheit der Trübungsstandards natürlich nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Es sind deshalb neuerdings auch *Trübungsstandards in einem absoluten physikalischen Maß* geeicht worden<sup>1</sup>. Dabei dient zur Kennzeichnung der Trübung das Intensitätsverhältnis von Streulicht und Primärlicht in der Weise, daß man die von einer 1 cm tiefen Schicht in die Beobachtungsrichtung ausgesandte Lichtmenge mit der rechnerisch zugänglichen Lichtmenge vergleicht, die in diese Richtung ausgestrahlt werden müßte, wenn die gesamte Primärstrahlung gleichmäßig nach allen Seiten gestreut wird. Dieses Intensitätsverhältnis läßt sich für den als Absolutstandard dienenden trüben Glaskörper<sup>2</sup> nach verschiedenen Methoden bestimmen<sup>1</sup>. Ersetzt man nun die trübe Lösung durch den absolut geeichten Glaskörper und wiederholt die Messung gegen denselben beliebigen Vergleichsstandard, so ist die Trübung

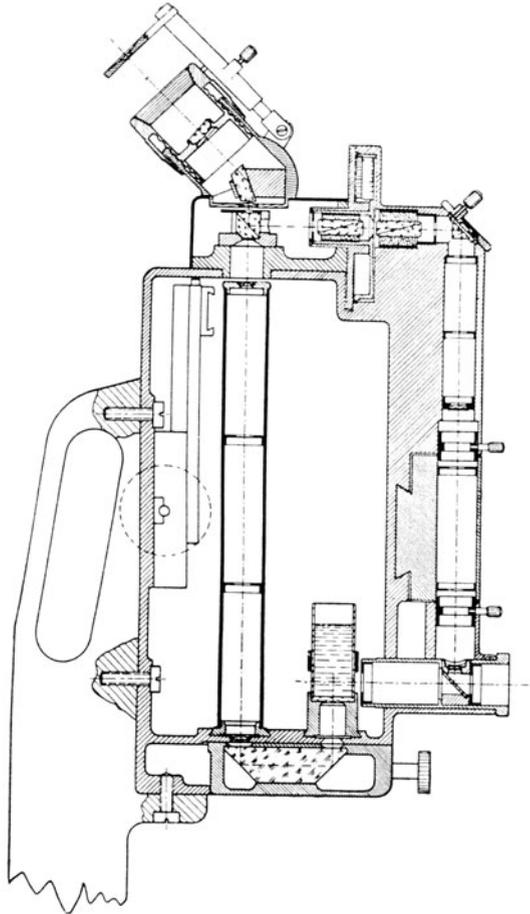


Abb. 34. Schnitt durch das Leifo-Nephelometer.

des Sols im absoluten Maß gleich dem Quotienten beider Meßwerte, multipliziert mit dem aus der Eichung bekannten Trübungswert des Absolutstandards. Ist die wirksame Schichttiefe  $d$  der Lösung nicht gleich der des Glaskörpers, so ist das Ergebnis auch noch mit  $d$  zu multiplizieren. Dieses Verfahren setzt natürlich die

<sup>1</sup> SAUER, H.: l. c.

<sup>2</sup> Solche absolut geeichte Standards werden von den Firmen mitgeliefert.

oben erwähnte Proportionalität zwischen Streuintensität und (scheinbarer) Extinktion der Lösung voraus (vgl. S. 61), gilt also nur innerhalb des Geltungsbereichs der Gleichung (29). Auch die so bestimmten Absolutwerte der Trübung hängen natürlich von der Lichtzusammensetzung ab und werden deshalb für monochromatisches Licht oder einen engen, durch Filter ausgeblendeten Spektralbereich bestimmt.

### III. Lichtelektrische Methoden.

Die Empfindlichkeit visueller Messungen ist nach S. 18 durch den *relativen* Intensitätsunterschied  $dJ/J$  begrenzt, auf den das Auge gerade noch reagiert. Er beträgt im günstigsten Spektralbereich des Grün etwa 1% und sinkt nach beiden Seiten des Spektrums beträchtlich ab. Dadurch läßt sich auch der relative Fehler der Extinktionsmessung nicht wesentlich unter etwa 0,5% herabdrücken, was also die maximale, mit visuellen Methoden erreichbare Genauigkeit darstellt. Abgesehen von dieser begrenzten Genauigkeit spielen jedoch bei subjektiven Messungen noch andere nicht immer erfaßbare Einflüsse eine Rolle, unter denen vor allem die Ermüdung des Auges bei längeren Meßreihen und die verschiedene Farbtüchtigkeit einzelner Beobachter hervorgehoben sei. Sie können u. U. die Reproduzierbarkeit der Messung stark beeinträchtigen, ohne daß dies immer kontrolliert werden kann. Außerdem sind visuelle Messungen auf einen relativ engen Spektralbereich beschränkt, und es ist gelegentlich von Interesse, die Messungen auch auf das UV ausdehnen zu können.

Aus diesen Gründen ist immer wieder versucht worden, das Auge durch objektive Meßverfahren zu ersetzen. *Der Zweck objektiver Methoden besteht also in erster Linie darin, eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit der Messung zu erreichen.* Da die visuellen Apparate heute auf Grund langjähriger Erfahrungen eine kaum noch zu übertreffende, konstruktive Vollendung erreicht haben, sowohl bezüglich der Einfachheit der Handhabung wie der Ausnützung sämtlicher durch die Eigenschaften des Auges gegebenen Möglichkeiten, ist ihr Ersatz durch objektive Meßanordnungen nur dann sinnvoll, wenn sich mit diesen mehr erreichen läßt. Zahlreiche der in neuerer Zeit entwickelten lichtelektrischen Geräte werden aber dieser Forderung keineswegs gerecht, sondern es wird lediglich das Auge durch ein objektives Meßverfahren ersetzt, ohne daß die Reproduzierbarkeit der Messung oder der spektrale Meßbereich eine nennenswerte Vergrößerung erfahren hätte. Die viel-

fach angegebene „hohe Genauigkeit“ solcher Apparate beruht sehr häufig auf der mangelnden Berücksichtigung einer Reihe von Fehlerquellen, die mit der Einführung der objektiven Meßelemente zwangsläufig wirksam werden und die angeblich erreichte Empfindlichkeit der Messung gewöhnlich illusorisch machen.

Als Ersatz des Auges können *Thermoelemente* oder *lichtelektrische Zellen* dienen. Erstere haben sich wegen der störenden Temperaturabhängigkeit in der Praxis nur in beschränktem Umfang durchsetzen können, so daß in den gebräuchlichen Anordnungen fast ausschließlich Photozellen zur Anwendung kommen; dagegen stellen sie im Ultrarot bei Wellenlängen über  $1,2 \mu$  das einzig brauchbare Hilfsmittel dar. Der Vorteil der lichtelektrischen Zelle gegenüber dem Auge besteht darin, daß sie nicht auf relative Intensitätsunterschiede  $dJ/J$ , sondern auf *absolute Intensitätsänderungen*  $dJ$  reagiert, so daß ihre Empfindlichkeit durch Erhöhung der Lichtintensität fast beliebig gesteigert werden kann. Daraus geht bereits hervor, daß für genügend kleine Lichtintensitäten dieser Betrag  $dJ$  unter Umständen einen so beträchtlichen Bruchteil der Gesamtintensität ausmacht, daß die Empfindlichkeit der Zelle unter die des Auges herabsinkt. *Tatsächlich trifft die sehr verbreitete Ansicht, daß die Photozelle dem Auge an Empfindlichkeit stets überlegen sei, für kleine Intensitäten nicht zu, was stets zu beachten ist, wenn nur sehr geringe Intensitäten zur Verfügung stehen, wie dies etwa bei Fluoreszenzmessungen der Fall ist.*

### 1. Photozellen und ihre für photometrische Messungen wichtigen Eigenschaften.

Die Reproduzierbarkeitsgrenze objektiver Messungen ist durch eine ganze Reihe charakteristischer Eigenschaften der lichtelektrischen Zellen bedingt, deren Kenntnis sowohl für die Beurteilung der Verwendbarkeit verschiedener Zelltypen wie für die Einhaltung meßtechnisch einwandfreier Bedingungen bei der Konstruktion und Handhabung solcher Anordnungen unerläßlich ist. Diese Eigenschaften sollen daher im folgenden kurz behandelt werden, und zwar jeweils für die beiden am häufigsten verwendeten Zelltypen, die *Alkalimetallzellen*<sup>1</sup> und die *Photoelemente*<sup>2</sup> (Halbleiterzellen).

**Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom.** Da die Photozelle im Gegensatz zum Auge nicht nur die Gleichheit zweier

<sup>1</sup> Hersteller: z. B. Infram, Leipzig; AEG., Berlin; Siemens-Halske, Berlin.

<sup>2</sup> Hersteller: z. B. Süddeutsche Apparate-Fabrik, Nürnberg; B. Lange, Berlin.

Helligkeiten, sondern auch das Verhältnis verschiedener Helligkeiten anzugeben vermag, ist man bei objektiven photometrischen Messungen nicht mehr darauf angewiesen, auf Helligkeitsgleichheit zweier Felder einzustellen, sondern kann die Intensität eines Lichtbündels vor und nach dem Durchgang durch ein absorbierendes

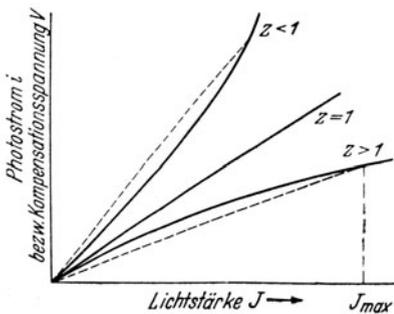


Abb. 35. Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom bei Alkalimetallzellen.

Medium getrennt messen. Es wird der von der Zelle gelieferte Photostrom mit Hilfe eines geeigneten Galvanometers bzw. Elektrometers gemessen. Zeigt die Lichtquelle während der beiden Messungen keine Schwankungen, und ist der Photostrom der jeweiligen auf die Zelle fallenden Lichtintensität proportional, so ergibt sich die Extinktion des absorbierenden Stoffes direkt aus dem Verhältnis der beiden Ausschläge des Meßinstruments. Für dieses Meßverfahren ist

also die strenge Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom unerläßliche Voraussetzung. Diese Voraussetzung ist jedoch für die bisher zur Verfügung stehenden Zellen aller Art keineswegs immer erfüllt, vor allem dann nicht, wenn die Messungen eine größere Reproduzierbarkeit als 1% erreichen sollen.

Tabelle 3.  
Zellkonstanten in Abhängigkeit von Vorspannung und Wellenlänge des auffallenden Lichts.

$\lambda$ m $\mu$	436	405	366	313
60 Volt	1,028			
110 „	1,035	1,056	1,093	
130 „	1,039	1,069	1,121	
150 „	1,068	1,087	1,138	
170 „	1,167	1,144	1,207	
180 „				1,482

Für gasgefüllte Alkalimetallzellen hat sich die angenäherte empirische Beziehung ergeben<sup>1</sup>:

$$i^z = C \cdot J + \text{konst.}, \quad (30)$$

worin  $i$  die Stromstärke,  $J$  die Lichtintensität und  $C$  und  $z$  Konstanten bedeuten (vgl. Abb. 35). Die sog. Zellkonstante  $z$  ist nur in einzelnen Fällen gleich 1, weicht

aber häufig beträchtlich (bis zu 30%!) von 1 ab und variiert für eine gegebene Zelle außerdem mit Belastung und Wellenlänge des auffallenden Lichtes, ja, kann sogar unter verschiedenen Betriebsbedingungen der Zelle sowohl größere wie kleinere Beträge als 1 annehmen. In Tabelle 3 sind einige Beispiele für die Abhängig-

<sup>1</sup> Vgl. G. KORTÜM: Physik. Z. **32**, 417 (1931); JANSSEN, H.: Z. Astrophysik **7**, 249 (1933); **8**, 85 (1934).

keit der Zellkonstanten  $z$  von Wellenlänge und Vorspannung für eine gasgefüllte Kaliumzelle wiedergegeben.

Die  $z$ -Werte sind außerdem bei wiederholten Messungen nicht in dem Maße reproduzierbar, daß man für bestimmte Belastungen und Wellenlängen Eichkurven aufstellen könnte.

Abweichungen dieser Art sind nicht auf gasgefüllte Alkalizellen beschränkt, sondern finden sich auch bei *Vakuumszellen* verschiedener Herkunft wieder, wie mehrfach bestätigt worden ist<sup>1</sup>. *Auch hier führten die Messungen zu dem Schluß, daß für Präzisionsmessungen mit einer Reproduzierbarkeit von 0,1% und darunter keine der zahlreichen untersuchten Zellen den Anforderungen genügt.* Die auch in der neusten Literatur immer wieder auftauchende, zum Teil auf Vakuumszellen, zum Teil überhaupt nicht beschränkte Behauptung, daß die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom „mit jeder wünschenswerten Genauigkeit“ erfüllt sei, mag daher für die Verwendung der Zellen für Tonfilm- und Fernsehzwecke zutreffen, entspricht jedoch für *photometrische Zwecke* den Tatsachen nicht.

Bei *Photoelementen* liegen die Verhältnisse noch komplizierter, da hier der Photostrom hauptsächlich vom inneren Widerstand der Zelle selbst, und dieser wiederum von Beleuchtungsstärke und äußerem Widerstand des Stromkreises abhängt. Angenähert gilt die Beziehung

$$i = \frac{i_0 \cdot J}{1 + \frac{r_a + r_E + r_H}{r_i}} \quad (31)$$

Dabei bedeuten:  $i$  den gemessenen äußeren,  $i_0$  den primären durch die Lichtquanten ausgelösten Photostrom,  $J$  die Lichtintensität,  $r_a$  den äußeren Widerstand des Stromkreises,  $r_i$  den inneren Widerstand der Zelle,  $r_E$  den Widerstand der lichtdurchlässigen Vorderelektrode und  $r_H$  den Widerstand des Halbleiters. Man sieht, daß selbst bei äußerem Kurzschluß ( $r_a = 0$ ) *keine strenge Proportionalität* zwischen Photostrom  $i$  und Lichtintensität  $J$  zu erwarten ist, da  $r_E + r_H$  von der Größenordnung einiger Ohm und  $r_i$  nicht unendlich groß ist. Je größer der äußere Widerstand des Stromkreises ist, um so mehr müssen die Abweichungen von der Proportionalität anwachsen; ebenso aber auch mit zunehmender Lichtstärke, da  $r_i$  mit größer werdendem  $J$  sinkt und hierdurch der Quotient der Widerstände größer wird. Die Verhältnisse werden durch die Abb. 36 dargestellt, in welcher der Photo-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. J. S. PRESTON u. L. H. Mc DERMOTT: Proc. phys. Soc. **46**, 256 (1934).

strom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke in Lux für verschiedene äußere Widerstände aufgezeichnet ist. Man muß daher bei kleinen Lichtstärken und niedrigem äußeren Widerstand arbeiten, damit die Abhängigkeit noch *angenähert* linear ist. Praktisch soll bis zu Beleuchtungsstärken von etwa 1000 Lux die Proportionalität noch vorhanden sein. Wie jedoch die von LANGE<sup>1</sup> ausgeführten Messungen zeigen, besitzen die Abweichungen selbst bei wesentlich geringeren Beleuchtungsstärken und bei dem geringen

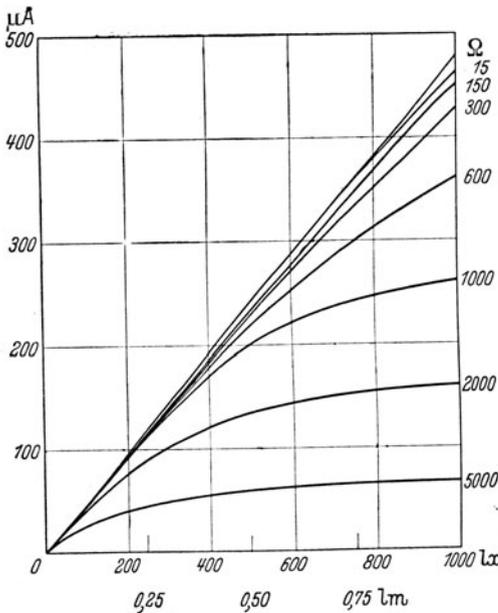


Abb. 36. Photostrom von Photoelementen in Abhängigkeit von Beleuchtungsstärke und äußerem Widerstand (Se-Element).

Intensitätsverhältnis von 1:2 oder 1:4 noch Beträge zwischen 0,1 und 3%, so daß von einer strengen Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom nicht einmal innerhalb einer Reproduzierbarkeit von 1% mit Sicherheit die Rede sein kann.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, können alle Methoden, die auf eine direkte oder indirekte Messung des erzeugten Photostromes hinauslaufen und deshalb die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom voraussetzen, nicht einmal die Reproduzierbarkeit visueller Methoden von 1% gewährleisten, wodurch der wesentliche Vorteil der ob-

jektiven Messung bereits verlorengeht. In jedem Fall ist es notwendig, die genannte Proportionalität vorher unter den vorliegenden Meßbedingungen für jede verwendete Zelle zu prüfen, bevor man Angaben über die erreichte Reproduzierbarkeit macht.

**Oberflächenempfindlichkeit.** Wie zahlreiche Beobachtungen gezeigt haben, hängt sowohl bei Alkalimetallzellen wie bei Photoelementen der bei gegebener Beleuchtungsstärke gelieferte Photostrom noch von der *Lichtdichte* ab<sup>2</sup>. Diese dem STILES-CRAWFORD-Effekt vergleichbare, wechselnde Oberflächenempfindlichkeit der

<sup>1</sup> LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung I, 74 (1940).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. H. E. IVES u. E. F. KINGSBURY: J. opt. Soc. Amerika **21**, 541 (1931); BERGMANN, L., u. R. PELZ: Z. techn. Physik **18**, 177 (1937).

Zellen bewirkt, daß die gleiche Lichtintensität, einmal auf eine kleine Zone der Zellkathode fokussiert, einmal die ganze Oberfläche ausleuchtend, nicht den gleichen Photostrom hervorruft. Dieser Effekt, der außerdem noch von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängt, kann bis zu 100% der Stromausbeute ausmachen. *Für genaue Messungen ist es daher unerlässlich, den geometrischen Strahlengang der Meßanordnung sehr genau zu definieren und jede auch minimale Verschiebung des Lichtflecks auf der Zellkathode während einer Meßreihe zu vermeiden.* Hierher gehören z. B. Änderungen der Spaltbreite eines Monochromators, Verschiebung der Lichtquelle und selbst das Einbringen von optischen Flächen in den Strahlengang. Zur Erreichung höchster Präzision ist es deshalb notwendig, die zur Aufnahme der Lösungen bestimmten Küvetten fest im Strahlengang anzuordnen und auf jede Schlittenverschiebung zwecks Auswechslung von Küvetten zu verzichten. Daß dies notwendig ist, geht z. B. daraus hervor, daß sich ein Farbglas, das abwechselnd in den Strahlengang gebracht und daraus entfernt wird, nicht mit der gleichen Genauigkeit messen läßt wie eine Lösung, die aus dem fest stehenden Trog durch Spülen entfernt werden kann (vgl. Tabelle 5, S. 117)<sup>1</sup>. Bei konzentrierten Lösungen kann auch die Verschiedenheit des Brechungsindex gegenüber dem Lösungsmittel einen meßbaren Fehler hervorrufen. In Fällen, in denen auf einen Wechsel der Flüssigkeitsküvetten nicht verzichtet werden kann, wie z. B. bei der Prüfung des BEERSchen Gesetzes, müssen die *effektiven* (scheinbaren) Schichtdicken der Küvetten für jede Messung mit Hilfe einer Eichlösung neu bestimmt werden, wenn nicht Fehler bis zur Größe von 1% und darüber auftreten sollen<sup>2</sup>. Die unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeit der Kathoden ist schließlich auch der Grund, weswegen inkonstant brennende Lichtquellen, wie z. B. Funken, sich für lichtelektrische Messungen nur eignen, wenn es nicht auf große Präzision ankommt.

**Frequenzabhängigkeit und Trägheit.** Die Frequenzabhängigkeit lichtelektrischer Zellen bei intermittierender Beleuchtung kann für photometrische Methoden dann eine Rolle spielen, wenn es sich um Wechsellichtmethoden mit nachfolgender Verstärkung handelt (vgl. S. 124), oder wenn eine meßbare Lichtschwächung in Form eines rotierenden Sektors verwendet wird. *Alkalimetall-Vakuumpzellen* arbeiten völlig trägheitslos, dagegen beginnen *gas-*

<sup>1</sup> Ist der Strahlengang nicht streng parallel, so wird er beim Einbringen eines lichtbrechenden Mediums verändert, auch wenn dieses planparallel begrenzt ist.

<sup>2</sup> Vgl. G. KORTÜM: Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 243 (1936).

*gefüllte Alkalimetallzellen* bei Frequenzen von etwa  $10^4$  Hz eine merkliche Trägheit zu zeigen, die auf der Bildung instabiler Atome während der Belichtung und auf der anschließenden Ionisierung derselben beruht. Sie steigt mit zunehmender Saugspannung an<sup>1</sup>. Dieser Intermittenzeffekt spielt daher für die Verwendung rotierender Sektoren, bei denen Frequenzen von etwa 60 Hz notwendig sind, keine Rolle, d. h. der Photostrom entspricht tatsächlich dem zeitlichen Mittelwert der Lichtintensität, die abwechselnd 0 und 100 % beträgt (TALBOTSches Gesetz). Bei *Photoelementen* liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, weil die hohe Kapazität dieser Zellen und ihr innerer Widerstand eine scheinbare zusätzliche Trägheit hervorrufen. Wie eine Reihe von Untersuchungen<sup>2</sup> gezeigt hat, wird schon bei sehr niedrigen Frequenzen (50 Hz) eine merkliche Frequenzabhängigkeit gefunden, die für einzelne Zellen sehr verschieden ist und weitgehend von äußeren Bedingungen (z. B. der Größe der beleuchteten Fläche, dem Widerstand des äußeren Stromkreises usw.) abhängt. Außerdem treten bei Photoelementen Trägheitserscheinungen sekundärer Art auf, die sich bei wechselnder Beleuchtungsstärke bemerkbar machen und mit der Widerstandsänderung der Zelle bei Belichtung zusammenhängen<sup>3</sup>. Danach setzt der Photostrom bei der Belichtung nicht momentan mit seinem vollen Wert ein, sondern erreicht denselben erst nach einigen Sekunden; ebenso verschwindet er bei plötzlicher Verdunkelung nicht sofort, sondern man beobachtet einen Reststrom, der erst nach 30 bis 60 Sekunden abgeklungen ist. Dieser Reststromanteil wächst sehr stark mit abnehmender Beleuchtungsstärke an und hängt außerdem noch von der Wellenlänge ab. Prüft man daher z. B. die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom durch stufenweise Erniedrigung der Lichtintensität, so darf man das Galvanometer erst ablesen, wenn der Reststrom der vorangegangenen Beleuchtung abgeklungen ist.

**Temperaturabhängigkeit des Photostroms.** Eine häufig übersehene und gerade für photometrische Messungen sehr wichtige Fehlerquelle bildet die Temperaturabhängigkeit des Photostroms. Auch in dieser Hinsicht sind die *Alkalimetallzellen* den Photoelementen überlegen, mit Ausnahme der Cäsiumzellen, die sehr ultrarotempfindlich sind und deshalb einen von der Temperatur abhängigen Photostrom zeigen. Hierauf ist bei der Benutzung

<sup>1</sup> Vgl. z. B. A. ROGGENENDORF: Physik. Z. **36**, 660 (1935).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. P. GÖRLICH: Z. techn. Physik **14**, 144 (1933); LEO, W., u. C. MÜLLER: Physik. Z. **36**, 113 (1935).

<sup>3</sup> BERGMANN, L., u. R. PELZ: l. c.

von Cs-Zellen besonders zu achten; für genaue Messungen müssen Cs-Zellen in einen Luftthermostaten eingebaut werden.

Auch bei *Photoelementen* ist anzunehmen, daß der primäre Photoeffekt temperaturunabhängig ist, und daß der in zahlreichen Untersuchungen<sup>1</sup> beobachtete Temperaturgang des Photostroms sekundärer Natur und wohl hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleiters bedingt ist. Für die einzelnen Typen der Photoelemente ist der Temperatureffekt verschieden groß. Am größten ist die *T*-Abhängigkeit bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Hinterwandzellen, dann folgen die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Vorderwandzellen, am kleinsten ist sie bei den meistgebrauchten Selen-Sperrschichtzellen. In Abb. 37 ist dies nach Messungen von LANGE dargestellt. In der Nähe der Zimmertemperatur betragen die Temperaturkoeffizienten im Durchschnitt 1, 0,1 bzw. 0,03 % pro Grad. Dies gilt jedoch nur, wenn der äußere Widerstand des Stromkreises klein ist gegenüber dem inneren Widerstand der beleuchteten Zellen. Bei äußeren Widerständen über 1000 Ohm ist auch bei Selen-Photoelementen der Temperaturkoeffizient des Photostroms wesentlich größer; er schwankt um 0,8 bis 1,5 % pro Grad und wird außerdem von der Beleuchtungsstärke abhängig. Bei

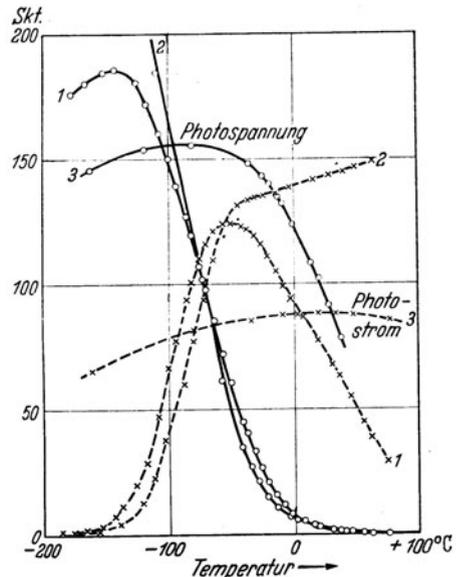


Abb. 37. Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts.

1  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Hinterwandzelle, 2  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Vorderwandzelle, 3 Se-Zelle. Spannung 1 Skt. = 2 mV; Strom 1 Skt. =  $3 \cdot 10^{-8}$  A.

Bei  $-20^\circ\text{C}$  hat die Kurve ein Maximum. Für genaue photometrische Messungen ist es deshalb stets notwendig, sich davon zu überzeugen, welcher äußere Widerstand bei gegebener Beleuchtungsstärke noch zulässig ist, damit die Reproduzierbarkeit der Messung nicht durch die unvermeidlichen Schwankungen der Zimmertemperatur beeinträchtigt wird. Der äußere Widerstand ist nach Möglichkeit klein zu halten, was nicht nur für die Temperaturabhängigkeit des Photostroms, sondern auch, wie schon erwähnt, für die lineare

<sup>1</sup> Vgl. z. B. B. LANGE: Physik. Z. 32, 850 (1931); TEICHMANN, H.: Z. Physik 65, 709 (1930); MITTMANN, A.: Z. Physik 88, 366 (1934); BULIAN, W.: Physik. Z. 34, 745 (1933).

Abhängigkeit zwischen Lichtstärke und Photostrom von Bedeutung ist. Nach neueren Untersuchungen<sup>1</sup> ist auch die Temperaturabhängigkeit ebenso wie andere physikalische Eigenschaften der Photoelemente je nach ihrer Herstellung und Behandlung verschieden und kann z. B. durch kurze Erwärmung auf 50° C stark verändert werden, was vermutlich mit Änderungen in der Isolierschicht der Zellen zusammenhängt.

**Ermüdungserscheinungen.** Eine wesentliche Bedingung für die Brauchbarkeit einer Zelle für photometrische Messungen ist die *zeitliche Konstanz des Photostroms bei gleichbleibender Beleuchtung*. Sie ist für die einzelnen Zelltypen in sehr verschiedener Weise erfüllt, wobei man zwischen langsamen, gewöhnlich irreversiblen Empfindlichkeitsänderungen (Haltbarkeit) und rasch verlaufenden reversiblen zeitlichen Änderungen des Photostroms (Ermüdungs- und Erholungserscheinungen) unterscheiden muß. Erstere spielen für die praktische Photometrie keine Rolle, letztere dagegen können bei genauen Messungen außerordentlich störend wirken. *Vakuum-Alkalimetallzellen* arbeiten praktisch ermüdungsfrei. Die bei *gasgefüllten Alkalimetallzellen* früher häufig beobachteten Ermüdungserscheinungen wurden gewöhnlich auf die Adsorption einer positiv geladenen Gasschicht an der Metalloberfläche zurückgeführt. Neuere Untersuchungen haben gezeigt<sup>2</sup>, daß dies offenbar mit der Sensibilisierung der lichtempfindlichen Schicht zusammenhängt. Bei hydridreichen Kathoden bildet sich auf der Hydridschicht keine zusammenhängende Metallschicht mehr aus, so daß die Entladung der Ionen erschwert ist. Ähnliches gilt für die oxydhaltigen Kathoden. Trotzdem geben die heute im Handel befindlichen Alkalimetallzellen mit sehr seltenen Ausnahmen schon nach einer Belichtung von wenigen Minuten einen völlig konstanten Strom, so daß Störungen bei photometrischen Messungen kaum noch zu befürchten sind. Auf die früher notwendige, lange Vorbelichtung der Zellen, auf die in älteren Arbeiten noch häufig verwiesen wird, kann deshalb fast immer verzichtet werden.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den *Photoelementen*, da es bisher nicht gelungen ist, sie völlig ermüdungs- und erholungsfrei zu machen. Jedoch hat sich diese Störungsquelle bei den modernen Zellen ebenfalls beträchtlich herabdrücken lassen. Die reversible Ermüdung, soweit sie nicht bei hohen Beleuchtungsstärken durch eine Erwärmung der Zellen vorgetäuscht wird, beruht im wesentlichen auf einer langsamen Widerstandsänderung der Isolierschicht, die ihrerseits von der Wellenlänge abhängt, so

<sup>1</sup> BERGMANN, L., u. R. PELZ: l. c.

<sup>2</sup> JANSSEN, H.: Z. Astrophysik 7, 249 (1933); 8, 85 (1934).

daß man durch geeignete Rot- bzw. Infrarotfilter den Effekt herabdrücken kann<sup>1</sup>. Diese Widerstandsänderung wird auf eine Verlagerung der Emissionszentren zurückgeführt, an denen die Photoelektronen ausgelöst werden, so daß man eine Abhängigkeit der Ermüdung von der Beleuchtungsstärke erwarten sollte. Nach neuen Messungen<sup>2</sup> ist dies auch der Fall, und zwar steigt die nach einer gewissen Zeit erreichte Ermüdung proportional mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke. Die zeitliche Ermüdung eines Selen-Photoelements bei verschiedenen Beleuchtungsstärken ist in Abb. 38 dargestellt. Im Bereich kleiner und mittlerer Beleuchtungsstärken lassen sich die Ermüdungserscheinungen durch geeignete Auswahl des äußeren Widerstandes sehr weitgehend ausschalten; bei hochohmigen Zellen sind sie außerdem wesentlich geringer als bei niederohmigen. Allerdings sind auch bei sehr schwachen Lichtintensitäten gelegentlich Trägheitserscheinungen beobachtet worden<sup>3</sup>, die bei höheren Beleuchtungsstärken nicht vorhanden sind, und die außerdem noch von der Wellenlänge und der Lichtdichte abhängen. Eine solche zeitliche Inkonstanz beeinträchtigt gewöhnlich die photometrische Messung ziemlich stark, da sie ein ständiges Kriechen des Galvanometers hervorruft, das auch bei Gegenschaltung zweier Zellen auftreten kann, wenn diese zeitlich verschiedene Ermüdung zeigen.

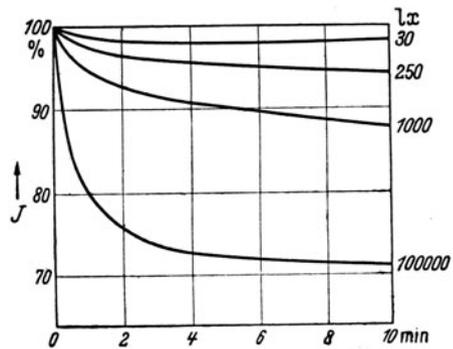


Abb. 38. Zeitliche Ermüdung eines Selen-Photoelements bei verschiedenen Beleuchtungsstärken.

**Spektrale Empfindlichkeitsverteilung.** Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Photozellen hat für photometrische Messungen ein doppeltes Interesse: Einmal legt sie den spektralen Meßbereich der verschiedenen Zelltypen fest und ermöglicht so die Auswahl der für bestimmte Wellenlängengebiete geeignetsten Zelle; zweitens spielt sie für den Einfluß polychromatischen Lichtes auf die Genauigkeit absoluter und relativer spektralphotometrischer Messungen eine sehr wesentliche Rolle (vgl. S. 97).

Für die Abhängigkeit der von einer Zelle gelieferten Elektronenzahl pro Einheit absorbierter Lichtenergie von der Wellenlänge

<sup>1</sup> LIANDRAT, G.: C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **199**, 1394 (1934).

<sup>2</sup> LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung I, 132 (1940).

<sup>3</sup> HAMAKER, H. C., u. W. F. BEEZHOLD: Physica **1**, 119 (1933).

des Lichtes findet man zwei charakteristisch verschiedene Kurven: Bei der ersten steigt die Zahl der Elektronen kontinuierlich mit abnehmender Wellenlänge („normaler Photoeffekt“), bei der zweiten ergibt sich ein scharfes Maximum innerhalb eines engen Wellenlängenbereichs („selektiver Photoeffekt“). Da letzterer sehr viel größer ist als der normale Photoeffekt, spielt er für die Empfindlichkeit der Zelle die ausschlaggebende Rolle. Er beruht auf der Absorption des Lichtes durch atomar verteilte Metallatome,

wie man sie etwa in einem Alkali-halogenidkristall durch Röntgenbestrahlung oder durch Einwandern von Elektronen erzeugen kann. Beim Halbleiterphotoeffekt wirken die eingelagerten Gitterstörstellen entsprechend als Emissionszentren für die Photoelektronen.

Damit die spektralen Empfindlichkeitskurven der Zellen von der Energieverteilung der verwendeten Lichtquelle unabhängig sind, ist es notwendig, die Photoströme auf ein energiegleiches Spektrum zu beziehen, wie dies schon bei der Besprechung der Fluoreszenzspektren dargelegt wurde (vgl. S. 58). Man rechnet also den bei bestimmter Wellenlänge gemessenen Photo-

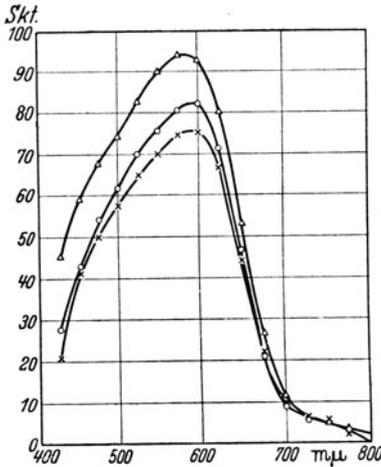


Abb. 39. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Photoelementen, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum.

strom auf die Energieeinheit z. B. in Kalorien oder Coulomb um.

Bei *Photoelementen* begnügt man sich, um nicht den Kurzschlußstrom bestimmen zu müssen, mit einer relativen Angabe der spektralen Empfindlichkeiten, die durch den Galvanometerausschlag, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum, gegeben sind. In Abb. 39 sind die von LANGE<sup>1</sup> gemessenen Kurven für verschiedene Selen-Photoelemente wiedergegeben. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt zwischen 550 und 600  $m\mu$ , ist also im allgemeinen etwas langwelliger als beim normalen Auge (vgl. Abb. 3), dagegen fällt die Kurve gegen das UV wesentlich langsamer ab, als beim Auge. Nach neueren Messungen beträgt die Empfindlichkeit bei 400  $m\mu$  etwa 40%, bei 300  $m\mu$  18% und bei 200  $m\mu$  6% der Empfindlichkeit bei 600  $m\mu$ . Für die praktische Verwendung der Photoelemente im Blau bzw. langwelligem UV ist dabei natürlich zu berücksichtigen, daß nach Abb. 29 die Intensität

<sup>1</sup> LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung I (1940).

einer Glühlampe in diesem Bereich nur noch wenige Prozente der Intensität bei  $600\text{ m}\mu$  beträgt, so daß man für Messungen im UV auf die Benutzung von Spektrallampen oder einer  $\text{H}_2$ -Lampe angewiesen ist, um genügende Intensitäten zu haben. Die spektrale Empfindlichkeit der Selenzelle läßt sich auch noch dadurch erweitern, daß man die übliche Lackschutzschicht durch Quarzfenster ersetzt<sup>1</sup>; auf diese Weise läßt sich z. B. mit der Hg-Resonanzlinie bei  $2537\text{ \AA}$  noch messen. Das Empfindlichkeitsmaximum von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Hinterwand- bzw. Vorderwandzellen liegt bei ca.  $620$  bzw.  $500\text{ m}\mu$ , die UV-Grenze gewöhnlich bereits im Blau bzw. Violett.

Bei *Alkalimetallzellen* hat man den Vorteil, daß man wegen der verschiedenen spektralen Lage des selektiven Photoeffekts bei den einzelnen Metallen für jeden gewünschten Spektralbereich die Zelle aussuchen kann, die dort das Maximum ihrer Empfindlichkeit besitzt. Die Empfindlichkeitsverteilung hängt im übrigen weitgehend von der Vorbehandlung der Kathodenschicht ab. In Abb. 40 ist die relative spektrale Empfindlichkeit hydrierter Alkalimetallschichten wiedergegeben, bei denen man ein Wandern des selektiven Maximums in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na nach dem UV beobachtet. Bei Photokathoden mit Oxydzwischenschicht auf Ag-Unterlage hat man eine bandenartige Struktur der Empfindlichkeitsverteilung, die sich weit ins UV erstreckt. Als Beispiel sei eine neuere Messung von KLUGE<sup>2</sup> an einer Ag- $\text{K}_2\text{O}$ -K-Kathode im Bereich zwischen  $400$  und  $225\text{ m}\mu$  wiedergegeben (Abb. 41). Für Messungen im Sichtbaren scheinen sich Zellen mit durchsichtigen Kathoden<sup>3</sup> bzw. zusammengesetzten Kathoden besonders zu eignen, da sie eine

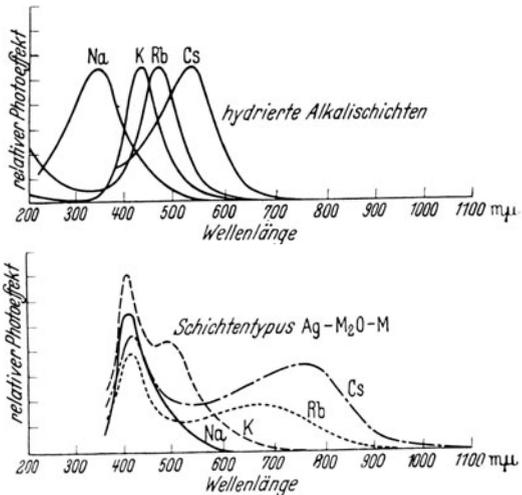


Abb. 40. Relative spektrale Empfindlichkeitsverteilung verschiedener Photozellenkathoden.

schicht ab. In Abb. 40 ist die relative spektrale Empfindlichkeit hydrierter Alkalimetallschichten wiedergegeben, bei denen man ein Wandern des selektiven Maximums in der Reihenfolge Cs, Rb, K, Na nach dem UV beobachtet. Bei Photokathoden mit Oxydzwischenschicht auf Ag-Unterlage hat man eine bandenartige Struktur der Empfindlichkeitsverteilung, die sich weit ins UV erstreckt. Als Beispiel sei eine neuere Messung von KLUGE<sup>2</sup> an einer Ag- $\text{K}_2\text{O}$ -K-Kathode im Bereich zwischen  $400$  und  $225\text{ m}\mu$  wiedergegeben (Abb. 41). Für Messungen im Sichtbaren scheinen sich Zellen mit durchsichtigen Kathoden<sup>3</sup> bzw. zusammengesetzten Kathoden besonders zu eignen, da sie eine

<sup>1</sup> RÖSSLER, F.: Z. techn. Physik **20**, 290 (1939).

<sup>2</sup> KLUGE, W.: Physik. Z. **39**, 911 (1938).

<sup>3</sup> Vgl. P. GÖRLICH: Z. Physik **101**, 335 (1936); GÖRLICH P., u. W. LANG: Z. Instrumentenkunde **57**, 249 (1937).

sehr gleichmäßige Empfindlichkeit über den ganzen Bereich aufweisen.

**Vektoreinfluß polarisierten Lichtes.** Der im vorigen Abschnitt erwähnte „selektive Photoeffekt“ kann außer durch die Absorption atomarer Zentren auch noch durch die selektive Absorption dünner gerichtet gelagerter Oberflächenschichten hervorgerufen werden. Die Lichtabsorption einer solchen Schicht ist für die Hauptschwingungsrichtungen polarisierten Lichtes verschieden, so daß man je nach der Lage des elektrischen Lichtvektors zur

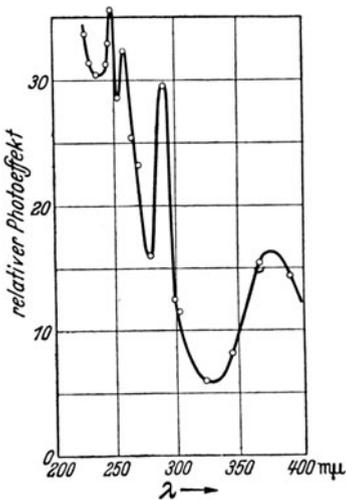


Abb. 41. Relative spektrale Empfindlichkeitsverteilung einer Ag—K<sub>2</sub>O—K-Kathode im Ultraviolett.

Zellenoberfläche verschieden starke Photoströme erhält. Dieser Vektoreinfluß polarisierten Lichtes könnte bei spektralphotometrischen Messungen vor allem dann eine Rolle spielen, wenn man Polarisationsprismen zur Lichtschwächung benutzt. Man kann zwar diesen selektiven Photoeffekt unterdrücken, indem man dem elektrischen Vektor des Lichtes keine zur Zellenoberfläche senkrechte Komponente gibt, indem man also das Licht senkrecht auf die Oberfläche auftreffen läßt. Da aber die Oberfläche der Photokathoden z. B. bei den Alkalizellen nicht eben ist, läßt sich diese Forderung häufig nicht verwirklichen, abgesehen davon, daß man auf einen streng parallelen Strahlengang des Lichtes angewiesen wäre. Man kann den Einfluß polarisierten Lichtes dadurch

prüfen, daß man die Zellen einmal feststehend und einmal mit dem Analysator zugleich drehbar anordnet und die Ergebnisse miteinander vergleicht. Bei einer Reihe verschiedener *Alkalimetallzellen* konnte auf diese Weise ein Einfluß der Polarisationsrichtung nicht beobachtet werden<sup>1</sup>. Offenbar kommen hier gerichtete Strukturen der Oberflächenschicht praktisch nicht vor. Dagegen tritt bei *Photoelementen* eine Vektorabhängigkeit des Photoeffektes auf<sup>2</sup>, die jedoch vermutlich ebenfalls nicht durch gerichtete Oberflächenschichten, sondern dadurch erklärbar ist, daß ganz allgemein beim Auftreffen polarisierten Lichtes auf ebene Metallflächen die Intensität des reflektierten bzw. des eindringenden und absorbierten

<sup>1</sup> KORTÜM, G.: Physik. Z. **32**, 417 (1931).

<sup>2</sup> BERGMANN, L.: Physik. Z. **33**, 17 (1932); TEICHMANN, H.: Physik. Z. **34**, 897 (1933).

Lichtes vom Einfallswinkel und der Lage der Polarisationsrichtung zur Einfallsebene abhängt. Durch senkrechte Beleuchtung läßt sich daher, wie erwähnt, dieser Effekt weitgehend unterdrücken.

Überblickt man diese für photometrische Messungen wichtigsten Eigenschaften lichtelektrischer Zellen, so gewinnt man von vornherein den Eindruck, daß für *Präzisionsmessungen die Alkalimetallzellen den Photoelementen stark überlegen sind*. Dies ist im Hinblick auf die eingangs dieses Kapitels hervorgehobene Feststellung, daß der *wesentliche* Vorteil objektiver Meßmethoden in der Erreichung höherer Reproduzierbarkeit liegt, von besonderer Bedeutung. Allerdings stehen den vielen meßtechnischen Vorzügen der Alkalimetallzellen zwei Nachteile gegenüber: Einmal verlangen sie eine *Saugspannung* hoher Konstanz, die sich nur mit Akkumulatoren bzw. guten Trockenbatterien erreichen läßt, während die Photoelemente keiner Vorspannung bedürfen; zweitens erfordert die Spannungsempfindlichkeit der Alkalimetallzellen (bedingt durch ihren hohen Eigenwiderstand) im allgemeinen eine *elektrometrische Messung des Photostroms* mit ihren durch die elektrostatische Abschirmung bedingten Nachteilen, während sich der Strom der Photoelemente entsprechend ihrer hohen Stromempfindlichkeit galvanometrisch messen läßt. Diese Nachteile muß man in Kauf nehmen, wenn man eine wesentlich größere Meßgenauigkeit als bei visuellen Methoden erreichen will, die bei Verwendung von Photoelementen nicht immer gewährleistet werden kann. Dies geht schon daraus hervor, daß nach den oben mitgeteilten Beobachtungen die Bedingungen für ein einwandfreies Verhalten der Photoelemente dann am günstigsten sind, wenn die Beleuchtungsstärke möglichst niedrig ist, während umgekehrt die Empfindlichkeit der Zelle erst bei genügend hoher Beleuchtungsstärke die des Auges zu übertreffen vermag.

## 2. Fehlerdiskussion.

Während man bei visuellen Messungen stets erreichen kann, daß die Reproduzierbarkeit durch die Empfindlichkeit des Auges gegenüber kleinen relativen Intensitätsunterschieden  $dJ/J$  des Lichtes bestimmt wird, hängt bei objektiven Methoden die Reproduzierbarkeit und damit auch der relative Fehler der Messung einerseits von der *Empfindlichkeit der Photozelle* gegenüber der absoluten Intensitätsänderung  $dJ$ , andererseits von dem *Einstell- bzw. Ablesefehler der eigentlichen Meßvorrichtung*, also z. B. der Schichtdicke, der Meßblende, des Teilkreises, der Galvanometer-

skala usw. ab. Man muß sich deshalb bei jeder einzelnen Methode darüber klar sein, durch welchen Faktor die Reproduzierbarkeit begrenzt ist, bevor man Zahlenangaben darüber macht. So ist es beispielsweise sinnlos, eine Reproduzierbarkeit der gemessenen Extinktion von 0,1% anzugeben, wenn man zur Messung des Photostroms ein Zeigerinstrument mit Skalenablesung benutzt, da bereits der Ablesefehler derartiger Instrumente wesentlich größer ist. Ebenso sinnlos wäre es, ein objektives Kolorimeter zu konstruieren, wenn man nicht die bei den gebräuchlichen Kolorimetern übliche Ablesungsgenauigkeit der Schichtdicke wesentlich erhöht. Außerdem haben Reproduzierbarkeitsangaben natürlich nur dann einen Wert, wenn nicht durch Inkonstanz der Meßbedingungen oder durch mangelnde Berücksichtigung der im letzten Abschnitt genannten spezifischen Eigenschaften der Photozellen zusätzliche und nicht kontrollierbare Fehlerquellen einen wesentlich größeren Einfluß gewinnen als die Empfindlichkeit der Zelle bzw. die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung.

*Unter der Annahme, daß die Reproduzierbarkeit der Messung nicht durch die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung, sondern durch den absoluten Intensitätsunterschied  $dJ$  begrenzt ist, auf welchen die Zelle eben noch reagiert, ergibt sich der relative Fehler der Extinktionsmessung nach Gleichung (20) zu*

$$\frac{dE}{E} = \frac{-0,4343}{E} \cdot \frac{dJ}{J}. \quad (20)$$

Erfolgt die Messung in der Weise, daß man *nacheinander* direkt oder indirekt (durch Galvanometerausschlag oder durch Kompensation) den Photostrom bestimmt, den die Zelle vor bzw. nach dem Einbringen des absorbierenden Mediums in den Strahlengang liefert, so ist die wirksame Lichtintensität bei der ersten Messung gegeben durch  $J_0$ , bei der zweiten nach Gleichung (5) durch  $J = J_0/10^E$  (da  $E = \log J_0/J$ ). Da beide Fehler in derselben Richtung liegen können, ergibt sich der maximale Gesamtfehler durch Addition der beiden Einzelfehler zu

$$\begin{aligned} \frac{dE}{E} &= - \left( \frac{0,4343}{E \cdot J_0} dJ + \frac{0,4343 \cdot 10^E}{E \cdot J_0} dJ \right) \\ &= - \frac{0,4343}{E \cdot J_0} (1 + 10^E) dJ. \end{aligned} \quad (32)$$

Erfolgt die Messung in der Weise, daß man die absorbierende Lösung durch eine meßbare Lichtschwächung ersetzt und beidemal auf den gleichen Galvanometerausschlag einstellt, so ist die wirksame Lichtintensität bei beiden Messungen gleich  $J$ , und man er-

hält für den relativen Gesamtfehler der Messung

$$\frac{dE}{E} = - \frac{2 \cdot 0,4343 \cdot 10^E}{J_0 \cdot E} dJ. \quad (33)$$

Man sieht sofort, daß der relative Extinktionsfehler nicht mehr umgekehrt proportional mit  $E$  abnimmt wie bei visuellen Messungen, sondern durch ein Minimum gehen muß, da der Ausdruck  $10^E/E$  sowohl für sehr große wie für sehr kleine Werte von  $E$  anwächst. Für dieses Minimum ist  $d\left(\frac{10^E}{E}\right) = 0$ , woraus sich be-

rechnet  $E = 0,4343$ . Bei dieser Extinktion ist deshalb bei gegebenem  $J_0$  und  $dJ$  der relative Fehler der Messung am kleinsten. Sein wirklicher Betrag hängt natürlich außerdem von  $J_0$  und  $dJ$  ab; er wird um so geringer, je höher die Lichtintensität  $J_0$  und je größer die Empfindlichkeit der Zelle, d. h. je kleiner der eben noch von der Zelle registrierte Intensitätszuwachs  $dJ$  ist.

Setzt man den minimalen Fehler bei  $E = 0,4343$  willkürlich gleich 1, so ergibt sich die Abhängigkeit des relativen Fehlers von der gemessenen Extinktion aus Abb. 42. Man sieht, daß der Fehler innerhalb des Bereichs

$0,1 < E < 1,1$  nicht über den doppelten Betrag des minimalen Fehlers anwächst und erst außerhalb dieser Grenzen rasch größer wird. Man wird daher nach Möglichkeit in der Nähe der Extinktion von 0,4343 bzw. innerhalb der angegebenen Grenzen messen, um die Reproduzierbarkeit der Methode weitgehend auszunützen. *Besonders interessant an diesem Ergebnis ist die Tatsache, daß auch kleine Extinktionen von etwa 0,1 sich noch mit großer Genauigkeit messen lassen, was bei visuellen Methoden nicht der Fall ist.* Dies muß als ein besonderer Vorteil der objektiven Messung gewertet werden.

Da man nach Gleichung (33) den relativen Fehler bei gegebener Empfindlichkeit  $dJ$  der Zelle durch Erhöhung der Lichtintensität  $J_0$  beliebig klein machen kann, läßt es sich häufig erreichen, daß die Reproduzierbarkeit der Messung nicht durch die Empfindlichkeit der Zelle, sondern durch die Ables- bzw. Einstellgenauigkeit

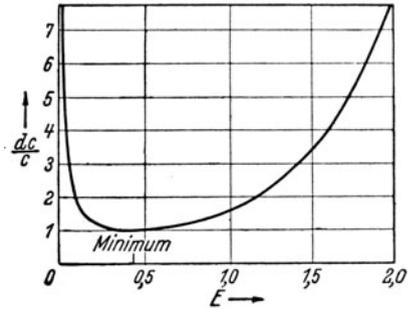


Abb. 42. Relativer Fehler der Messung in Abhängigkeit von der Extinktion, wenn die Reproduzierbarkeit durch den Intensitätsunterschied  $dJ$  begrenzt ist, auf den die Photozelle noch anspricht.

der Meßvorrichtung begrenzt wird. Je nach Art derselben erhält man verschiedene Beziehungen für die Größe des relativen Fehlers.

Bei *kolorimetrischen* Messungen ist der relative Konzentrationsfehler der zu analysierenden Lösung durch die relativen Fehler der Schichtdickeneinstellung bei *beiden* Lösungen (Versuchs- und Vergleichslösung) bestimmt. Es ergibt sich demnach durch partielle Differentiation der Kolorimetergleichung (21) nach  $d_1$  und  $d_2$ :

$$\frac{dc_2}{c_2} = \frac{\partial d_1}{d_1} - \frac{\partial d_2}{d_2}. \quad (34)$$

$\partial d$  ist der Einstellfehler der Schichtdicke, der z. B. durch die Ablesegenauigkeit des Nonius gegeben ist. Das Minuszeichen rührt daher, daß Einstellfehler in derselben Richtung (also z. B. zu große Schichtdicken) sich teilweise gegenseitig kompensieren. Beträgt  $\partial d$  z. B. 0,1 mm, die Schichtdicke  $d_1$  der Vergleichslösung 50 mm, die Schichtdicke  $d_2$  der Versuchslösung bei gleicher Helligkeit 20 mm, so ergibt sich der maximale Fehler der Konzentration  $c_2$  nach Gleichung (34) zu 0,7%.

Bei *spektralphotometrischen* Messungen ist der relative Fehler durch die Gleichung (20) gegeben. Besteht die Lichtschwächungseinrichtung aus einem *rotierenden Sektor* mit einem variablen Lichtdurchlaß von 0 bis 50% (vgl. S. 37), so lassen sich nach Gleichung (23) Extinktionen von 0,3 an aufwärts direkt messen. Bezeichnet man die Ablesung des Sektors in Prozenten mit  $x$ , die konstante Ablesegenauigkeit mit  $dx$ , so ergibt sich für den relativen Fehler der Messung, da  $J = \text{prop } x$ :

$$\frac{dE}{E} = \frac{-0,4343}{E} \cdot \frac{dx}{x}. \quad (35)$$

Da ferner  $E = \log 100 - \log x = 2 - \log x$ , erhält man durch Einsetzen dieses Wertes

$$\frac{dE}{E} = \frac{-0,4343}{2x - x \cdot \log x} \cdot dx. \quad (36)$$

Die Funktion  $2x - x \log x$  geht für  $x = 36,78\%$  durch ein Maximum, der zugehörige relative Fehler der Messung also durch ein Minimum. Dieses liegt wieder wie in Abb. 42 bei  $E = 0,4343$ , und die Abhängigkeit des relativen Fehlers von der Extinktion verläuft völlig analog wie in Abb. 42. Mit kleinen Öffnungswinkeln des Sektors steigt also der Fehler rasch an. Will man Extinktionen unterhalb von 0,3 messen, so schaltet man den auf 36,78% Durchlaß geöffneten Sektor zusammen mit der Lösung in den Strahlengang ein, ersetzt dann die Lösung durch das Lösungs-

mittel und verkleinert den Sektorauschnitt, bis gleiche Lichtintensität erreicht ist. Zu dem durch Gleichung (36) gegebenen Einstellfehler addiert sich dann noch jeweils der minimale Fehler der Einstellung auf 36,78% Durchlaß.

Erfolgt die meßbare Lichtschwächung mit *Polarisationsprismen*, so ergeben sich aus Gleichung (25) die Beziehungen:  $J = J_0 \cdot \cos^2 \alpha$ ,  $dJ = -2 J_0 \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha d\alpha$  und  $E = -\log \cos^2 \alpha$ . Setzt man dies in Gleichung (20) ein, so wird der relative Fehler der Extinktionsmessung in Abhängigkeit vom gemessenen Azimut  $\alpha$  und für eine gegebene konstante Ablesegenauigkeit  $d\alpha$  des Analysatorsteilkreises

$$\frac{dE}{E} = \frac{-0,4343 \cdot \operatorname{tg} \alpha}{\log \cos \alpha} \cdot d\alpha. \tag{37}$$

Die Funktion  $\operatorname{tg} \alpha / \log \cos \alpha$  geht für  $\alpha = 63^\circ 12'$  durch ein Minimum; die entsprechende Extinktion ist 0,6919. Setzt man den zugehörigen minimalen Fehler wieder gleich 1, so ergibt sich für die Abhängigkeit des relativen Fehlers vom Azimut  $\alpha$  die Abb. 43. Der Fehler wächst hier im Bereich  $25^\circ < \alpha < 86^\circ$  auf etwa den doppelten Betrag

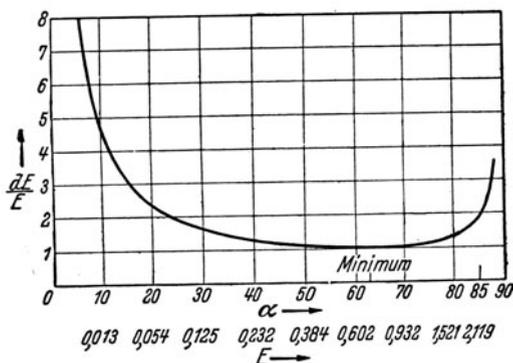


Abb. 43. Relativer Fehler der Extinktionsmessung in Abhängigkeit vom Azimut  $\alpha$  zweier Polarisationsprismen, wenn die Reproduzierbarkeit durch die Ablesegenauigkeit  $d\alpha$  des Teilkreises begrenzt ist.

des minimalen Fehlers an. Dem entspricht ein Extinktionsintervall von  $0,08 < E < 2,2$ , das also doppelt so groß ist wie bei der Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor.

Wird schließlich das Licht mit Hilfe einer *Meßblende* geschwächt, wie sie im PULFRICH-Photometer vorliegt (vgl. Abb. 15), so ist die durchgelassene Lichtintensität  $J = \text{prop } d^2$  und die gemessene Extinktion  $E = \log \frac{d_0^2}{d^2}$  wenn man mit  $d$  die Diagonale der Meßblende und mit  $d_0$  ihren Maximalwert bei voller Öffnung bezeichnet. Dann ergibt sich aus (20)

$$\frac{dE}{E} = \frac{-0,4343}{d \cdot \log \frac{d_0}{d}} \cdot \partial d \tag{38}$$

die Abhängigkeit des relativen Fehlers von der Blendenöffnung  $d$

für eine gegebene konstante Ablesegenauigkeit  $\partial d$  auf der Trommel der Meßblende. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die Stellung  $d_0$  der vollen Öffnung ohne Fehler einstellen läßt (z. B. durch Anschlag). Setzt man  $d_0 = 12$  mm, wie dies beim PULFRICH-Photometer der Fall ist, so wird die Funktion  $d \cdot \log d_0/d$  für  $d = 4,415$  mm bzw.  $E = 0,8686$  ein Maximum und entsprechend der relative Fehler ein Minimum. Wie aus Abb. 44 hervorgeht, steigt er innerhalb der Grenzen  $9,5 > d > 0,8$  bzw.  $0,2 < E < 2,2$

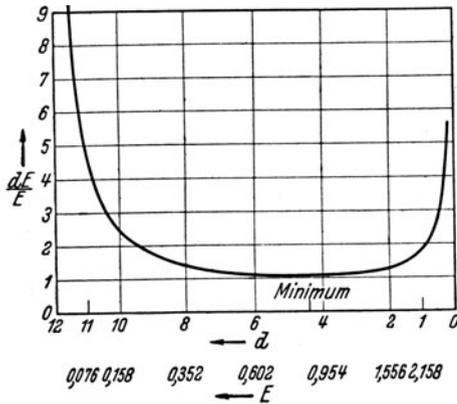


Abb. 44. Relativer Fehler der Extinktionsmessung in Abhängigkeit von der Diagonale  $d$  einer Meßblende, wenn die Reproduzierbarkeit durch die Ablesegenauigkeit  $\partial d$  auf der Trommel der Meßblende begrenzt ist.

auf etwa den doppelten Wert des minimalen Fehlers an, was etwa den Verhältnissen bei der Schwächung mit Polarisationsprismen entspricht.

Ein Vergleich der verschiedenen Schwächungseinrichtungen wird dadurch ermöglicht, daß man für einen bestimmten relativen Fehler der Extinktion im Minimum der Fehlerkurven die Ablesegenauigkeiten  $dx$  bzw.  $d\alpha$  und  $\partial d$  berechnet, welche der angenommene Fehler verlangen würde. Setzt man z. B.  $dE/E = 0,01\%$ , was die höchste bisher erreichte Genauigkeit darstellt, wie später gezeigt werden wird (vgl. S. 118), so wird nach den Gleichungen (36) bis (38)

$$0,0271 \cdot dx = 2,49 \cdot d\alpha = 0,2265 \cdot \partial d = 10^{-4}. \quad (39)$$

Daraus errechnen sich die folgenden Werte:  $dx = 0,0037\%$ ;  $d\alpha = 0,00004^\circ$  im Bogenmaß  $= 8,7''$ ;  $\partial d = 0,00044$  mm. Wenn man diese Meßgenauigkeit erreichen will, sind also die Anforderungen an die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtungen schon sehr beträchtlich. Die angegebenen Zahlen entsprechen einer Unterteilung des Sektorumfangs bzw. der Diagonale der Meßblende in 27100, des Analysatorsteilkreises in 156400 durch Nonius ablesbarer Teile.

Die angestellten Überlegungen hatten zur Voraussetzung, daß die Reproduzierbarkeit der Messung durch die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung begrenzt ist, daß also die Empfindlichkeit der Zelle gegenüber  $dJ$  stets beträchtlich größer ist. Diese Forderung ist gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß

auch die *Ablesegenauigkeit des Anzeigeinstruments für den Photostrom* wesentlich größer ist als die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung. Die kleinste noch ablesbare Änderung  $dx$ ,  $d\alpha$  oder  $\partial d$  der Lichtschwächung muß also noch einen deutlichen Ausschlag des Anzeigeinstruments hervorrufen, wenn die obengenannte Bedingung erfüllt sein soll. Dies läßt sich innerhalb der angegebenen Meßbereiche, in denen der relative Fehler nicht über das Doppelte des minimalen anwächst, meistens erreichen. Benutzt man jedoch zur Extinktionsmessung nicht eine Lichtschwächung, wobei das Anzeigeinstrument des Photostroms nur als Nullinstrument dient, sondern den direkt oder indirekt gemessenen Ausschlag des Strommeßinstruments selbst, so ist die Reproduzierbarkeit der Methode gewöhnlich durch die Ablesegenauigkeit des Galvanometers bzw. Elektrometers begrenzt. Dies gilt vor allem dann, wenn man die in käuflichen Apparaten häufig verwendeten Zeigerinstrumente mit Skalenablesung benutzt. Eine vollständige Fehlerrechnung über den Einfluß des Ablesefehlers von Meßinstrumenten auf die Bestimmung der Extinktion mittels Ausschlagsmethoden hat SCHMIDT<sup>1</sup> gegeben. Danach ergibt sich für den relativen Extinktionsfehler infolge des Ablesefehlers  $dJ_0$  bzw.  $dJ$  bei den nacheinander folgenden Messungen von  $J_0$  und  $J$  nach dem GAUSSSchen Fehlergesetz der Ausdruck

$$\frac{dE}{E} = \frac{dJ_0}{J_0} \cdot \frac{\sqrt{1 + 10^{2E} \cdot (dJ/dJ_0)^2}}{E}. \quad (40)$$

Wenn die Funktion  $x \equiv \frac{\sqrt{1 + 10^{2E} \cdot (dJ/dJ_0)^2}}{E}$  ihr Minimum hat, wenn also  $dx/dE = 0$ , ist der Fehler am kleinsten. Daraus ergibt sich

$$E = 0,4343 + \frac{0,4343}{10^{2E} \cdot (dJ_0/dJ)^2}. \quad (41)$$

Die Form der Fehlerkurve hängt also noch von dem Verhältnis der absoluten Fehler  $dJ_0/dJ$  ab. Ist wie gewöhnlich die Skala des Meßinstruments linear, die absolute Ablesegenauigkeit also überall die gleiche, so ist  $dJ_0/dJ = 1$ , und der minimale Fehler liegt bei  $E = 0,481$ . Setzt man diesen minimalen Fehler wiederum gleich 1, so erhält man für die Abhängigkeit des relativen Fehlers von  $E$  eine Kurve, die derjenigen in Abb. 42 außerordentlich ähnlich ist, d. h. der Fehler wird auch hier im Bereich  $0,1 < E < 1,1$  etwa doppelt so groß wie der minimale Fehler und wächst erst außerhalb dieses Bereichs rasch an. Die absolute Größe des Fehlers

<sup>1</sup> SCHMIDT, TH. W.: Z. Instrumentenkunde 55, 336, 357 (1935).

hängt nach Gleichung (40) noch vom relativen Ablesefehler  $dJ_0/J_0$  ab, der durch das benutzte Meßinstrument gegeben ist. Er beträgt für Drehspulpräzisionsinstrumente üblicher Weise etwa 0,2% des Endwertes der Meßskala. Legt man diesen Wert der Berechnung des relativen Fehlers zugrunde, so erhält man die Darstellung der Abb. 45. Der Fehler beträgt im Extinktionsbereich

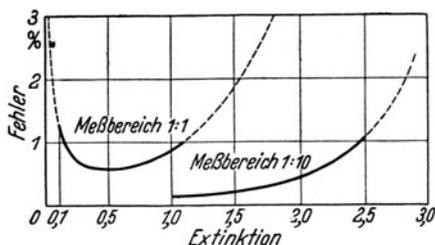


Abb. 45. Fehlerkurve der Extinktionsmessung bei Benutzung von Zeigerinstrumenten.

$0,1 < E < 1,1$  zwischen 0,5 und 1%; größere Extinktionen können bei genügender Lichtintensität und Empfindlichkeit des Meßinstruments, so daß man das Galvanometer auf  $1/10$  der Empfindlichkeit shunten kann, noch bis zu  $E = 2,5$  mit einem Fehler unter 1% gemessen werden. *Normalerweise aber läßt sich der Fehler bei Benutzung von Zeigerinstrumenten überhaupt nicht unter 0,5%*

*drücken, d. h. man erreicht höchstens die gleiche Genauigkeit wie bei visuellen Messungen unter günstigen Bedingungen.* Eine höhere Meßgenauigkeit läßt sich nur bei Benutzung von genügend empfindlichen Galvanometern mit Spiegelablesung erreichen, wobei besonders darauf zu achten ist, daß der gemessene Ausschlag auf einer Kreisbogenskala abgelesen bzw. auf eine solche korrigiert wird, da die sonst entstehenden Fehler wesentlich größer sind als der Ablesefehler der Skala selbst.

### 3. Verschiedene Meßverfahren.

Wie schon im letzten Abschnitt angedeutet wurde, kann die lichtelektrische Extinktionsmessung in zweifacher Weise erfolgen:

a) Man mißt nacheinander die Lichtintensität  $J_0$  bzw.  $J$  in Form des von der Photozelle gelieferten Stromes. Dabei kann dieser Strom entweder direkt mittels Galvanometer bzw. der Spannungsabfall an einem Hochohmwiderstand mittels Elektrometer gemessen werden (Ausschlagsmethoden) oder man kompensiert den Photostrom mit Hilfe eines Potentiometers (Kompensationsmethoden).

b) Man mißt die Extinktion wie bei visuellen Methoden mit Hilfe einer meßbar veränderlichen Lichtschwächung, die an Stelle der Lösung in den Strahlengang eingeschaltet wird (Substitutionsmethoden). Je nach dem angewandten Verfahren besitzen die oben diskutierten spezifischen Eigenschaften der lichtelektrischen Zellen verschieden starken Einfluß auf das Meßergebnis und ist

die erreichbare Reproduzierbarkeit der Messung durch verschiedene Größen begrenzt.

**Ausschlags- und Kompensationsmethoden.** Die denkbar einfachste Anordnung für lichtelektrische Messungen geht aus Abb. 46 hervor, in der eine *Einzellen-Ausschlagsmethode* schematisch dargestellt ist. Vertauscht man Lösungsmittel und Lösung, so ergibt sich die Extinktion des gelösten Stoffes aus dem Verhältnis der beiden Ausschläge des Galvanometers. Dieses Verfahren setzt einmal voraus, daß die Lichtquelle während der beiden Messungen keine Helligkeitsschwankungen zeigt, und zweitens, daß Photostrom und Lichtintensität einander proportional sind<sup>1</sup>. Die letzte

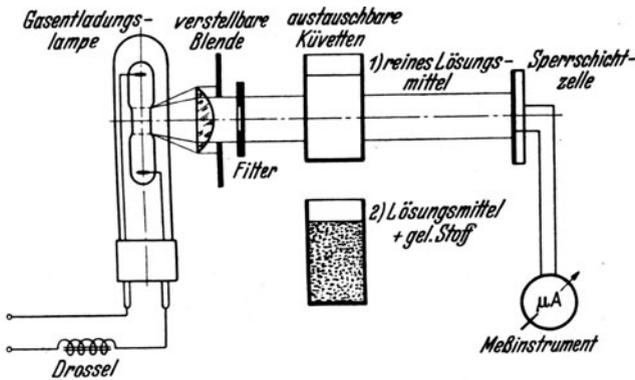


Abb. 46. Meßprinzip der Einzellen-Ausschlagsmethoden.

Bedingung bedeutet bereits eine Begrenzung der erreichbaren Reproduzierbarkeit. Da die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom vielfach von äußeren Bedingungen abhängt, *in keinem Fall* aber innerhalb von 0,1% gewährleistet ist (vgl. S. 71), stellt dies die äußerste erreichbare Grenze der Reproduzierbarkeit dar. In den weitaus meisten Fällen werden jedoch die oben diskutierten Eigenschaften der Zellen die Reproduzierbarkeit wesentlich herabsetzen, was besonders für die Verwendung von Photoelementen gilt. Benutzt man Alkalimetallzellen, so wird der Photostrom am besten elektrometrisch gemessen, z. B. durch die Aufladezeit des Elektrometerfadens auf eine bestimmte Spannung, oder durch den Spannungsabfall, den der Photostrom an den Enden eines Hochohmwiderstands hervorruft. Dabei muß man beachten, daß durch dieses Verfahren die an die Zelle angelegte Spannungsdifferenz verändert wird, so daß es auf die Verwendung

<sup>1</sup> Über Einzellen-Flimmermethoden vgl. S. 119

von Vakuumzellen im Bereich ihres Sättigungsstromes beschränkt ist.

Unabhängig davon, ob man galvanometrisch oder elektrometrisch mißt, ist bei Benutzung von Instrumenten mit Skalenablesung die Reproduzierbarkeit nach S. 88 schon durch den Ablesefehler begrenzt, da dieser sich nicht unter 0,5% drücken läßt (vgl. Abb. 45). Berücksichtigt man schließlich noch Nullpunktschwankungen und Empfindlichkeitsänderungen des Meßinstruments, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß bezüglich erreichbarer Genauigkeit derartige Ausschlagsmethoden den visuellen Methoden nicht überlegen sind, sondern gegebenenfalls die Unsicherheit des Meßergebnisses sogar recht beträchtlich erhöhen.

Dies gilt noch in besonderem Maße, wenn die Lichtquelle *Helligkeitsschwankungen* zeigt. Will man z. B. eine Extinktion von 0,100 messen, so mögen die Galvanometerausschläge entsprechend den Intensitäten  $J_0$  und  $J$  1000 bzw. 794 Skalenteile betragen. Hat sich nun die Lichtintensität bei der zweiten Messung infolge einer Netzschwankung z. B. um 1% erhöht, so mißt man statt dessen 802 Skalenteile, was einer Extinktion von 0,096 entspricht, d. h. man macht bereits einen Fehler von 4% in der Extinktion. Umgekehrt muß man die Lichtintensität auf etwa 0,2% konstant halten, damit der Extinktionsfehler nicht mehr als 1% beträgt. *Wie diese Rechnung zeigt, müssen bei Ausschlagsmethoden schon außerordentlich hohe Anforderungen an die Konstanz der Lichtquelle gestellt werden, damit man nur die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreicht.* Praktisch läßt sich diese Konstanz bei Netzanschlußgeräten kaum verwirklichen, so daß man auf die Verwendung von Akkumulatoren genügender Kapazität für die Lichtquelle angewiesen ist. Man muß dabei berücksichtigen, daß Spannungsschwankungen des Netzes bei Glühlampen wegen der steilen Charakteristik bei voller Belastung etwa 4- bis 5fach größere Helligkeitsschwankungen des ungefilterten Lichtes zur Folge haben, so daß schon sehr geringe Netzschwankungen außerordentlich große Fehler der Extinktionsmessung hervorrufen können.

Von Nullpunktsschwankungen und Empfindlichkeitsänderungen des Stromanzeigergeräts kann man sich dadurch weitgehend frei machen, daß man das Galvanometer bzw. Elektrometer nicht als Meß- sondern als Nullinstrument benutzt, indem man das durch den Photostrom am Elektrometerfaden hervorgerufene Potential durch eine geeignete Gegenschaltung auf das Potential Null kompensiert. Zur Kompensation verwendet man am besten ein Potentiometer, wobei sich die Extinktion aus dem Widerstandsverhältnis bei der aufeinander folgenden Messung von Lösung und

Lösungsmittel ergibt. Das Schema einer solchen Kompensationsanordnung ist in Abb. 47 dargestellt. Das vom Monochromatorspalt  $S$  ausgehende Licht fällt auf die Zelle  $Z$ , der Photostrom ruft an den Enden des Hochohmwiderstandes  $W_2^*$  einen Spannungsabfall hervor, der durch das Potentiometer  $W_3$  derart verschoben wird, daß der Elektrometerfaden wieder das Potential Null erhält. Als Nullinstrument dient das Elektrometer  $E$  mit den Schutzwiderständen  $W_4$ . Ist die Lichtintensität konstant und genügend groß, so ist die Reproduzierbarkeit der Messung durch die Ablesegenauigkeit des Potentiometers  $W_3$  gegeben. Am besten

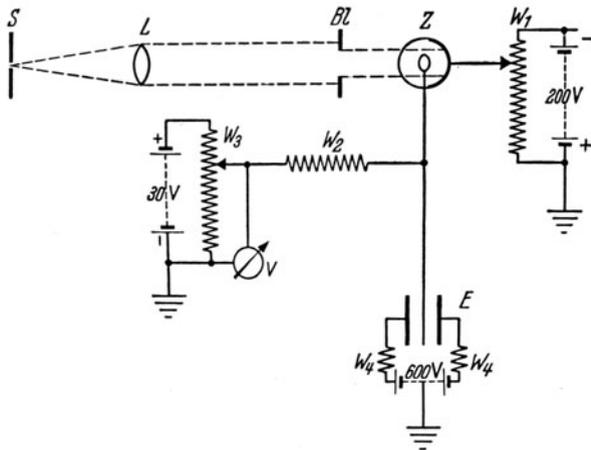


Abb. 47. Schema einer Einzellen-Kompensationsanordnung mit Alkalimetallzelle.

verwendet man einen Kurbelrheostaten. Steht ein solcher nicht zur Verfügung, so läßt sich die Kompensationsspannung auch mittels eines geeigneten, zum abgegriffenen Widerstand parallel gelegten Voltmeters  $V$  messen. Nach diesem Prinzip ist die von v. HALBAN und GEIGEL<sup>1</sup> beschriebene Anordnung aufgebaut, die als das erste brauchbare, lichtelektrische Spektralphotometer überhaupt bezeichnet werden kann. Bei Benutzung eines Voltmeters ist natürlich wieder die Genauigkeit der Skalenablesung für die Reproduzierbarkeit maßgebend. *Im übrigen ist auch bei Kompensationsmethoden die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom vorausgesetzt*, die deshalb in jedem Fall nachzuprüfen ist und

\* Geeignete Hochohmwiderstände nach KRÜGER bestehen aus mit Platin bestäubtem Bernstein; sie können bis zu  $10^{11}$  Ohm betragen und sind äußerst konstant; wichtig ist, daß der Widerstand keine Polarisationserscheinungen (induktive Aufladungen) zeigt. Hersteller: Prof. Krüger, Greifswald.

<sup>1</sup> v. HALBAN, H., u. H. GEIGEL: Z. physik. Chem. **96**, 214 (1920).

eine Steigerung der Reproduzierbarkeit über 0,1% hinaus begrenzt. Da infolge der Kompensation der Spannungsabfall an der Zelle stets der gleiche bleibt und man daher immer an derselben Stelle der Charakteristik arbeitet, lassen sich in diesem Fall auch *gasgefüllte Zellen* verwenden. Benutzt man ein Photoelement mit Galvanometer, so läßt sich die Kompensation auch mit Hilfe eines Galvanometers mit zwei Spulen erreichen, durch die Photostrom und Kompensationsstrom in entgegengesetzter Richtung fließen.

Um schließlich den großen Einfluß von *Helligkeitsschwankungen* der Lichtquelle zu verringern, die, wie erwähnt, die Reproduzierbarkeit der Messung besonders stark beeinträchtigen können, geht man zu *Zweizellenmethoden* über. Man läßt das Licht derselben Lichtquelle auf zwei Zellen fallen und kompensiert den Photo-

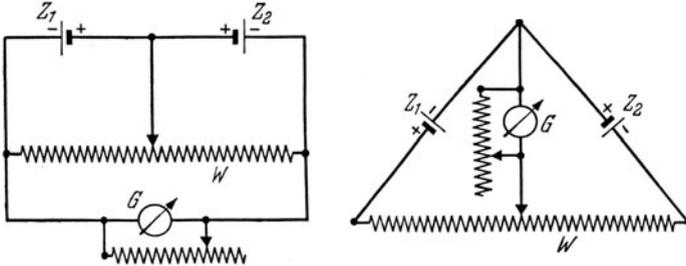


Abb. 48. Brückenschaltungen für Zweizellengeräte mit Photoelementen.

strom durch Veränderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Lichtbündel oder durch Abgleichung der Vorspannungen bei Alkalimetallzellen oder durch eine geeignete Brückenschaltung, wie sie in Abb. 48 für die Benutzung von Photoelementen in zwei Beispielen angegeben ist<sup>1</sup>. Das Elektrometer bzw. Galvanometer dient dabei als Nullinstrument. Da sich auf diese Weise die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle auf beide Zellen gleichmäßig auswirken und somit gegenseitig kompensieren, wird die Nullstellung weitgehend von ihnen unabhängig. Noch bessere Kompensation erreicht man, wenn man ein einziges Lichtbündel in geeigneter Weise (z. B. durch eine unter 45° geneigte Glasplatte oder durch ein Wollastonprisma) in zwei Bündel zerlegt und diese auf die beiden Zellen leitet. Dabei muß man darauf achten, daß nach der Teilung die Strahlenbündel nicht mehr durch Blenden

<sup>1</sup> Die beiden Schaltungen unterscheiden sich dadurch, daß bei der einen die gleichnamigen, bei der andern die ungleichnamigen Pole verbunden sind; die letztere läßt nach Angabe einiger Autoren die ungünstigen Eigenschaften der Photoelemente (Temperaturabhängigkeit, Ermüdung usw.) weniger hervortreten [vgl. L. A. Wood, Rev. Scient. Instr. 5, 295 (1934)].

irgendwelcher Art (z. B. Linsenfassungen) eingengt werden, da hierdurch die Kompensation natürlich verschlechtert wird. Bei guter Justierung des optischen Strahlengangs läßt es sich auf diese Weise erreichen, daß die Kompensation auch bei Zunahme der Lichtintensität um mehr als 100% (durch Ausschalten eines Widerstandes vor der Lampe) völlig erhalten bleibt.

Bringt man nun in den Strahlengang der einen Zelle die absorbierende Lösung, so entsteht am Nullinstrument ein Ausschlag, der ein Maß für die Extinktion bildet. Um ihren Zahlenwert zu erhalten, muß man einmal eine Lösung bekannter Extinktion unter gleichen Bedingungen messen. Dieser Ausschlag ist jedoch, da keine vollständige Kompensation mehr besteht, der Helligkeit der Lichtquelle proportional und deshalb bei Schwankungen dieser Helligkeit ebenfalls nicht mehr konstant. *Man kann daher auch auf diese Weise keine völlige Unabhängigkeit des Meßergebnisses von der Inkonzanz der Lichtquelle erreichen.* Dagegen sind die Schwankungen des Meßergebnisses infolge der teilweisen Kompensation nicht größer als die Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle. Will man also die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreichen, so muß man die Intensität der Lichtquelle auf wenigstens 1% und damit die an der Lampe liegende Spannung auf wenigstens 0,3% genau konstant halten, was ebenfalls die Benutzung der Netzspannung ohne besondere Stabilisierung ausschließt.

**Substitutionsmethoden.** Ausschlags- und Kompensationsmethoden besitzen nach dem Gesagten zwei grundsätzliche Nachteile, indem sie einerseits die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom voraussetzen und andererseits auf eine sehr hohe Konstanz der Intensität der Lichtquelle angewiesen sind. Diese Nachteile schränken den Wert dieser Methoden stark ein und machen die Meßergebnisse so unsicher, daß man mit visuellen Methoden im allgemeinen das gleiche oder sogar mehr erreichen wird. Damit ist aber der *wesentliche* Zweck objektiver Methoden, nämlich die Erreichung höherer Meßgenauigkeiten, verfehlt. Um ihn verwirklichen zu können, muß man zu *Substitutionsmethoden* übergehen, indem man die Extinktion der Lösung durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächung ersetzt, so daß der von den Photozellen gelieferte Strom während der ganzen Messung konstant bleibt und man eine *reine Nullmethode* vor sich hat. Verwendet man außerdem zwei Zellen in Kompensationsschaltung, so werden die wesentlichen durch die Eigenschaften der Zellen und durch Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle bedingten Fehlerquellen unwirksam, so daß alle Voraussetzungen für die Erreichung höherer Meßgenauigkeiten gegeben sind. Das Schema einer Zwei-

zellen-Substitutionsanordnung mit Alkalimetallzellen ist in Abb. 49 wiedergegeben. Die meßbare Lichtschwächung wird hier durch zwei Polarisationsprismen  $P$  und  $A$  dargestellt, von denen der Analysator  $A$  die Kreisteilung trägt. Die Lichtteilung geschieht mit der um  $45^\circ$  gegen die optische Achse des Lichtbündels geneigten Quarzplatte  $Q$ , die etwa 10% des Lichtes durch Reflexion auf die Vergleichszelle  $Z_2$  wirft. Die beiden Photoströme werden vor der Messung mit Hilfe der Spannungsregulierung  $W_1$  und  $W_2$  kompensiert<sup>1</sup>, als Nullinstrument dient das Elektrometer  $E$ . Im übrigen haben die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie in Abb. 47. Zwischen den beiden Methoden besteht insofern eine

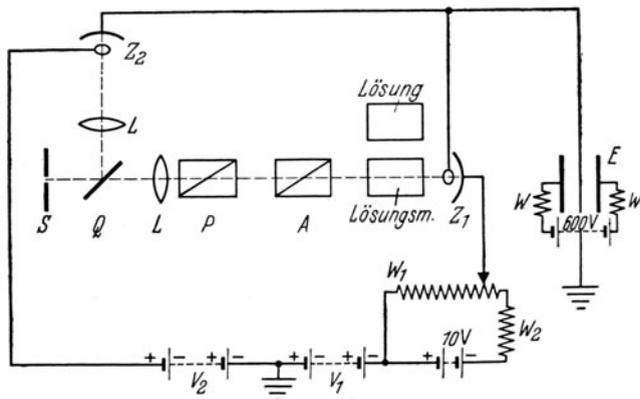


Abb. 49. Schema einer Zweizellen-Substitutionsanordnung mit Alkalimetallzellen.

Analogie, als in der Zweizellenanordnung lediglich der Hochohmwiderstand  $W_2$  der Abb. 47 durch die Kompensationszelle  $Z_2$  ersetzt ist, die einen mit der Beleuchtung variablen Widerstand darstellt. Bei Kompensation ist der Spannungsabfall des Photostroms an der Kompensationszelle gleich der Spannung  $V_2$ , die an der Zelle liegt.

Eine völlig analoge Anordnung läßt sich natürlich auch mit Photoelementen aufbauen, mit dem Unterschied, daß hier die Kompensation der beiden Photoströme nicht durch Regulierung der Vorspannung, sondern durch Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Lichtbündel (z. B. mit Hilfe einer Blende) erreicht wird. Allerdings wird dadurch, wie erwähnt, die Kompensation etwas weniger wirksam, man erreicht aber doch eine gute

<sup>1</sup>  $W_1$  ist ein in 10 Stufen unterteiltes Potentiometer von  $10^6$  Ohm,  $W_2$  ein in Stufen von 1 Ohm variierbarer Kurbelreostat von  $10^4$  Ohm. Auf diese Weise läßt sich die Spannung an  $Z_1$  sehr fein regulieren.

Konstanz des Nullpunktes, solange die Intensitätsschwankungen der Lichtquelle nicht sehr groß sind. Mit solchen Anordnungen läßt sich, wie später im einzelnen gezeigt werden soll (vgl. S. 117), ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit erreichen. Ist die Lichtintensität genügend groß bzw. sind die Zellen in dem benutzten Spektralgebiet genügend empfindlich, so liegt der auf S. 83 diskutierte Fall vor, daß die Reproduzierbarkeit allein durch die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächung begrenzt ist und so außerordentlich weit getrieben werden kann.

#### 4. Objektive Kolorimetrie.

Das wesentliche Merkmal des Meßprinzips kolorimetrischer Methoden, nämlich die Einstellung auf gleiche Extinktion zweier Lösungen desselben Stoffes und die dadurch bedingte Unabhängigkeit des Meßergebnisses von der spektralen Reinheit des verwendeten Lichtes (vgl. S. 22), wird dadurch nicht berührt, daß man die Registrierung der Extinktionsgleichheit nicht mehr durch das Auge, sondern durch die Photozelle vornimmt. *Im Gegenteil gewinnt diese Unabhängigkeit von der spektralen Reinheit des Lichtes gerade bei objektiven Methoden noch eine besondere Bedeutung dadurch, daß sich, wie später gezeigt werden wird (vgl. S. 99), der Einfluß mangelnder Monochromasie des Lichtes bei objektiven spektralphotometrischen Messungen praktisch überhaupt nicht ausschalten läßt*, wenn man die an sich erreichbare, den visuellen Methoden überlegene Reproduzierbarkeit wirklich ausnutzen will. Die prinzipielle Überlegenheit der Kolorimetrie gegenüber der Spektralphotometrie für relative Messungen (Konzentrationsbestimmungen) bleibt also durchaus bestehen.

Die oben diskutierten Eigenschaften der Photozellen, insbesondere die mangelnde Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und Photostrom bedingen es, daß man die Messung nicht gleichzeitig mit den beiden zu vergleichenden Lösungen und entsprechend mit zwei Zellen vornehmen kann, indem man etwa die Lösungen in die beiden Strahlengänge einer Zweizellenanordnung einbringt, sondern daß die Extinktionsgleichheit *nacheinander* mit der gleichen Zelle registriert werden muß. Eine zweite Zelle kann wieder lediglich dazu dienen, die Messung von Schwankungen der Lichtintensität unabhängig zu machen. Die kolorimetrische Messung verlangt also entweder für die beiden Küvetten bzw. die registrierende Zelle einen Verschiebungsmechanismus, der nach den früheren Überlegungen (vgl. S. 73) die Erreichung höchstmöglicher Reproduzierbarkeit verhindert, oder man verzichtet ganz auf die Vergleichsküvette und füllt Versuchs- und Vergleichslösung

nacheinander in den gleichen Tauchbecher und stellt durch Veränderung der Schichtdicke jeweils auf gleiche Extinktion ein. Dieses letztere Verfahren ist einwandfreier, es läßt sich jedoch mit Hilfe eines Präzisionsschlittens oder einer entsprechenden Drehvorrichtung auch mit dem erstgenannten eine Reproduzierbarkeit von 0,1% leicht und mit Sicherheit erreichen, und zwar im ganzen Empfindlichkeitsbereich der Zelle, was gegenüber den Möglichkeiten bei visuellen Methoden einen wesentlichen Fortschritt bedeutet. Dabei ist natürlich vorauszusetzen, daß die Ablesegenauigkeit der Schichtdicke diese Reproduzierbarkeit nicht beeinträchtigt. *Da bei der Einstellung auf Extinktionsgleichheit der beiden Lösungen Intensität und spektrale Zusammensetzung des Lichtes identisch bleiben, verlieren alle spezifischen Eigenschaften der Zellen ihren Einfluß, so daß die objektive kolorimetrische Konzentrationsbestimmung eine der sichersten und voraussetzungslosesten überhaupt darstellt.*

Leider sind lichtelektrische Kolorimeter bisher kaum im Handel zu haben, so daß man auf die Zusammenstellung der Meßanordnung aus Laboratoriumsmitteln angewiesen ist<sup>1</sup>. Eine von GOUDSMIT und SUMMERSON<sup>2</sup> beschriebene Anordnung mit Photoelementen besitzt die übliche Form eines DUBOSCQ-Kolorimeters mit umgekehrtem Strahlengang. Als Lichtquelle dient eine von einer Glühlampe beleuchtete Mattglasscheibe am Ort des Okulars, das durch eine Linse parallel gerichtete Licht wird durch ein Biprisma in zwei Bündel zerlegt, welche die Tauchstäbe und Tauchbecher durchsetzen, unter deren Boden sich die Photoelemente befinden, die in üblicher Weise über ein Galvanometer gegeneinandergeschaltet sind. Man füllt zunächst beide Becher mit der Vergleichslösung, stellt auf eine geeignete gleiche Schichtdicke ein und reguliert durch geringe Verschiebungen des Biprismas mit Hilfe von Justierschrauben das Galvanometer auf Null ein. Ersetzt man nun die Vergleichslösung in einem der Becher durch die Versuchslösung und verändert die Schichtdicke, bis das Galvanometer wieder Null zeigt, so ergibt sich die Konzentration der Versuchslösung in üblicher Weise nach der Kolorimetergleichung (21) aus dem Schichtdickenverhältnis bei den beiden Einstellungen. Der Zweck der Lichtteilung besteht auch hier lediglich darin, die Messung von den Schwankungen der Lichtintensität unabhängig zu machen, tatsächlich ist der zweite Tauchbecher

<sup>1</sup> Ein für die Praxis brauchbares lichtelektrisches Eintauchkolorimeter wird im Laboratorium des Verf. entwickelt.

<sup>2</sup> GOUDSMIT, A., u. W. H. SUMMERSON: J. biol. Chemistry 111, 421 (1935); Hersteller: Klett, New York.

eigentlich überflüssig, da sich die Kompensation der Photoströme auch mit Hilfe einer Differentialschaltung erreichen läßt (vgl. Abb. 48).

Ähnliche Anordnungen sind gelegentlich beschrieben worden<sup>1</sup>, sie unterscheiden sich lediglich durch die Art der Lichtteilung, die Form der Küvetten, die Auswahl der Lichtfilter, Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur der Lösungen usw. Wesentlich bleibt immer die Einhaltung des kolorimetrischen Meßprinzips, nämlich die Einstellung auf Extinktionsgleichheit zweier Lösungen lediglich durch Änderung der Schichtdicke.

### 5. Objektive Spektralphotometrie.

Die Bedeutung der spezifischen Eigenschaften der Photozellen für das Meßprinzip. Der früher hervorgehobene Gegensatz zwischen kolorimetrischen und spektralphotometrischen Methoden bez. ihrer *Eignung für relative Messungen* wird, wie schon erwähnt, durch Einführung der Photozelle an Stelle des Auges nicht abgeschwächt, sondern im Gegenteil noch erheblich verschärft. Auch dies hängt mit den spezifischen Eigenschaften der lichtelektrischen Zellen zusammen. Der grundsätzliche Unterschied kolorimetrischer und spektralphotometrischer Messungen besteht nach S. 32 darin, daß bei letzteren die als Grundlage der Konzentrationsbestimmung dienende „Eichkurve“ von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes abhängt, während kolorimetrische Messungen von der Zusammensetzung des Lichtes und ihren möglichen Änderungen völlig unabhängig sind. Diese Abhängigkeit der Eichkurve von der Zusammensetzung des Lichtes ist nun wesentlich größer als bei visuellen Methoden aus drei Gründen: a) Da eine genügende Empfindlichkeit der Messung nur bei genügend hoher Lichtintensität erreicht werden kann (vgl. S. 69), verlangen lichtelektrische Methoden im allgemeinen eine *erheblich hellere Lichtquelle* als visuelle Methoden<sup>2</sup>. Aus diesem Grunde ist man auf die Verwendung relativ breiter Filter bzw. weiter Spalte bei Benutzung von Monochromatoren angewiesen, was bedeutet, daß man stets mit mehr oder weniger polychromatischem Licht arbeitet, selbst wenn man zur Beleuchtung Spektrallampen benutzt, da man auch bei diesen zur Erreichung genügender Intensität keine zu engen Sperrfilter verwenden kann. b) Der Einfluß veränderlicher spektraler Zusammensetzung des Lichtes kann durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Zellen vervielfacht werden, wenn

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H. SELIGMAN: Diss. Zürich 1937.

<sup>2</sup> Dies gilt nur dann nicht, wenn man den Photostrom verstärkt (vgl. S. 120).

diese etwa für Streulicht oder für das von der zu messenden Substanz nicht absorbierte Licht wesentlich empfindlicher ist, als für das eigentliche Meßlicht, das durch den Schwerpunkt des Filters oder durch die Prismenstellung des Monochromators charakterisiert ist<sup>1</sup>. Dies kann besonders dann von Bedeutung werden, wenn die Messung in einem Spektralgebiet erfolgt, in welchem die Empfindlichkeitskurve der Zelle bereits stark abfällt. c) Auch die auf S. 72 erwähnte wechselnde *Oberflächenempfindlichkeit* der Zellkathoden hängt noch von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes ab, so daß die einzelne Messung und damit auch die Reproduzierbarkeit einer ganzen Eichkurve noch vom geometrischen Strahlengang abhängt. Dies bedeutet, daß geringfügige Änderungen in den Meßbedingungen, die für visuelle Methoden völlig belanglos sind, wie z. B. geringe Verschiebungen der Lichtquelle, Einengung des Strahlenbündels durch Blenden, Temperaturschwankungen, geringe Unterschiede der Küvetten usw. für die objektive Messung bereits Fehler hervorrufen können, die außerhalb der an sich erreichbaren Reproduzierbarkeit der Messung liegen, wobei immer wieder darauf hingewiesen sei, daß der *wesentliche* Zweck objektiver Messungen ja gerade in einer Erhöhung der Reproduzierbarkeit gegenüber visuellen Methoden besteht. Zieht man schließlich noch die *Temperaturabhängigkeit* des Photostroms sowie *Trägheits- und Ermüdungserscheinungen* bei manchen Zellentypen in Betracht, so ergeben sich aus dem Zusammenwirken aller dieser Faktoren von vornherein die Schwierigkeiten, welche der Aufstellung einer z. B. auf 0,1 % reproduzierbaren Eichkurve entgegenstehen.

Diese Überlegungen werden durch die Praxis vollauf bestätigt. In Abb. 50 sind die Eichkurven für die Konzentrationsbestimmung von Naphtholgelb in verdünnter Natronlauge in Analogie zu Abb. 13 für drei verschiedene, jeweils in engen Grenzen konstant gehaltene Belastungen der Beleuchtungslampe wiedergegeben. Zur Messung wurde eine Kompensationsmethode mit dem weiter unten beschriebenen Spektralphotometer von LANGE benutzt; zur spektralen Zerlegung des kontinuierlichen Lichtes diente ein Blaufilter mit einer Halbwertsbreite von etwa 1000 Å. Die Messungen zeigen in besonders starkem Maße den Einfluß mangelnder Monochromasie des Lichtes. Obwohl die Spannung an der Lampe nur innerhalb der Grenzen einer schwankenden Netzspannung variiert wurde, werden die durch die veränderte Zusammensetzung des Lichtes bedingten Fehler hier außerordentlich groß. Wie sich leicht

<sup>1</sup> Vgl. dazu z. B. H. v. HALBAN u. J. EISENBRAND: Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 25, 138 (1928).

aus den Kurven ablesen läßt, kann man bei einem Sprung von 20 Volt (10%) zwischen Eichung und späterer Messung einen Fehler bis über 60% in der Konzentrationsbestimmung machen! Nimmt man in erster grober Näherung an, daß Spannungsänderung und Fehler einander proportional sind, so bedeutet dieses Ergebnis, daß man die Spannung an der Lampe auf wenigstens 0,1% konstant halten muß, wenn man eine Reproduzierbarkeit der Eichkurve auf etwa 0,5% gesichert haben will, was nicht wesentlich mehr ist, als man mit visuellen Methoden auch erreichen kann. Eine so hohe Spannungskonstanz ist mit einfachen Mitteln

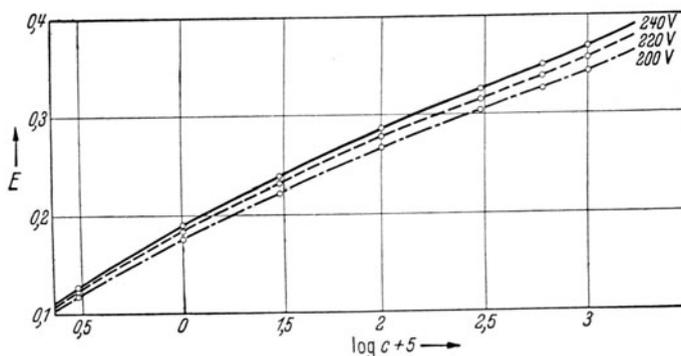


Abb. 50. Eichkurven für Naphtholgelb in  $5 \cdot 10^{-3}$  n NaOH nach lichtelektrischen Messungen bei verschiedener Lampenbelastung.

nicht zu erreichen, woraus sich ergibt, wie große Bedeutung die Polychromasie des Lichtes für die Meßgenauigkeit gewinnen kann. Hieraus folgt die Unzulässigkeit der gelegentlich aufgestellten Forderung<sup>1</sup>, daß man im Interesse einer möglichst großen Lichtintensität die Halbwertsbreite der verwendeten Filter so groß wie möglich halten soll. Man kann vielmehr durch Verwendung selektiver Lichtquellen oder enger Spektralfilter diese durch Schwankungen in der Zusammensetzung des Lichtes bedingten Fehler beträchtlich herabsetzen.

Selbst für den Fall, daß man den Spektralbereich genügend eng wählen kann und eine genügend konstante Spannungsquelle zur Verfügung hat, wird man eine langsame Änderung der Eichkurve infolge der durch *Alterung der Lampe* bewirkten Temperaturänderung des Glühfadens nicht vermeiden können, worauf neuerdings HAVEMANN<sup>2</sup> hingewiesen hat. HAVEMANN versucht die hierdurch bedingten Meßfehler dadurch zu umgehen, daß er durch

<sup>1</sup> Vgl. R. HAVEMANN: Biochem. Z. **301**, 105 (1939).

<sup>2</sup> HAVEMANN, R.: Z. angew. Chem. **54**, 105 (1941).

eine Testmessung einer geeigneten unveränderlichen Extinktion die jeweilige Abweichung von der ursprünglich aufgestellten Eichkurve, die durch den Alterszustand der Lampe und die gerade herrschende Netzspannung gegeben ist, bestimmt und mit Hilfe dieser Testmessung den aus der Eichkurve entnommenen Konzentrationswert korrigiert. Als Test dient eine Filterscheibe, deren Absorptionskurve der des zu bestimmenden Stoffes möglichst ähnlich sein soll und deren Extinktion innerhalb des Meßbereichs der Eichkurve liegt. Die Berechtigung dieses Verfahrens leitet HAVEMANN aus der von ihm gemachten Beobachtung ab, daß der durch eine bestimmte Helligkeitsänderung bewirkte Fehler in der Konzentration über den gesamten Verlauf der Eichkurve ungefähr konstant ist. Danach sollte also der Konzentrationsunterschied für zwei der Eichkurven in Abb. 50 im ganzen Meßbereich den gleichen prozentualen Wert aufweisen.

Diese Beobachtung HAVEMANNs trifft nun keineswegs allgemein zu und ist z. B. für die Eichkurven der Abb. 50 nicht einmal angenähert erfüllt. Nimmt man etwa an, daß die ursprüngliche Eichkurve bei 240 Volt Lampenspannung aufgenommen wurde (Kurve 1) und daß die spätere Konzentrationsbestimmung bei 220 bzw. 200 Volt erfolgt (Kurven 2 und 3), so würden die durch die Helligkeitsänderungen bewirkten Konzentrationsfehler in Prozenten für verschiedene Konzentrationen der zu bestimmenden Lösung folgende Werte annehmen:

Tabelle 4. Größe von Konzentrationsfehlern, die durch Veränderung der Eichkurve infolge Helligkeitsschwankungen vorkommen können.

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

Der Fehler steigt also in dem untersuchten Meßbereich der Eichkurve in einem Fall auf etwa den 5fachen, im andern Fall auf fast den 8fachen Betrag an. Aus einer einzigen Testmessung an irgend einem Punkt der Eichkurve läßt sich also über den Fehler bei einer anderen Extinktion nichts Bestimmtes aussagen. Dieses Ergebnis, daß der prozentuale Fehler unter Zugrundelegung verschiedener Eichkurven weder konstant ist noch einen gleichartigen Gang zeigt<sup>1</sup>, wurde mehrfach bestätigt, woraus sich ergibt, daß sich auch mit Hilfe einer Testmessung die durch variable

<sup>1</sup> Diese Beobachtung läßt sich auf Grund der Gleichung (13) auch theoretisch verständlich machen.

*Glühfadentemperatur bedingten Fehler bei Messungen mit polychromatischem Licht und Benutzung von Eichkurven nicht einmal so weit reduzieren lassen, daß man die Reproduzierbarkeit visueller Methoden erreicht.*

Diese Unreproduzierbarkeit der Eichkurven spielt sogar dann noch eine beträchtliche Rolle, wenn man zur Messung bestmöglich gereinigtes „monochromatisches“ Licht unter Verwendung von Spektrallampen in Verbindung mit einem Monochromator benutzt, wie eingehend nachgewiesen wurde<sup>1</sup>. Dies liegt daran, daß es auch bei Monochromatoren großer Dispersion nicht gelingt, eine einzige Spektrallinie der Lichtquelle auszublenden, da infolge der vielen Reflexionen immer etwas Streulicht anderer Wellenlängen aus dem Spalt austritt. Außerdem sind zahlreiche Spektrallinien, wie vor allem die meistbenutzten Hg-Linien, nicht einfach, sondern aus mehreren Komponenten zusammengesetzt, so daß man stets mit einem Anteil uneinheitlich zusammengesetzten Lichtes zu rechnen hat. Da sich die spektrale Zusammensetzung des Lichtes schon mit den geometrischen Bedingungen des Strahlenganges ändert (z. B. mit der Stellung der Lichtquelle vor dem Monochromatorspalt), und unter Berücksichtigung der Inkonzanz der spektralen Empfindlichkeitsverteilung der Zellen ist es verständlich, daß sich die Eichkurven nicht mit der Genauigkeit reproduzieren lassen, wie es die Empfindlichkeit der Photozelle an sich ermöglichen würde, selbst wenn man in der Lage ist, die Betriebsbedingungen der Lampe in sehr engen Grenzen konstant zu halten.

Die Unmöglichkeit, die durch Schwankungen in der Lichtzusammensetzung oder durch die spezifischen Eigenschaften der Photozellen bedingten Fehlerquellen soweit auszuschalten, daß man Eichkurven mit der an sich möglichen hohen Reproduzierbarkeit lichtelektrischer Extinktionsmessungen aufstellen könnte, führt zwangsläufig zu dem von KORTÜM und v. HALBAN vorgeschlagenen und stets bewährten Meßverfahren, für jede einzelne Messung einen optisch gleichartigen Standard desselben Stoffes und möglichst ähnlicher Extinktion zu verwenden, wodurch alle die beschriebenen Fehlerquellen unwirksam werden. Dies entspricht aber völlig einem *kolorimetrischen* Verfahren, weshalb es gelegentlich auch als „*Feinkolorimetrie*“ bezeichnet worden ist. *Nur dieses Verfahren bietet die unbedingte Sicherheit, daß man eine gegenüber visuellen Methoden wesentlich höhere Reproduzierbarkeit der Messung und damit eine entsprechend große Genauigkeit der Kon-*

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem., Abt. A 170, 212 (1934).

zentrierungsbestimmung in jedem einzelnen Fall auch wirklich erreicht.

Die mangelnde Monochromasie auch des (für photometrische Zwecke) bestmöglich gereinigten Lichtes hat nach den Überlegungen der S. 101 weiterhin zur Folge, daß auch die absoluten Werte der gemessenen Extinktionen bei objektiven spektralphotometrischen Methoden wesentlich ungenauer sind, als die Reproduzierbarkeit der Messung es erwarten läßt. Nimmt man zur Vereinfachung an, das spektral uneinheitliche Licht enthalte neben der Hauptwellenlänge  $\lambda_0$  nur eine einzige Nebenlinie der Wellenlänge  $\lambda_1$  und mit dem Intensitätsverhältnis  $J_1/J_0 = i_1$ , so vereinfacht sich Gleichung (13) zu

$$E = E_0 + \log \frac{1 + i_1}{1 + i_1 \cdot 10^{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \cdot c \cdot d}} = \log \frac{1 + i_1}{10^{-\varepsilon_0 c d} + i_1 \cdot 10^{-\varepsilon_1 c d}}. \quad (42)$$

Wählt man für  $i_1$  einen bestimmten wahrscheinlichen Wert und entnimmt die einzelnen Werte für  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_1$  einer möglichst sorg-

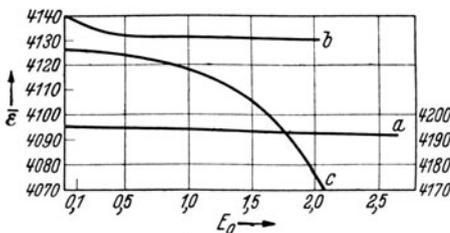


Abb. 51. Abhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten von der gemessenen Extinktion bei Benutzung spektral unreinen Lichtes. (Berechnet.)

fältig (spektrographisch) gemessenen Absorptionskurve, so kann man den mittleren Extinktionskoeffizienten  $\bar{\varepsilon}$  für verschiedene Werte von  $E$  ausrechnen. Dies ist für drei praktisch vorkommende Fälle nach Messungen am 2,4-Dinitrophenolation geschehen, die berechneten Werte sind in Abb. 51 in Abhängigkeit von  $E$  dargestellt. Als  $\lambda_0$  wurde

die im Gebiet steilen Bandenabfalls gelegene Hg-Linie  $436 \text{ m}\mu$  gewählt. Kurve  $a$  (rechte Ordinate) entspricht dem Verlauf von  $\bar{\varepsilon}$  für zwei etwa  $10 \text{ \AA}$  auseinanderliegende Komponenten der Liniengruppe  $436 \text{ m}\mu$  selbst mit  $\varepsilon_0 = 4130$  und  $\varepsilon_1 = 4260$ ;  $i_1$  ist gleich 1 gesetzt, was ebenfalls angenähert zutrifft. Man sieht, daß  $\bar{\varepsilon}$  mit wachsendem  $E$  abnimmt, und zwar beträgt die Änderung innerhalb des meßtechnisch bequem zugänglichen Gebietes von  $0,1 < E < 1,5$  etwa  $0,05\%$ , ist also ziemlich klein, übersteigt aber bereits die an sich mögliche Meßgenauigkeit (vgl. S. 117). Kurve  $b$  (linke Ordinate) ist berechnet unter der Annahme, daß das Licht von  $\lambda_0 = 436 \text{ m}\mu$  mit  $\varepsilon_0 = 4130$   $0,1\%$  Licht von  $\lambda_1 = 366 \text{ m}\mu$  mit  $\varepsilon_1 = 14600$ , Kurve  $c$  unter der Annahme, daß es  $0,1\%$  Licht von  $\lambda_1 = 491 \text{ m}\mu$  mit  $\varepsilon_1 = 450$  enthält. Beide Annahmen treffen bei einfacher monochromatischer

Zerlegung ungefähr zu. Hier beträgt die Abnahme von  $\bar{\epsilon}$  in dem genannten Extinktionsbereich bereits 0,2 bzw. 0,5%. Um diesen Betrag sind also die absoluten Werte des Extinktionskoeffizienten unsicher, woraus hervorgeht, daß außerordentlich geringe Beimengungen des Lichtes die Absolutwerte bereits beträchtlich zu fälschen vermögen. In der Praxis liegen die Verhältnisse natürlich noch wesentlich ungünstiger, weil stets Streulicht mehrerer Spektrallinien und außerdem noch Beiträge der zahlreichen Continua des Hg-Bogens vorhanden sind. Die wirkliche Abhängigkeit des  $\bar{\epsilon}$  von der Extinktion wird sich daher aus einer Überlagerung

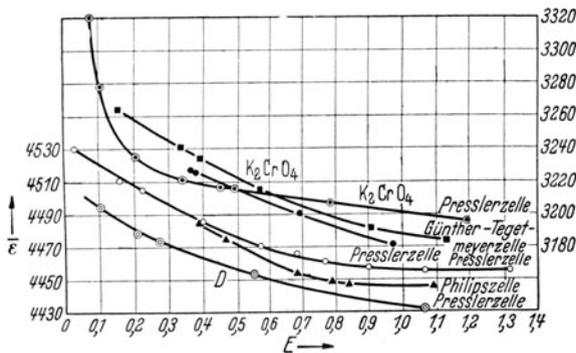


Abb. 52. Der Extinktionskoeffizient von 2,4-Dinitrophenolat und  $K_2CrO_4$  bei  $436 m\mu$  in Abhängigkeit von der Extinktion nach Messungen mit verschiedenen Zellen.

einer Reihe von Kurventypen der Abb. 51 ergeben. Wie aus Abb. 52 hervorgeht, treten praktisch innerhalb des genannten Meßbereichs Änderungen in  $\bar{\epsilon}$  von mehreren Prozenten auf, die außerdem noch für verschiedene Zellen infolge ihrer unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeitsverteilung beträchtliche Unterschiede zeigen. Alle Messungen sind mit der Liniengruppe  $436 m\mu$  des Hg-Bogens bei einfacher monochromatischer Zerlegung gemacht. Besonders ist darauf hinzuweisen, daß auch die mit doppelt gereinigtem Licht aufgenommene Kurve (*D* mit Doppelmonochromator nach HALLE-MÜLLER) sich von den übrigen nicht wesentlich unterscheidet, so daß also auch in diesem Fall noch merkliche Anteile von Streulicht vorhanden sein müssen. Auch bei bestmöglicher Reinigung des Lichtes übersteigen die durch Streulicht verursachten Fehler der absoluten Extinktionswerte die Empfindlichkeit der lichtelektrischen Methoden um wenigstens zwei Zehnerpotenzen; diese erweisen sich also ebenfalls als wenig geeignet für Absolutmessungen, was die auf S. 37 gezogenen Folgerungen bestätigt. Lediglich mit Verstärkeranordnungen lassen sich

auch absolute Extinktionskoeffizienten lichtelektrisch messen, worauf später einzugehen sein wird (vgl. S. 124).

**Gebräuchliche lichtelektrische Spektralphotometer mit Photoelementen.** Der Vorteil der Photoelemente gegenüber den Alkalimetallzellen, keiner Saugspannung zu bedürfen und eine hohe Stromempfindlichkeit zu besitzen, hat dazu geführt, daß fast sämtliche im Handel befindlichen lichtelektrischen Spektralphotometer mit Photoelementen ausgerüstet sind trotz der günstigeren Eigenschaften, welche die Alkalimetallzellen für photometrische Zwecke aufweisen (vgl. S. 81). Im folgenden seien einige der gebräuchlichsten Geräte und ihre Besonderheiten kurz angegeben<sup>1</sup>.

Nach dem *Einzelzellen-Ausschlagsverfahren* der Abb. 46 arbeiten z. B. das „Neo-Helcometer“<sup>2</sup> sowie die von SCHMIDT<sup>3</sup> und von LANDT und HIRSCHMÜLLER<sup>4</sup> angegebenen Geräte. Sie besitzen daher auch alle für dieses Meßverfahren angegebenen Nachteile, die durch die Voraussetzung der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom und durch die Abhängigkeit von Schwankungen der Lichtintensität bedingt sind (vgl. S. 89). Um letztere nach Möglichkeit unwirksam zu machen, wird dem „Neo-Helcometer“ ein Netzkonstanthalter beigegeben, der bestehend aus Transformator, Drosselspulen und Kondensatoren die Lampenspannung von 6 Volt auch bei Spannungsschwankungen von  $\pm 15\%$  auf  $\pm 0,5\%$  konstant zu halten vermag. Dadurch wird die Helligkeit der Lampe auf etwa 2% konstant gehalten, was allerdings bei kleinen Extinktionen noch recht beträchtliche Fehler hervorrufen kann (vgl. S. 90). Zum Ausgleich der bei Alterung der Lampe auftretenden Helligkeitsabnahme wird der neuen Lampe ein Zusatzwiderstand vorgeschaltet, der im Lauf der Zeit langsam ausgeschaltet werden kann. An Stelle der Glühlampe ist für monochromatische Beleuchtung auch eine Natriumlampe vorgesehen. Als Filter dienen SCHOTTSche Filtergläser, als Meßinstrument ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $0,2 \mu\text{A}$ .

Mit praktisch monochromatischer Beleuchtung arbeiten die von SCHMIDT bzw. LANDT und HIRSCHMÜLLER angegebenen Geräte, die mit Gasentladungslampen (Na, Hg, Tl, Cd usw.) ausgerüstet sind, wie sie neuerdings von Osram in den Handel gebracht werden. Zur Isolierung der einzelnen Spektrallinien dienen Sperrfilter

<sup>1</sup> Zahlreiche weitere Literaturangaben bei A. HENRICI u. G. SCHEIBE sowie F. MÜLLER: Physik. Methoden der anal. Chemie, 3. Teil. Leipzig 1939.

<sup>2</sup> Hersteller: F. Hellige, Freiburg, Br.

<sup>3</sup> SCHMIDT, TH. W.: Z. Instrumentenkunde 55, 336, 357 (1935). Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

<sup>4</sup> LANDT, E., u. H. HIRSCHMÜLLER: Z. Zuckerind. 87, 449 (1937). Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

verschiedener Art<sup>1</sup>. Die Abhängigkeit des Meßresultats von Netzspannungsschwankungen ist bei diesen Lampen geringer als bei Glühlampen, insbesondere ändert sich die spektrale Zusammensetzung des Lichtes durch Änderungen der Belastung nur unwesentlich, so daß die dadurch verursachten Fehler nicht ins Gewicht fallen. Trotzdem ist natürlich auch bei diesen Geräten eine stabilisierte Netzspannung die Voraussetzung für richtige Ergebnisse innerhalb der früher angegebenen Grenzen. Sie unterscheiden sich im wesentlichen in der Strahlenführung. Bei dem Gerät von SCHMIDT sind Lampe, Küvette und Photozelle ohne Zwischenschaltung einer Linse direkt hintereinander angeordnet, der Strahlengang wird durch veränderliche Lochblenden festgelegt. Dadurch wird ein Maximum an Lichtintensität erreicht, dagegen ist wegen der Divergenz des Strahlenbündels die wirksame, durchlaufene Schichtdicke der Lösung nicht gut definiert. Im Gegensatz dazu ist in dem Instrument von LANDT und HIRSCHMÜLLER mit Hilfe einer geeigneten Optik und einer Reihe von Blenden besondere Sorgfalt auf die Strahlenführung verwendet, damit kein Streulicht auf die Zelle fallen kann. Das Licht durchsetzt den Trog mit kleiner Divergenz, so daß die effektive Schichtdicke mit der wirklichen Schichtdicke der Küvette praktisch identisch ist. Auf diese Weise sind auch absolute Messungen zur Berechnung von Extinktionskoeffizienten möglich<sup>2</sup>. Praktisch hat dies jedoch nach den Ausführungen von S. 103 nur dann eine Bedeutung, wenn man sich mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten der Absolutwerte begnügt, wie es bei Serienmessungen häufig der Fall ist, da auch bei Verwendung von Spektrallampen mit Sperrfiltern die Zusammensetzung des Lichtes so undefiniert ist, daß man keine absoluten, sondern nur Mittelwerte erhält. Für relative Messungen, für welche diese Geräte in erster Linie in Frage kommen, spielt jedoch der Strahlengang keine Rolle, da alle durch ihn gegebenen Fehler durch die Aufstellung einer „Eichkurve“ wegfallen. Dies gilt natürlich nur so lange, wie Eichung und spätere Messung unter gleichen Bedingungen erfolgen, also z. B. unter Benutzung gleicher Blenden in dem Instrument von SCHMIDT. Auf zahlreiche andere Konstruktionen<sup>3</sup>, die nach dem gleichen Einzellen-Auschlagsverfahren arbeiten, soll nicht im einzelnen eingegangen werden, da sie nichts wesentlich Neues bieten.

<sup>1</sup> Über derartige Filter vgl. z. B. H. ALBERTUM u. M. REGER: *Licht* **3**, 141 (1933); BOWEN, E. J.: *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 76.

<sup>2</sup> Dieses Gerät wurde ursprünglich für die Charakterisierung von Zuckerlösungen, d. h. für absolute Messungen konstruiert.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. K. A. EVELYN: *J. biol. Chemistry* **115**, 63 (1936); YOE, J. H. *Ind. Engng. Chem. analyt. Edit.* **7**, 281 (1935) und zahlreiche andere.

Als *Strommeßinstrument* ist jedes genügend empfindliche Galvanometer brauchbar, das keinen zu hohen Eigenwiderstand besitzt, da sonst die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom besonders groß werden (vgl. S. 72). Da Photoelemente einen inneren Widerstand in der Größenordnung von 1000 Ohm besitzen, muß der aperiodische Grenzwiderstand des Galvanometers ebenfalls von dieser Größenordnung sein, damit rasche Einstellung erfolgt. Als sehr bequem haben sich tragbare Galvanometer mit Lichtzeigern erwiesen, wie z. B. das Lichtmarkengalvanometer<sup>1</sup> mit einem Eigenwiderstand von 22 Ohm, einem aperiodischen Grenzwiderstand von 1500 Ohm und einer Empfindlichkeit von  $3 \cdot 10^{-8}$  Amp./Skalenteil oder das Multi-

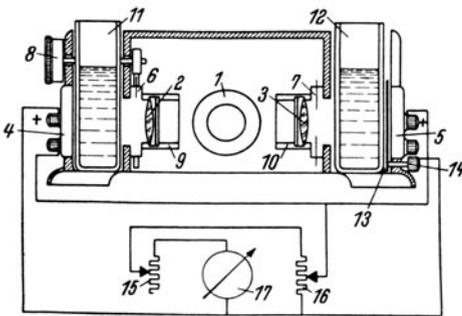


Abb. 53. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach LANGE.

flexgalvanometer<sup>2</sup> mit einem Eigenwiderstand von 1000 Ohm, einem aperiodischen Grenzwiderstand von 10000 Ohm und einer Empfindlichkeit von  $4 \cdot 10^{-9}$  Amp./Skalenteil. Letzteres wird auch für Ausschlagsmethoden mit einer direkt in Extinktionen geteilten Skala geliefert.

Nachdem *Zweizellen-Kompensationsverfahren* arbeitet

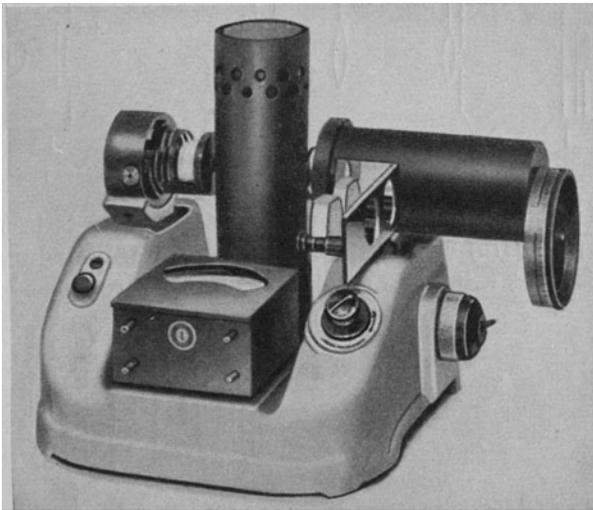
das vielgebrauchte Spektralphotometer nach LANGE<sup>1</sup>, das schematisch in Abb. 53 dargestellt ist. *1* ist die Glühlampe (15 bzw. 4 Watt), die auch durch eine Na- oder Hg-Lampe ersetzt werden kann. Die Linsen *2* und *3* richten die Strahlung parallel und werfen sie auf die Photozellen *4* und *5*. Die Irisblenden *6* und *7* dienen zur Kompensation der beiden Photoströme. Die eine derselben ist mit einer Meßtrommel *8* gekoppelt. In die Lichtschutzrohre *9* und *10* können Farbfilter eingesteckt werden. *11* und *12* sind die Küvetten, *13* eine Verdunkelungsklappe für die Verdunkelung der einen Zelle, um eine definierte Empfindlichkeit einstellen zu können. Die Widerstände *15* und *16* dienen zur Empfindlichkeitsregelung des Meßinstruments *17*. Wegen der Abhängigkeit des Ausschlags von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle ist ein Spannungsstabilisator als Netzanschlußgerät vorgesehen, das die Spannung selbst bei Schwankungen von 10% auf 0,1% konstant halten soll. Wichtig ist die Füllhöhe der Küvetten, die stets gleich

<sup>1</sup> Hersteller: Siemens-Halske, Berlin.

<sup>2</sup> Hersteller: B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

gehalten werden muß, da das von der Oberfläche durch Totalreflexion auf die Zellen gelangende Streulicht sonst verschiedene Intensität besitzt und beträchtliche Fehler hervorrufen kann. Auch Anordnungen dieser Art sind mehrfach beschrieben worden<sup>1</sup>, ohne daß wesentliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Konstruktionen bestehen.

Wesentlich sicherere Ergebnisse als mit den bisher beschriebenen Geräten erreicht man nach dem früher Gesagten mit dem *Zweizellen-Substitutionsverfahren*. Die verschiedenen im Handel be-



[Abb. 54. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach HILGER.

findlichen Geräte unterscheiden sich gewöhnlich durch die verwendete Lichtschwächungseinrichtung. Das von HILGER<sup>2</sup> konstruierte Gerät (vgl. Abb. 54 und 55) besitzt zur Lichtschwächung eine mit Trommel und Teilung versehene Meßblende *E*, ähnlich wie die des PULFRICH-Photometers (vgl. Abb. 15). Als Lichtquelle dient eine 100-Watt-Lampe *A*, deren Glühfaden durch die Optik *B* und *C* auf der Meßphotozelle *D* abgebildet wird. In dem Strahlengang zwischen *A* und *D* befinden sich die auswechselbaren Küvetten für Lösung und Lösungsmittel. Durch eine zweite Irisblende *G* vor der Kompensationszelle *F* werden die beiden Photoströme auf Null abgeglichen.

<sup>1</sup> Weitere Literaturangaben siehe z. B. bei G. KORTÜM: Z. angew. Chem. 50, 193 (1937).

<sup>2</sup> A. Hilger, London.

In einem von HAVEMANN<sup>1</sup> angegebenen Gerät (vgl. die schematische Abb. 56) erfolgt die meßbare Lichtschwächung durch Abstandsänderung der Meßphotozelle  $Z_1$  von einer Milchglasscheibe  $S_1$ , die durch die zu messende Lichtintensität beleuchtet wird<sup>2</sup>. Der Abstand kann an einer Meßtrommel abgelesen werden, die insgesamt mögliche Verschiebung entspricht 1000 Trommelteilen. Hinter einer zweiten Milchglasscheibe  $S_2$  und der Irisblende  $B$  befindet sich die Kompensationszelle  $Z_2$ . Zwischen Kü-

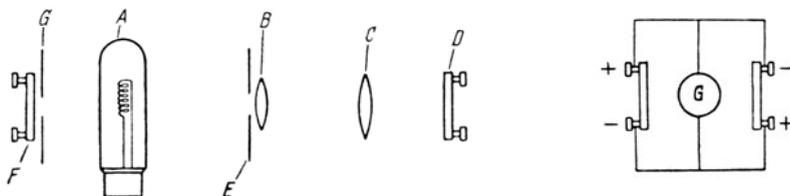


Abb. 55. Strahlengang und Schaltschema des Spektralphotometers nach HILGER.

vette und Milchglasscheibe können Filter eingeschaltet werden. Die Glühlampe (100 Watt), die auch durch Gasentladungslampen ersetzbar ist, ist mit einem Zylinder aus ultrarotabsorbierendem

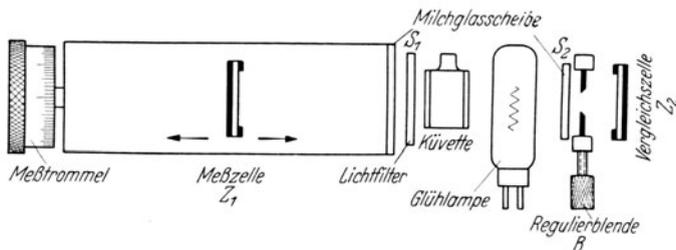


Abb. 56. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach HAVEMANN.

Glas umgeben, der die Wärmestrahlung absorbieren soll. Wegen des Fehlens einer Richtoptik ist auch hier auf konstante Füllhöhe der Küvetten zu achten. Da die als eigentliche Lichtquelle dienende Milchglasscheibe nicht punktförmig ist, fällt die Helligkeit nicht mit dem Quadrat der Entfernung der Meßzelle ab, die Messung gibt deshalb auch keine absoluten Extinktionswerte, was aber für relative Messungen belanglos ist, da die Konzentrationsbestimmung stets auf Grund einer Eichkurve (Trommelteile aufgetragen gegen Konzentration) erfolgt.

<sup>1</sup> HAVEMANN, R.: Biochem. Z. **301**, 105 (1939); **306**, 224 (1940). Hersteller: W. Kauhausen, Berlin-Dahlem.

<sup>2</sup> Nach dem gleichen Prinzip arbeiten auch die von R. SHOOK und B. SCRIVENER [Rev. sci. Instruments **3**, 553 (1932)] sowie von R. SEIFERT Süddtsch. Apotheker-Ztg. **73**, 597 (1933)] angegebenen Anordnungen.

Die bisher beschriebenen Geräte besitzen weiterhin den Nachteil, daß der Zusammenbau der Einzelteile einschließlich der Lichtquelle in einem relativ kleinen, geschlossenen Gehäuse *Temperaturänderungen* hervorruft, die sowohl wegen der Temperaturabhängigkeit der Absorption zahlreicher Stoffe wie auch wegen der Temperaturabhängigkeit des Photostroms der Halbleiterzellen eine zusätzliche, beträchtliche Fehlerquelle bilden können. Da Temperaturkoeffizienten der Extinktion bis zu 1 % pro Grad und mehr gemessen

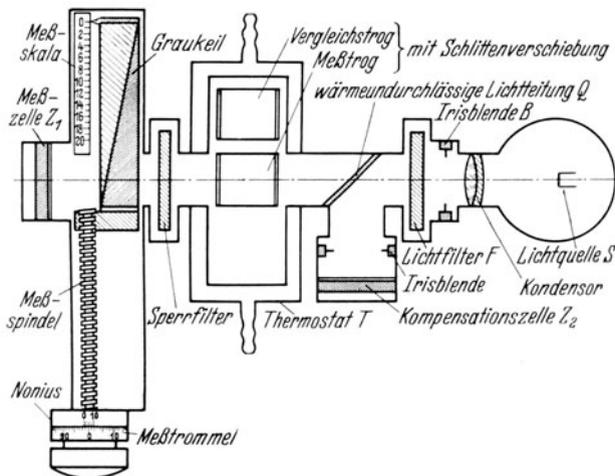


Abb. 57. Schematischer Schnitt durch das Spektralphotometer nach KORTÜM.

sind, ist für Konzentrationsbestimmungen, die eine Genauigkeit von weniger als 1 % erreichen sollen, schon aus diesem Grund eine sorgfältige Definition der Temperatur der zu messenden Lösungen unerlässlich. Sie ist bei dem von KORTÜM<sup>1</sup> beschriebenen Gerät gewährleistet (vgl. Abb. 57). Als Lichtquelle *S* dient eine Glühlampe mit möglichst punktförmigem Leuchtkörper, eine Wolfram-Punktlichtlampe<sup>2</sup> oder eine Osram-Spektrallampe, die an einer Akkumulatorenbatterie oder stabilisierten Netzspannung liegt. Die Irisblende *B* dient zur Regulierung der Gesamthelligkeit, der Kondensator *L* macht das Licht parallel bzw. schwach konvergent. Eine unter 45° zur optischen Achse geneigte Glasplatte *Q* dient als Lichtteilung für die Meßzelle *Z*<sub>1</sub> und die Kompensationszelle *Z*<sub>2</sub>. Die Flüssigkeitsküvette befindet sich in einem mit Fenstern versehenen Trogkasten *T* mit doppelten Wänden und Boden von etwa

<sup>1</sup> KORTÜM, G.: Z. angew. Chem. **54**, 442 (1941). Hersteller: E. Bühler, Tübingen.

<sup>2</sup> Hersteller: Osram, Berlin.

1 cm Zwischenraum, durch welchen Thermostatenwasser gepumpt wird. Als meßbare Lichtschwächung dient ein Graukeil aus Graphit<sup>1</sup> oder Grauglas von 100 mm nutzbarer Länge und 40 mm Breite<sup>2</sup> mit einer Steigung von  $E = 0,01$  mm, so daß eine Gesamt extinction von 1 gemessen werden kann. Der Keil wird mittels einer Präzisionsspindel mit 5 mm Steigung verschoben, die zugehörige Trommel ist in 500 Teile geteilt, so daß noch  $10^{-2}$  mm

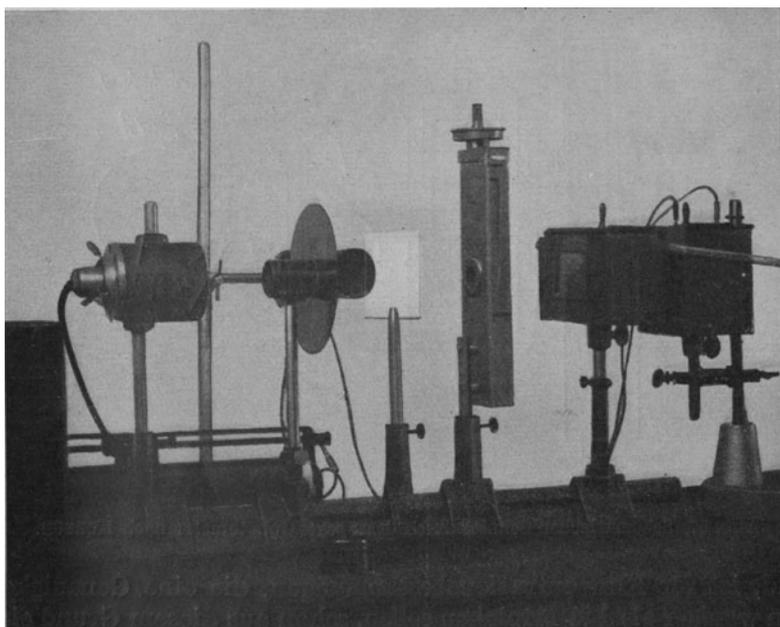


Abb. 58a. Lichtelektrisches Spektralphotometer aus Laboratoriumshilfsmitteln gebaut.

Keilverschiebung ablesbar sind. Auf diese Weise läßt sich eine Extinction von 0,1 noch auf 0,1% genau ablesen. Als Nullinstrument dient z. B. das Multiflexgalvanometer. Zum Ausblenden verschiedener Spektralbereiche dienen Lichtfilter  $F$  verschiedener Dicke (Zeiss- bzw. Schottfilter). Das Gerät kann unter Verwendung von Glasoptik bis  $365\text{ m}\mu$  benutzt werden. Die Temperaturkonstanz der Lösungen beträgt wenigstens  $\pm 0,1^\circ$ . Eine aus Laboratoriumsmitteln zusammengestellte sowie eine im Handel befindliche Ausführung des Geräts zeigen die Abb. 58a und b.

<sup>1</sup> Hersteller: Zeiss-Ikon, Dresden.

<sup>2</sup> Die durchstrahlte Fläche des Keils beträgt etwa  $7\text{ cm}^2$ , so daß ev. geringe Unregelmäßigkeiten in der Steigung sich herausmitteln.

**Anordnungen für Präzisionsmessungen mit Alkalimetallzellen.**  
Die Überlegenheit der Alkalimetallzellen gegenüber den Photoelementen auf Grund der S. 69ff dargestellten spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Zellentypen sichert ihnen für Präzisionsmessungen den unbedingten Vorzug, wobei die Nachteile der notwendigen Saugspannung und der elektrometrischen Messung in Kauf zu nehmen sind. Naturgemäß ist die Verwendung von Alkalimetallzellen nur dann sinnvoll, wenn man alle die Mes-

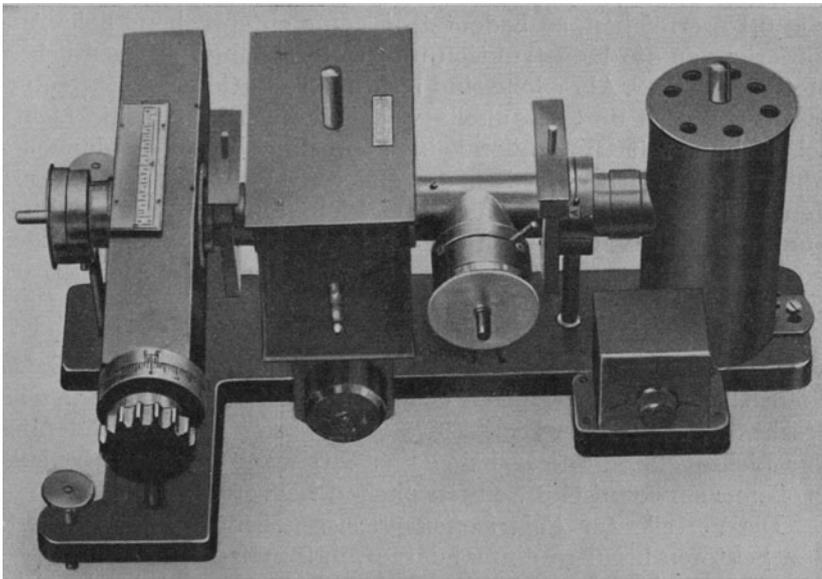


Abb. 58b. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach KORTÜM.

sung beeinträchtigenden Fehlerquellen von vornherein soweit wie möglich ausschaltet, d. h. wenn man Substitutionsverfahren anwendet. Trotzdem wird in der weitaus größten Zahl der beschriebenen, mit Alkalizellen arbeitenden Anordnungen die Ausschlags- oder Kompensationsmethode verwendet<sup>1</sup>, und nur in wenigen Fällen sind wahre Nullmethoden beschrieben worden<sup>2</sup>, die allein Gewähr für die Erreichung höchster Genauigkeit bieten. Auf letztere

<sup>1</sup> Zahlreiche Literaturangaben z. B. bei G. KORTÜM: *Z. angew. Chem.* **50**, 193 (1937); ZINZADZE, CH.: *Ind. Engng. Chem. analyt. Edit.* **7**, 280 (1935). MÜLLER, F.: *Die photoelektrischen Methoden der Analyse. Physik. Meth. d. analyt. Chemie*, 3. Teil. Leipzig 1939.

<sup>2</sup> v. HALBAN, H., u. K. SIEDENTOPF: *Z. physik. Chem.* **100**, 208 (1922); KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: *Z. physik. Chem., Abt. A* **170**, 212 (1934); FOLLETT, D. H.: *Proc. physic. Soc.* **46**, 499 (1934).

soll aus den genannten Gründen im folgenden allein eingegangen werden. Das Prinzip der Messung mit zwei Zellen ist bereits in Abb. 49 dargestellt.

Bei Benutzung von Alkalimetallzellen läßt es sich infolge ihrer hohen Empfindlichkeit leicht erreichen, daß die Reproduzierbarkeit der Methode nicht mehr durch den kleinsten von der Zelle noch registrierten Intensitätsunterschied  $dJ$  begrenzt wird, sondern durch die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung (vgl. S. 84). Will man eine Reproduzierbarkeit unterhalb von 0,1% erreichen, so bedeutet dies eine entsprechend hohe Anforderung an die Konstruktion und Unterteilung der eigentlichen Meßvorrichtung. Als solche sind bisher Polarisationsprismen, rotierende Sektoren und Graukeile verwendet worden. Da die Lichtschwächung mit Graukeilen keine absolute Schwächung darstellt, sondern erst mit Hilfe einer der anderen Methoden geeicht werden muß und außerdem durch Ungleichmäßigkeiten in der Steigung des Keils gelegentlich auch bei relativen Messungen Fehler vorkommen können, welche die höchstmögliche Reproduzierbarkeit der Methode beeinträchtigen, kommen praktisch im wesentlichen die beiden ersten Schwächungsmethoden in Betracht. Die Verwendung von Meßblenden wird durch die Forderung, daß das Lichtbündel über den ganzen Querschnitt homogen sein muß, sehr erschwert, ebenso die Lichtschwächung durch Abstandsänderung der Lichtquelle, da diese bei elektrometrischer Messung ebenfalls größere meßtechnische Schwierigkeiten hervorrufen müßte.

Die Vorteile der *Polarisationsprismen* gegenüber den rotierenden Sektoren beruhen einmal darauf, daß man auch Extinktionen  $E < 0,3$  direkt messen kann und daß der Extinktionsbereich, innerhalb dessen der Fehler auf den doppelten Betrag des minimalen Fehlers ansteigt, etwa doppelt so groß ist wie beim rotierenden Sektor (vgl. S. 85). Zweitens erfordert der rotierende Sektor eine recht komplizierte Mechanik, wenn man seine Extinktion *während des Umlaufs* ändern will, wie dies für die Messungen notwendig ist, während die Drehung des Analysators lediglich eine sorgfältige Zentrierung der Drehachse voraussetzt. Dem stehen die Nachteile gegenüber, daß die zur Verfügung stehende Lichtintensität bereits im Polarisator zur Hälfte verlorenggeht und daß die Prismenanordnung eine sehr sorgfältige Justierung des ganzen Strahlenganges erfordert. Wie Versuche im einzelnen gezeigt haben<sup>1</sup>, lassen sich Glan-Prismen, die wegen ihrer Luftzwischen-schicht den größten Durchlaßbereich im UV aufweisen, für genaue

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem., Abt. A 170, 212 (1934).

Intensitätsänderungen nicht verwenden, was vermutlich auf die zahlreichen Reflexionen des Lichtes an den Schnittflächen und auf den kleinen Öffnungswinkel dieser Prismen ( $7^\circ$ ) zurückzuführen ist. Man verwendet statt dessen verkürzte Glan-Thompson-Prismen von  $17^\circ$  Öffnungswinkel, die eine bis  $1850 \text{ \AA}$  durchlässige Kittschicht besitzen<sup>1</sup>. Die einzelnen optischen Teile müssen sehr sorgfältig senkrecht zur optischen Achse des Strahlengangs justiert werden, was am besten durch Autokollimation erfolgt. Die beiden Auslöschungsstellen werden am besten mit dem Auge bei grünem Licht (Hg-Linie bei  $546 \text{ m}\mu$ ) ermittelt, sie müssen genau um  $180^\circ$  gegeneinander verschoben sein, was ein Kriterium für richtige Justierung darstellt. Geringe Exzentrizitäten der Drehachse sowie der Achsenorientierung der Polarisationsprismen bewirken gewöhnlich, daß die gemessenen Werte in den verschiedenen Quadranten des Teilkreises etwas voneinander abweichen. Man mißt deshalb zweckmäßig stets im gleichen Quadranten und bei gleichem Ausgangsazimut ( $0^\circ$ ), da ja bei relativen Messungen die Absolutwerte der Extinktion keine Rolle spielen und man für genaue Konzentrationsbestimmungen ohnehin stets eine Vergleichslösung ähnlicher Extinktion als optischen Standard verwenden muß (vgl. S. 101).

Soll die Reproduzierbarkeit der Messung durch die Ablesegenauigkeit der Lichtschwächungseinrichtung begrenzt sein und will man Genauigkeiten unterhalb von  $0,1\%$  in der Konzentrationsbestimmung erreichen, so sind die Anforderungen an die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung schon sehr groß, wie die Überlegungen auf S. 86 zeigen. In der genannten Anordnung von KORTÜM und v. HALBAN wurde ein Analysatorsteilkreis verwendet, der eine Teilung von  $10'$  zu  $10'$  besaß, die mit Hilfe des Nonius auf  $10''$  genau abgelesen werden konnte<sup>2</sup>. Das entspricht nach Gleichung (39) einem relativen Fehler der Extinktion im Minimum der Fehlerkurve von  $dE/E = 0,012$ . Man kann also mit dieser Teilung im günstigsten Fall ( $E = 0,6919$ ) eine Genauigkeit von fast  $0,01\%$  erreichen.

Die Lichtschwächung mit dem *rotierenden Sektor* setzt die Gültigkeit des TALBOTSchen Gesetzes voraus, welches fordert, daß intermittierende Beleuchtung (abwechselnd  $100$  und  $0\%$ ) den gleichen Photostrom hervorruft wie der zeitliche Mittelwert bei kontinuierlicher Beleuchtung. Es ist bisher stets innerhalb der möglichen Meßgrenzen bestätigt worden<sup>3</sup>. Die wesentliche Schwierig-

<sup>1</sup> Hersteller: B. Halle, Berlin-Steglitz.

<sup>2</sup> Solche Teilkreise werden z. B. von Heyde, Dresden; Schmidt & Haensch, Berlin; Kern & Co., Aarau, geliefert.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. C. MÜLLER u. R. FRISCH: Z. techn. Physik **9**, 444 (1928).

keit bildet die Veränderung seiner Extinktion während des Umlaufens, was einen beträchtlichen konstruktiven Aufwand erfordert. Eine neuere von KORTÜM<sup>1</sup> angegebene Konstruktion hat sich auch bei jahrelangem Gebrauch außerordentlich bewährt. Die Sektoröffnung kann an einer auf dem Umfang angebrachten Kreisteilung mittels Nonius auf  $2 \cdot 10^{-5}$  der Gesamtöffnung abgelesen werden. Das entspricht nach Gleichung (39) einem relativen Fehler  $dE/E = 5,4 \cdot 10^{-3}\%$  im Minimum der Fehlerkurve bei  $E = 0,4343$ , was die größte bisher erreichte Genauigkeit in der Lichtschwächung darstellt. Eine andere Konstruktion<sup>2</sup> gestattet sogar die Ablesung des Sektors während des Umlaufs, dagegen ist die Ablesegenauigkeit wesentlich geringer.

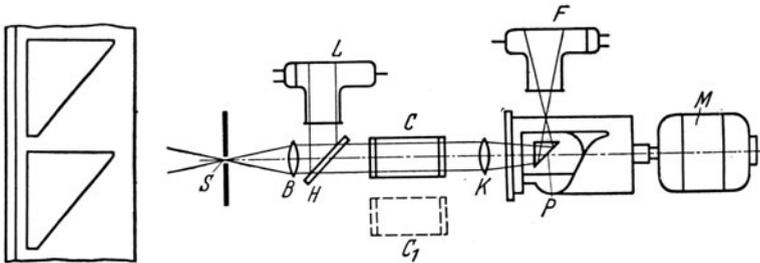


Abb. 59 a und b. Lichtelektrisches Spektralphotometer mit Alkalimetallzellen und Sektor nach DUNN.

Einen rotierenden Sektor in Zylinderform, dessen Konstruktion wesentlich einfacher ist, hat DUNN<sup>3</sup> beschrieben; er wird in der von FOLLETT<sup>4</sup> angegebenen Anordnung benutzt (vgl. Abb. 59b). Das aus dem Monochromatorspalt  $S$  austretende Licht wird durch die Quarzplatte  $H$  geteilt, durchläuft den Flüssigkeitsstrog  $C$  bzw.  $C_1$  und tritt dann in den Sektor ein, der aus einem mit Ausschnitten versehenen Zylindermantel besteht und mit dem Motor  $M$  um seine Achse gedreht wird. Denkt man sich den Zylindermantel in eine Ebene aufgewickelt, so haben die Ausschnitte Dreiecksform (vgl. Abb. 59a). Das Lichtbündel wird durch das totalreflektierende Prisma  $P$  senkrecht zur Zylinderachse abgelenkt und fällt auf die Meßzelle  $F$ . Durch Verschiebung des sich drehenden Zylinders längs der Achse kann sein wirksamer Ausschnitt und damit seine Extinktion meßbar verändert werden. Die Verschiebung erfolgt mittels Spindel und Trommelteilung. Auf diese Weise ist die Extinktion des Sektors auch während des Umlaufs

<sup>1</sup> KORTÜM, G.: Z. Instrumentenkunde 54, 373 (1934).

<sup>2</sup> Askania-Werke, Berlin.

<sup>3</sup> DUNN, C. G.: Rev. sci. Instr. 2, 807 (1931).

<sup>4</sup> A. a. O. Hersteller: A. Hilger, London.

ablesbar. Der Spalt  $S$  wird durch die Optik  $BK$  auf der Wand des Zylinders abgebildet. Damit dieses Bild stets scharf bleibt, was für die wirksame Öffnung des Sektors wichtig ist, müssen für verschiedene Wellenlängen die Linsen  $B$  und  $K$  stets fokussiert werden. Die Abhängigkeit der Kalibrierung des Sektors vom Strahlengang (insbesondere auch von der Spalthöhe) bildet daher auch den wesentlichen Nachteil dieser Konstruktion, die deshalb nicht die große Präzision erreichen läßt, wie die vorher beschriebene Konstruktion des radialen Sektors.

Ähnliches gilt auch für den Sektor nach BRODHUN<sup>1</sup>, bei dem die verstellbare Sektorscheibe ruht, während das axiale Lichtbündel mit Hilfe von je zwei rotierenden, totalreflektierenden Prismen vor und hinter der Scheibe aus der optischen Achse abgelenkt wird, die Sektorscheibe passiert und in die Achse zurückgelenkt wird, eine Anordnung, die natürlich an die Parallelität des Strahlenbündels hohe Anforderungen stellt und wegen der Inhomogenität der Kathodenoberfläche der Zellen besonders sorgfältiger Justierung bedarf.

Als *Photozellen* werden mit Vorteil gasgefüllte Cs-, K- oder Na-Zellen, je nach dem in Frage kommenden Spektralbereich (vgl. Abb. 40) verwendet, die den Vakuumzellen an Empfindlichkeit weit überlegen sind. Die häufig aufgestellte Behauptung, daß Vakuumzellen den gasgefüllten Zellen für Meßzwecke überlegen seien, trifft keineswegs zu<sup>2</sup>. Für die meisten Zwecke kommt man mit K-Glaszellen (bis  $366\text{ m}\mu$ ) und mit Na-Quarzzellen (unterhalb  $366\text{ m}\mu$ ) aus. Die für das weitere UV empfohlenen Cd-Zellen sind meistens nicht empfindlicher, haben jedoch den Vorteil, auf langwelliges Streulicht nicht anzusprechen. Die Zellsaugspannung sowie die Schneidenspannung des Elektrometers wird am besten von guten Trockenbatterien geliefert<sup>3</sup>, die auch über längere Zeit sehr konstant sind, da ihnen nur wenig Strom entnommen wird (maximal etwa  $10^{-6}$  Amp.), und sich im allgemeinen besser bewähren als kleine Akkumulatoren. Die Zellspannung für die Kompensationszelle wird direkt an den von 10 zu 10 Volt unterteilten Batterien abgegriffen, zur feineren Unterteilung für die Meßzelle wird eine gesonderte Batterie von 10 Volt, bestehend aus geeigneten Akkumulatoren, über das Potentiometer  $W_1$  (Abb. 49) von insgesamt  $10 \cdot 10^4$  Ohm<sup>4</sup> kurzgeschlossen, so daß die Spannung

<sup>1</sup> Z. Instrumentenkunde 12, 133 (1892).

<sup>2</sup> Sehr bewährt haben sich z. B. die „Maschenzellen“ der Firma Infram, Leipzig.

<sup>3</sup> Z. B. Pertrix.

<sup>4</sup> Geeignet sind die Einzeldekadenwiderstände von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

von Volt zu Volt variiert werden kann. Zur endgültigen Kompensation der Photoströme dient ein dem Potentiometer vorgeschalteter Kurbelwiderstand  $W_2$  von 10000 Ohm, der bis auf 1 Ohm variiert werden kann. Den Schneiden des Elektrometers und ebenso den Photozellen werden zweckmäßig Schutzwiderstände (Dra-lowid) von etwa  $10^6$  Ohm vorgeschaltet, damit bei Glimmentladungen weder die Zellen noch der Elektrometerfaden zerstört werden. Als Nullinstrument wird am besten ein WULFSches Einfadenelektrometer verwendet<sup>1</sup>, dessen Empfindlichkeit etwa 300 Teilstriche/Volt betragen soll. Erfahrungsgemäß werden die Messungen bei einer mittleren Elektrometerempfindlichkeit besser, als wenn durch gesteigerte Empfindlichkeit das ganze System sehr instabil gemacht wird. Ebenso hat es sich gezeigt, daß es für die Erreichung hoher Reproduzierbarkeit günstig ist, wenn die Lichtintensität so gewählt wird, daß die an den Zellen liegende Spannung etwa 10 bis 20 Volt unterhalb der Glimmspannung<sup>2</sup> liegt. Bei sehr hohen Lichtintensitäten und entsprechend niedrigerer Zellspannung zeigt die Nullstellung stärkere Schwankungen. Alle Drahtverbindungen müssen verlötet sein, die Zellen und ebenso die Leitungen befinden sich in elektrostatisch abgeschirmten Metallkästen bzw. -röhren, die zu erden sind. Zur Isolation dient ausschließlich Bernstein oder Quarz.

Zur Erreichung höchster Genauigkeit ist es wegen der großen *Empfindlichkeit der Meßanordnung gegen geometrische Änderungen des Strahlengangs* notwendig — worauf schon hingewiesen wurde —, die Flüssigkeitsküvetten fest im Strahlengang anzuordnen und auf jeden Verschiebungsmechanismus zu verzichten. Das Auswechseln von Lösungsmittel und Lösung erfolgt durch Spülen der feststehenden Küvette. Muß man — z. B. für die Prüfung des BEERSchen Gesetzes bei konstantem Produkt  $c \cdot d$  — die Küvetten auswechseln, so müssen die effektiven Schichtdicken der Tröge bzw. ihr Verhältnis mit einer der gewünschten Meßgenauigkeit entsprechenden Genauigkeit bekannt sein. Sie werden deshalb optisch durch Vergleich mit einer bekannten Schichtdicke und bei gleicher Gesamt-extinktion mit Hilfe von Lösungen bestimmt, für welche das BEERSche Gesetz streng erfüllt ist. Dafür eignen sich z. B. Lösungen von  $K_2CrO_4$  oder 2, 4-Dinitrophenolat in verd. NaOH. Beide Bestimmungen müssen stets direkt nacheinander ausgeführt werden<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Hersteller: Günther & Tegetmeyer, Braunschweig; Edelmann, München; Leybold, Köln; C. Leiß, Berlin-Steglitz.

<sup>2</sup> Diese wird bei den käuflichen Zellen für normale Beleuchtungsstärken angegeben.

<sup>3</sup> Einzelheiten über die genaue Prüfung des BEERSchen Gesetzes siehe bei G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B **33**, 243 (1936).

Eine Temperaturkonstanz der Lösungen von wenigstens  $0,1^{\circ}$  ist nach dem früher Gesagten für Präzisionsmessungen unerlässlich. In manchen Fällen (z. B. bei Gleichgewichtsmessungen, bei denen außer der Extinktion auch noch die Lage des Gleichgewichts temperaturabhängig ist) ist sogar eine Konstanz von 1 bis  $2 \cdot 10^{-2}$  Grad notwendig; dann empfiehlt es sich, den Trogkasten, der die Küvette enthält, direkt zu einem Teil des Thermostaten zu machen. Der Lichtdurchtritt erfolgt durch Rohrstutzen, die zwischen die Wand des Thermostaten und die Wand des Trogkastens eingelötet werden.

Die mit derartigen Zweizellen-Substitutionsmethoden erreichbare Reproduzierbarkeit der Messung geht aus Tabelle 5 hervor, in welcher die Extinktion einer Gelbscheibe<sup>1</sup> sowie zweier 2,4-Dinitrophenolatlösungen bei  $436 \text{ m}\mu$  nach Messungen mit dem beschriebenen Sektor nach KORTÜM wiedergegeben ist<sup>2</sup>. Die für die Lösungen angegebenen Zahlen beziehen sich jeweils auf die Neu-füllung der Küvette, enthalten also alle mit der Spülung und mit Temperaturschwankungen verbundenen Fehler.

Tabelle 5. Erreichbare Meßgenauigkeit bei Zweizellen-Substitutionsmethoden.

Gelbscheibe		Lösung	
Sektor	<i>E</i>	Sektor	<i>E</i>
38,250	0,4173	45,464	0,34233
38,232	0,4176	45,462	0,34235
38,240	0,4174	45,462	0,34235
38,240	0,4174	45,462	0,34235
38,210	0,4178	45,460	0,34237
38,210	0,4178		
38,204	0,4179		
38,234	0,4176		
Mittel	0,4176 $\pm$ 0,0002	Mittel	0,34235 $\pm$ 0,000014
		29,722	0,52692
		29,718	0,52698
		29,716	0,52701
		29,714	0,52704
		29,716	0,52701
		Mittel	0,52699 $\pm$ 0,000046

Wie schon erwähnt, ist die Reproduzierbarkeit der Messung bei der Gelbscheibe geringer wegen der Änderung des geometrischen Strahlengangs, welche ihr Einbringen in den Lichtweg verursacht. Dagegen liegt die Reproduzierbarkeit der Extink-

<sup>1</sup> Einschließlich der Reflexionsverluste.

<sup>2</sup> KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem., Abt. A 170, 212 (1934).

tionsmessung an den Lösungen unterhalb von 0,01%! Diese hohe Reproduzierbarkeit läßt sich, wie erwähnt, zur Konzentrationsbestimmung nur dann ausnutzen, wenn man jedesmal eine Standardlösung desselben Stoffes und möglichst ähnlicher Extinktion als Vergleich heranzieht (vgl. S. 101). In Tabelle 6 ist eine solche Konzentrationsbestimmung wiedergegeben<sup>1</sup>, wobei die Messungen in größeren Abständen im Verlauf von zwei Tagen gemacht wurden. Obwohl der Absolutwert der gemessenen Extinktion im Verlauf der Meßreihe innerhalb 0,5% schwankt — was wiederum einen Hinweis auf die Unreproduzierbarkeit von Eichkurven bedeutet —, ließ sich mit Hilfe einer jeweiligen Vergleichsmessung an einer Standardlösung die Konzentration der unbekanntes Lösung doch mit einer mittleren Genauigkeit von 0,02% bestimmen, was die höchste bisher mit Sicherheit erreichte Genauigkeit der optischen Konzentrationsbestimmung darstellt.

Tabelle 6. „Feinkolorimetrische“ Konzentrationsbestimmung höchster Präzision.

Standardlösung ( $c = 4,867 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)			Unbekannte Lösung		
Sektor	$E$	$\epsilon$	Sektor	$E$	$c$
37,072	0,43096	4439,6	36,214	0,44112	$4,982 \cdot 10^{-5}$
37,100	0,43063	4436,1	36,254	0,44064	4,980
37,114	0,43046	4434,3	36,280	0,44033	4,979
36,940	0,43250	4455,4	36,108	0,44239	4,979
36,968	0,43217	4451,9	36,130	0,44213	4,980
36,994	0,43187	4448,9	36,164	0,44172	4,978
			Mittel $4,980 \cdot 10^{-5}$ $\pm 0,001$		

Als letztes Beispiel sei die Prüfung des BEERSchen Gesetzes an wässrigen Lösungen von  $K_3Fe(CN)_6$  angeführt, wobei eine Zweizellen-Substitutionsmethode mit Polarisationsprismen als Lichtschwächung verwendet wurde<sup>2</sup>. Man sieht aus Tabelle 7, daß das BEERSche Gesetz im Bereich der ersten Absorptionsbande (bei 436 und 366  $m\mu$ ) in dem untersuchten Konzentrationsgebiet innerhalb 0,02% erfüllt ist, während im Bereich der zweiten Bande (313  $m\mu$ ) beträchtliche Abweichungen auftreten. Auch in solchen Fällen höchster Beanspruchung läßt sich demnach die Meßgenauigkeit der Methode außerordentlich weit treiben.

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. H. v. HALBAN: Z. physik. Chem., Abt., A 170, 212 (1934).

<sup>2</sup> KORTÜM, G.: Z. physik. Chem., Abt. B 33, 243 (1936).

Tabelle 7. Prüfung des BEERSchen Gesetzes an  $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösungen im Bereich verschiedener Absorptionsbanden.

$c$ Mol/l $\epsilon_{436}$	$8,680 \cdot 10^{-5}$ 742,3	$3,103 \cdot 10^{-4}$ 742,4	$8,175 \cdot 10^{-4}$ 742,5	$1,6715 \cdot 10^{-3}$ 742,6	$2,9209 \cdot 10^{-3}$ 742,7	$1,5813 \cdot 10^{-2}$ 742,7
$c$ Mol/l $\epsilon_{366}$	$1,6027 \cdot 10^{-4}$ 366,4	$5,780 \cdot 10^{-4}$ 366,5	$1,8546 \cdot 10^{-3}$ 366,5	$6,637 \cdot 10^{-3}$ 366,4	$3,6101 \cdot 10^{-2}$ 366,5	
$c$ Mol/l $\epsilon_{313}$	$1,0023 \cdot 10^{-5}$ 1323,2	$4,3196 \cdot 10^{-5}$ 1323,3	$1,5498 \cdot 10^{-4}$ 1325,5	$8,351 \cdot 10^{-4}$ 1331,6		

Mit Hilfe eines völlig anderen Meßprinzips lassen sich auch mit *einer* Zelle exakte Messungen ausführen, ohne daß Schwankungen der Lichtintensität und mangelnde Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom das Ergebnis beeinträchtigen. Dies erreicht man mit den sog. „*Einzellen-Flimmermethoden*“, die vor allem für die Verstärkung des Photostroms Bedeutung besitzen (vgl. S. 124). Das Meßprinzip beruht darauf, daß die zu vergleichenden Intensitäten der beiden Strahlenbündel, die einerseits die Lösung, andererseits das Lösungsmittel durchsetzt haben, *abwechselnd* auf die gleiche Zelle fallen, wobei man das letztere mittels einer Lichtschwächungsvorrichtung so lange schwächt, bis die beiden Photoströme einander gleich geworden sind und man einen konstanten Ausschlag des Meßinstruments erhält. Als Beispiel sei die von DOBSON<sup>1</sup> angegebene Methode erwähnt. Der Beleuchtungswechsel wird mit Hilfe eines schnell rotierenden Verschlusses erreicht. Intensitätsschwankungen der Lichtquelle werden dabei allerdings nur dann kompensiert, wenn sie langsamer erfolgen als der Wechsel der Beleuchtung; dagegen spielen Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom keine Rolle, weil man auf gleiche Intensität der beiden Strahlenbündel einstellt. Man mißt wie bei der Kompensationsmethode (vgl. S. 91) den Spannungsabfall an einem Hochohmwiderstand mit einem Potentiometer und Elektrometer als Nullinstrument. Die Lichtschwächung darf hier nicht mit einem rotierenden Sektor erfolgen, damit keine stroboskopischen Effekte auftreten (vgl. dazu S. 140). DOBSON verwendet einen Graukeil, bei einer neuerdings angegebenen Anordnung ähnlicher Art<sup>2</sup> wird z. B. der Abstand der Lichtquelle von einer beleuchteten Mattscheibe meßbar verändert.

**Verstärkeranordnungen.** Man kann die Empfindlichkeit einer lichtelektrischen Meßanordnung ganz wesentlich dadurch vergrößern

<sup>1</sup> DOBSON, G. M. B.: Proc. Roy. Soc. **104**, 248 (1923).

<sup>2</sup> KOANA, ZYAM, u. Mitarbeiter: Proc. physico-math. Soc. Japan (3) **22**, 940 (1940); weitere Literaturangaben bei A. HENRICI u. G. SCHEIBE sowie F. MÜLLER: Physik. Methoden der analyt. Chemie. Leipzig 1939.

ßern, daß man den Photostrom verstärkt. Man ist dazu immer dann gezwungen, wenn die zur Verfügung stehende Lichtintensität so gering ist, daß der Photostrom mit den empfindlichsten Meßinstrumenten nicht mehr mit der erwünschten Genauigkeit gemessen werden kann oder wenn die Meßanordnungen zu träge werden (vgl. S. 121). Daraus ergeben sich für Verstärkermethoden zwei Anwendungsgebiete: a) Die Messung soll im kurzwelligen UV vorgenommen werden, wo die spektrale Empfindlichkeit aller Photozellen stark absinkt, so daß auch bei relativ hoher Lichtintensität keine direkt meßbaren Photoströme mehr erhalten werden. b) Man will mit sehr spektralreinem Licht arbeiten, um absolute Extinktionswerte zu erhalten. Dies bedingt, wie wir sahen (vgl. S. 103), sehr enge Monochromatorspalte bei hoher Dispersion, wie sie auch bei spektrographischen Methoden verwendet werden, und deshalb entsprechend geringe Lichtintensitäten. Verstärkeranordnungen kommen deshalb hauptsächlich für Spezialaufgaben in Betracht, für die üblichen relativen Messungen ist es dagegen immer vorteilhafter, auf die Verstärkung zu verzichten und die notwendige Empfindlichkeit durch Erhöhung der Lichtintensität, geeignete Zellenwahl<sup>1</sup>, kleine Schichtdicken, Verbesserung der Strahlenführung usw. zu erreichen, um so mehr, als die Konstruktion der Verstärker einer recht vielseitigen Erfahrung bedarf, wenn sie konstant und reproduzierbar arbeiten sollen. Unabhängig von der Verstärkung bleiben natürlich alle früher besprochenen, durch die Eigenschaften der Photozellen, das gewählte Meßverfahren und die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung bedingten Fehlerquellen der Messung bestehen, so daß sich die Genauigkeit der Messung durch Verstärkung des Photostroms niemals über die durch die vorhandenen Meßbedingungen gegebenen Grenzen hinaus erhöhen läßt. Die Meßgenauigkeit wird vielmehr durch den infolge Spannungsschwankungen in der Heiz- und Anodenbatterie der Verstärkerröhren und zahlreiche andere Einflüsse hervorgerufenen Störspiegel des Verstärkers noch weiter erniedrigt.

Die *Empfindlichkeitsgrenzen* einer Zweizellenanordnung nach Abb. 49 läßt sich leicht aus der Stromspannungscharakteristik der gasgefüllten Zellen berechnen<sup>2</sup>, wenn man die Kompensationszelle

---

<sup>1</sup> Wachsende Bedeutung dürften hier die neuerdings entwickelten Photozellen mit Verstärkung durch Sekundäremission gewinnen. Vgl. dazu z. B. P. CAMPI: *Industria* **70**, 296 (1939); LARSON, C. C., u. H. SALINGER: *Rev. sci. Instruments* **11**, 226 (1940); WINANS R. C. u. J. R. PIERCE: *Rev. sci. Instruments* **12**, 269 (1941). Z. BAY, *Z. Physik* **117**, 227. 544 (1941).

<sup>2</sup> Vgl. W. DECK: *Helv. physica Acta* **11**, 3 (1938).

als variablen Hochohmwiderstand auffaßt (vgl. S. 94), dessen Wert  $R$  von der angelegten Spannung  $V$  und von der auffallenden Lichtintensität abhängt.  $R$  ist bei konstantem Photostrom  $i$  um so größer, je kleiner die Zellspannung, d. h. je größer die Lichtintensität ist. Für eine gasgefüllte Na-Zelle ergab sich z. B. für  $i = 2 \cdot 10^{-10}$  ein Zellenwiderstand  $R = 10^{11}$  Ohm, und aus der Charakteristik der Zelle eine Stromempfindlichkeit

$$\Delta i = \frac{\Delta V}{R} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ Amp.}$$

Je größer nun  $R$  und je größer die Kapazität  $C$  des ganzen angeschlossenen Systems (Elektrometer, Photozellen und Leitungen) ist, um so größer wird die *Trägheit* der Apparatur; diese läßt sich durch die sog. Halbwertszeit messen, welche angibt, innerhalb welcher Zeit eine Spannung  $V$  infolge Abfließens der Ladung über den Widerstand  $R$  auf die Hälfte abgesunken ist. Für eine Zweizellenapparatur ( $C \simeq 100$  cm) und den angegebenen Wert von  $R = 10^{11}$  Ohm ergibt sich eine Halbwertszeit von 7 sec, was bedeutet, daß die Apparatur bei Photoströmen von der Größenordnung  $10^{-10}$  Amp. schon sehr träge ist. Dies macht sich im „Kriechen“ des Elektrometerfadens bemerkbar. Kleinere Photoströme als etwa  $2 \cdot 10^{-10}$  Amp. lassen sich deshalb mit einer Zweizellenanordnung nicht direkt messen, so daß man in solchen Fällen auf die Verstärkung des Photostroms angewiesen ist, obwohl die Stromempfindlichkeit der Anordnung von  $3 \cdot 10^{-14}$  Amp. bei Benutzung eines Einfadenelektrometers von  $3 \cdot 10^{-3}$  Volt/Skalenteil Empfindlichkeit noch genügen würde, um eine Meßgenauigkeit von 0,01% zu erreichen.

Der *Verstärkungsfaktor* für den Photostrom kann nun nicht beliebig weit getrieben werden, da selbst unter günstigsten Versuchsbedingungen die sog. natürlichen Schwankungen des Photostroms bei zu hoher Verstärkung eine so große Inkonstanz des Nullpunktes bewirken, daß dadurch die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt werden würde. Diese statistischen Schwankungen kommen daher, daß der Austritt eines Photoelektrons aus der Zellkathode als Zufallsereignis im Sinn der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu werten ist<sup>1</sup>, wobei die mittlere relative Schwankung des Photostroms gegeben ist durch  $\bar{\sigma} = 1/\sqrt{z}$ ;  $z$  ist die Zahl der pro Zeiteinheit austretenden Elektronen. Für verschiedene Werte von  $z$  ergeben sich z. B. die folgenden mittleren relativen und absoluten Schwankungen des Photostroms:

<sup>1</sup> STEINKE, E.: Z. Physik 38, 378 (1926).

Tabelle 8. Relative und absolute Schwankungen des Photostroms in Abhängigkeit von der Stromstärke.

$z$ Elektronen/sec	Photostrom in Amp.	$\bar{\sigma} = 1/\sqrt{z}$	Absolute Schwankungen in Amp.
$10^8$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$10^{-4} = 0,01\%$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
$10^6$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$10^{-3} = 0,1\%$	$1,6 \cdot 10^{-16}$
$10^4$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$10^{-2} = 1\%$	$1,6 \cdot 10^{-17}$

Diese statistischen Schwankungen des Photostroms begrenzen natürlich gleichzeitig die maximal erreichbare Genauigkeit der Strommessung und damit der Messung der Lichtintensität bei so kleinen Photoströmen. Praktisch sind die Schwankungen infolge Inkonstanz der Lichtquelle, ungleichmäßiger Stoßionisation in gasgefüllten Zellen und ähnlicher Fehlerquellen sogar noch etwas größer. Man kann also z. B. einen Photostrom der Größenordnung von  $10^{-13}$  Amp. im günstigsten Fall auf 0,1% genau messen, vorausgesetzt, daß der Verstärker eine Stromempfindlichkeit von  $1 \cdot 10^{-16}$  Amp. besitzt. Umgekehrt ist es daher zwecklos, die Stromempfindlichkeit des Verstärkers über diesen Betrag hinaus wesentlich zu vergrößern, da die natürlichen Schwankungen des Stromes die höhere Empfindlichkeit illusorisch machen würden.

Die Verstärkung des Photostroms kann auf verschiedene Weise erfolgen. Entweder man leitet den zu verstärkenden Strom direkt über einen großen Gitterableitwiderstand<sup>1</sup> einer Elektronenröhre. Dadurch erleidet das Gitterpotential eine Änderung, die ihrerseits eine Änderung des Anodenstroms der Röhre bewirkt: Gleichstromverstärkung; oder man formt den Photostrom in Wechselstrom um, indem man wie bei den oben beschriebenen Flimmermethoden (vgl. S. 119) den auf die Zelle fallenden Lichtstrom mechanisch mit Hilfe einer rotierenden Lochscheibe zerhackt, den entstehenden pulsierenden Gleichstrom in üblicher Weise mehrstufig verstärkt und schließlich zur galvanometrischen Messung wieder gleichrichtet: Wechselstromverstärkung.

Die Möglichkeit einer *Gleichstromverstärkung* ist dann gegeben, wenn der Isolationswiderstand der Elektronenröhre sehr groß ist gegenüber dem benutzten Ableitwiderstand des Photostroms. Derartige sog. „Elektrometerröhren“ sind in den letzten Jahren mehrfach entwickelt worden<sup>2</sup>. Der Isolationswiderstand beträgt etwa

<sup>1</sup> Krüger-Widerstand (vgl. S. 91).

<sup>2</sup> Vgl. die Daten von Röhren verschiedener Herkunft bei F. MÜLLER u. W. DÜRICHEN: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 31 (1936). Über eine entsprechend hochisolierte Photozelle mit Al-Kathode für das UV (Isolationswiderstand  $10^{16}$  Ohm) berichtet C. BRINKMANN: Z. Instrumentenkunde **60**, 369 (1940).

$10^{15}$  Ohm. Trotz der geringen Steilheit der Charakteristik solcher Spezialröhren kann man Verstärkungsfaktoren von  $10^6$  bis  $10^7$  erreichen. Verwendet man also im Anodenstromkreis ein Galvanometer von  $10^{-10}$  Amp. Empfindlichkeit, so lassen sich noch Photoströme von etwa  $10^{-16}$  Amp. nachweisen bzw. Photoströme von  $10^{-13}$  Amp. noch auf etwa 0,1 % genau messen, was auch die durch natürliche Stromschwankungen gegebene Grenze darstellt (vgl. Tabelle 8). Zur Eliminierung von Schwankungen der Batterien für den Betrieb der Röhre verwendet man geeignete Brückenschaltungen mit einer oder zwei Röhren, wie sie von zahlreichen Autoren in verschiedenen Ausführungen vorgeschlagen worden sind<sup>1</sup>. Um gleichzeitig Intensitätsschwankungen der Lichtquelle zu eliminieren, benutzt man zweckmäßig Zweiröhren-Brückenschaltungen unter Verwendung zweier Photozellen, von denen jede mit dem Gitter einer Röhre verbunden ist<sup>2</sup>. Da die beiden Photoströme also zuerst verstärkt und erst dann gegenseitig kompensiert werden, kann die Kompensation natürlich nicht so gut sein, wie bei den Zweizellenmethoden ohne Verstärkung. Sie läßt sich aber doch durch Abgleichung der Zeitkonstanten  $R \cdot C$  der beiden Photozellenkreise mittels Einbaus eines variablen Kondensators so weit treiben, daß auch mit inkonstant brennender Lichtquelle noch Präzisionsmessungen möglich sind. Die Konstruktion des Verstärkers selbst erfordert große Sorgfalt, wenn er auf die Dauer einwandfrei arbeiten soll, worauf im einzelnen nicht eingegangen werden kann. So empfiehlt es sich z. B. sowohl die Photozellen wie die Verstärkerrohren in ein Vakuum einzubauen, um die durch Höhenstrahlung und sonstige äußere Einflüsse bedingten Störquellen nach Möglichkeit auszuschalten<sup>2</sup>.

Eine sehr eingehende und kritische Untersuchung über die *Leistungsfähigkeit* von Verstärkeranordnungen, über die erreichbare Reproduzierbarkeit und Meßgenauigkeit bei Extinktionsmessungen mit kleinsten Photoströmen sowie über die kurzweilige Grenze, bei welcher noch Messungen möglich sind, hat DECK<sup>2</sup> durchgeführt. Die höchstmögliche Genauigkeit erreicht man aus den früher eingehend diskutierten Gründen (vgl. S. 93) natürlich auch hier nur mit Substitutionsmethoden. Es zeigte sich, daß bei größeren Photoströmen ( $i \cong 3 \cdot 10^{-11}$  Amp.) sich Extinktionen mit einem mittleren Fehler von weniger als 0,02 % messen lassen, was also der Meßgenauigkeit mit analogen Methoden ohne Verstärkung entspricht (vgl. Tabelle 6 und 7); bei kleinsten Photoströmen

<sup>1</sup> Zahlreiche Literaturangaben bei F. MÜLLER: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 424 (1932); MÜLLER, F., u. W. DÜRICHEN: a. a. O.

<sup>2</sup> DECK, W.: Helv. physica Acta **11**, 3 (1938).

( $10^{-12} > i > 10^{-13}$  Amp.) erreicht der mittlere Fehler nicht ganz 0,1%, was wegen der natürlichen Schwankungen ohnehin etwa die Grenze des Erreichbaren darstellt. Für die letztgenannten Messungen wurden als Lichtquelle die Hg-Linien 2750, 2537 und 2480 Å bei doppelter Zerlegung benutzt. Unterhalb dieser Wellenlänge kommt als Lichtquelle im wesentlichen die Wasserstofflampe in Betracht (vgl. dazu S. 148). Durch Verwendung einer genügend intensiven Lampe, breiterer Monochromatorspalte und Erhöhung der Zellspannung bis 10 Volt unterhalb der Glimmspannung gelingt es, Messungen bis 2000 Å, d. h. bis zur Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes auszuführen.

Bei Verstärkung des Photostroms lassen sich, wie schon erwähnt, auch *absolute Extinktionsmessungen* ausführen, da man in der Lage ist, durch Verengung der Monochromatorspalte bzw. mehrfache Zerlegung sehr reines Licht zur Messung zu verwenden, wie es sonst nur bei spektrographischen Messungen möglich ist. Als Beispiel dafür seien Messungen an Benzol und  $K_2CrO_4$  unter Benutzung einer Einzellen-Verstärkermethode und kontinuierlicher Lichtquelle (Glühlampe bzw. Wasserstofflampe) erwähnt<sup>1</sup>, bei denen die Breite des Spektralbereichs zwischen 2 und 10 Å bei Spaltbreiten von einigen Hundertstel Millimeter betrug.

Auch *Verstärkeranordnungen für Wechsellichtmethoden* sind mehrfach beschrieben worden<sup>2</sup>. Der Vorteil dieser Methoden liegt darin, daß Wechselströme wegen ihrer geringeren Störanfälligkeit leichter zu verstärken sind, und daß auch eine Überlagerung von Gleichstrom, der etwa durch Fremdlicht hervorgerufen wird, nicht schadet, da dieser nicht mitverstärkt wird. Außerdem können auch Photoströme aus Halbleiterzellen verstärkt werden, die wegen ihres geringen inneren Widerstandes für Gleichstromverstärkung nicht in Frage kommen, da sich der Wechselstrom über einen Eingangstransformator unabhängig vom Zellwiderstand verstärken läßt. Dagegen ist die bisher erreichte Empfindlichkeit derartiger Wechselstromverstärker wesentlich geringer als bei der Gleichstromverstärkung. So zeigt z. B. die Apparatur von ARDENNE und HAAS, von denen die bisher empfindlichste Wechsellichtmethode angegeben wurde, eine mehr als 500mal geringere Empfindlich-

<sup>1</sup> HOGNESS, T. R., F. P. ZSCHEILE u. A. E. SIDWELL: J. physic. Chem. **41**, 379 (1937). Vgl. auch W. C. BOSCH u. K. D. COLEMAN: Physic. Rev. (2) **57**, 941 (1940).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. G. BRAUER: Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 71 (1934); v. ARDENNE, M., u. E. HAAS: Z. physik. Chem., Abt. A **174**, 115 (1935); MÜLLER, F., u. W. DÜRICHEN: Z. Physik **95**, 66 (1935). Weitere Literaturangaben bei W. DECK, a. a. O.; F. MÜLLER, sowie A. HENRICI u. G. SCHEIBE: Physikalische Methoden der analyt. Chem. Leipzig 1939.

keit als die oben erwähnte Anordnung nach DECK mit Gleichstromverstärkung, d. h. man erreicht mit ihr nicht mehr, als mit der Zweizellen-Elektrometerapparatur ohne Verstärkung. Dagegen ist ihre Trägheit wesentlich geringer als bei letzterer, so daß sich solche Wechsellichtmethoden speziell für reaktionskinetische Messungen eignen, bei welchen sich die zu messende Absorption rasch ändert.

Die Möglichkeit, eine überlagerte Wechselstromkomponente des Photostroms von der Gleichstromkomponente durch Verstärkung des Wechselstroms zu trennen, ist von HARDY<sup>1</sup> zur Entwicklung eines registrierenden Photometers ausgenutzt worden, das auch für Reflexions- und Drehungsmessungen verwendet werden kann. Die Lichtschwankungen werden durch die Einzellenflimmermethode eliminiert. Das Meßprinzip geht aus Abb. 60 her-

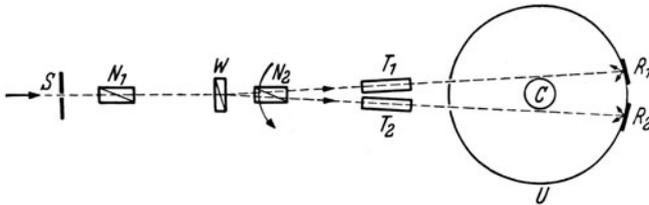


Abb. 60. Registrierendes lichtelektrisches Spektralphotometer nach HARDY.

vor. Das aus dem Spalt  $S$  eines Doppelmonochromators austretende Licht wird durch das NICOLSche Prisma  $N_1$  polarisiert und durch das WOLLASTONprisma  $W$  in zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen zerlegt, die das rasch rotierende zweite Nicol  $N_2$  passieren. Dadurch wird jeder der beiden Strahlen abwechselnd durchgelassen und ausgelöscht. Dann durchsetzen die beiden Strahlenbündel je einen Trog mit Lösung bzw. Lösungsmittel ( $T_1$  und  $T_2$ ) und treten in eine ULBRICHTSche Kugel  $U$  ein, wo das Licht durch die Flächen  $R_1$  und  $R_2$  gestreut und durch eine hinter dem Fenster  $C$  befindliche Photozelle gemessen wird. Durch Verdrehen des ersten Nicols kann das Verhältnis der Intensitäten beider Strahlen beliebig geändert werden, so daß man die Absorption der Lösung kompensieren und messen kann. Solange die beiden Lichtstrahlen verschiedene Intensität haben, entsteht ein pulsierender Gleichstrom, der durch einen Wechselstromverstärker verstärkt wird. Der verstärkte Wechselstrom wird der Erregerspule eines Motors zugeführt, der den Nicol  $N_1$  so lange dreht, bis Gleichheit der Lichtintensität hinter den beiden Trögen erreicht

<sup>1</sup> HARDY, A. C.: J. opt. Soc. America **24**, 162 (1934); **25**, 305 (1935).

ist. Dann verschwindet die Wechselstromkomponente des Photostroms, so daß  $N_1$  nicht mehr weiter gedreht wird. Die zugehörige Stellung des Nicols wird für jede Wellenlänge registriert, so daß man direkt die Absorptionskurve in Abhängigkeit von der Wellenlänge erhält. Die Sicherheit dieser Kurve hängt natürlich auch hier von der Reinheit des benutzten monochromatischen Lichtes ab (vgl. S. 102).

Schließlich bestehen noch Möglichkeiten zur Verstärkung des Photostroms auf optischem Wege mit Hilfe sog. *Galvanometerverstärker*<sup>1</sup>. Als Beispiel ist in Abb. 61 der Verstärker nach LANGE<sup>2</sup> schematisch dargestellt. Der Glühfaden der Lampe wird vergrößert auf dem Spiegel des Spannbandgalvanometers abgebildet;

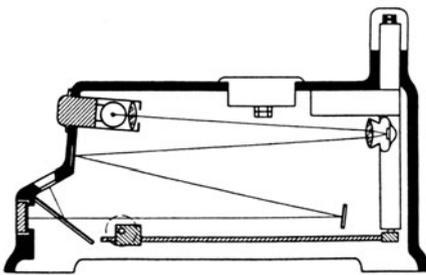


Abb. 61. Galvanometerverstärker nach LANGE.

die rechteckige Blende vor der Lampe wird ihrerseits über die Linse vor dem Galvanometer und zwei Spiegel auf einer aus zwei Hälften bestehenden Differentialphotozelle (vgl. die Schaltung Abb. 48) abgebildet, deren Hälften über ein zweites empfindliches Galvanometer gegeneinander geschaltet sind. Durch Tordierung des Spannbandsystems

stellt man auf Nullstellung (gleiche Beleuchtung der beiden Hälften der Differentialzelle) ein. Ein geringer, durch das Galvanometer fließender Photostrom bewirkt eine Verschiebung des Bildes der Blende auf der Differentialzelle und ruft dadurch einen vergrößerten Ausschlag des Sekundärgalvanometers hervor. Der Verstärkungsfaktor beträgt etwa  $10^3$ , so daß sich auf diese Weise mit einem Sekundärgalvanometer von  $10^{-10}$  Amp. Empfindlichkeit noch Photoströme von  $10^{-13}$  Amp. bemerken lassen.

**Lichtelektrische Fluoreszenz- und Trübungsmessungen.** Die lichtelektrische Spektralphotometrie zur Bestimmung von Fluoreszenzintensitäten kommt nach den Überlegungen von S. 102 praktisch ausschließlich für *relative* Messungen, d. h. für Konzentrationsbestimmungen in Frage. Bei der meist geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes sind absolute Messungen, die sehr reines

<sup>1</sup> Vgl. z. B. A. v. HILL: J. sci. Instruments 8, 262 (1931); BERGMANN, L.: Z. techn. Physik 13, 568 (1932). Weitere Literatur bei F. MÜLLER: Physikal. Methoden der analyt. Chem. 3. Teil 1939, 386.

<sup>2</sup> LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 2. Teil, 2. Aufl. 1940, 81.

monochromatisches Licht erfordern, nur mit Verstärkermethoden möglich und verlangen deshalb einen sehr großen apparativen Aufwand. Für Absolutmessungen ist deshalb die später zu beschreibende photographische Methode bei weitem vorzuziehen. Dagegen bieten gerade bei relativen Fluoreszenzmessungen die lichtelektrischen Methoden gegenüber den visuellen schon deshalb besondere Vorteile, weil letztere eben wegen der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes im allgemeinen keine so guten Ergebnisse liefern wie visuelle Extinktionsmessungen. Man erreicht daher mit lichtelektrischen Methoden mühelos eine wesentlich höhere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung, wenn man die notwendigen Meßbedingungen einhält.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, die bei Fluoreszenzmessungen berücksichtigt werden müssen (vgl. S. 55), bleiben natürlich bestehen, unabhängig davon, ob die Messung mit dem Auge oder mit der Photozelle vorgenommen wird. Hierher gehört vor allem die Konstanz von Temperatur,  $p_{\text{H}}$  und Zusammensetzung der Lösungen (Fremdstoffgehalt!), sowie der Anregungsbedingungen bei der Aufstellung der Eichkurve sowohl wie bei den späteren auf diese Eichkurve bezogenen Konzentrationsbestimmungen unbekannter Lösungen. Die besten Ergebnisse erzielt man auch in diesem Fall, wenn man als Vergleichsstandard eine Lösung des gleichen Stoffes bekannter Konzentration verwendet. Dagegen führt bei der lichtelektrischen Spektralphotometrie die Benutzung fluoreszierender Glasstandards ebenso wie die Untersuchung farbiger Lösungen, bei denen sich Absorptions- und Fluoreszenzspektrum überschneiden, zu geringeren Fehlern als bei visuellen Methoden, weil die verschiedene spektrale Zusammensetzung des Lichtes bei Messung von Standard und Lösung bzw. der beiden verschieden konzentrierten Lösungen die Reproduzierbarkeit der Messung nicht wie beim Auge herabsetzt. Auch die Reproduzierbarkeit der Eichkurve bei schwankender Belastung der anregenden Hg-Lampe ist von diesen Schwankungen weniger abhängig, als dies bei Extinktionsmessungen mit Glühlampen der Fall ist, weil derartige Schwankungen praktisch nur die Intensität, nicht aber die Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes beeinflussen.

Ebenso gelten für das eigentliche Meßverfahren die früher angestellten Überlegungen. Die besten Ergebnisse erhält man danach mit Zweizellen-Substitutionsmethoden; bei konstanten Anregungsbedingungen (Hg-Lampe an Akkumulatoren- oder stabilisiertem Netz) lassen sich aber auch mit Ausschlags- und Kompensationsmethoden ebenso gute oder bessere Ergebnisse erzielen wie mit visuellen Methoden. Prinzipiell kann man jedes lichtelek-

trische Spektralphotometer auch für Fluoreszenzmessungen im durchfallenden Licht verwenden, indem man die Primärstrahlung durch Zwischenschaltung geeigneter Sperrfilter von der Photozelle fernhält. Solche Sperrfilter werden zusammen mit fluoreszierenden Glasstandards zum Teil auch zu den käuflichen lichtelektrischen Geräten geliefert.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, *spezielle Anordnungen* für Fluoreszenzmessungen zu benutzen, die gewöhnlich den Vorteil haben, wesentlich lichtstärker zu sein als die für Extinktionsmes-

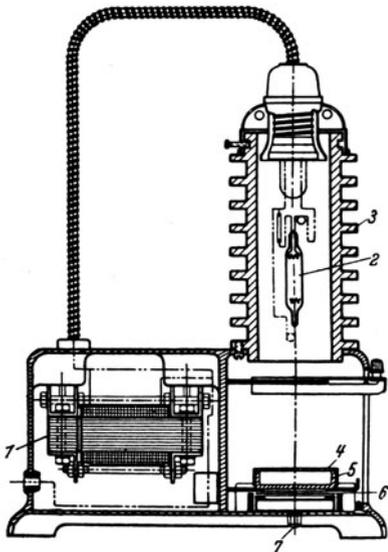


Abb. 62. Lichtelektrisches Fluorometer nach der Einzellen-Ausschlagsmethode.

sungen gebauten Apparate. Solche Anordnungen, die gewöhnlich nach der Ausschlagsmethode arbeiten, sind mehrfach beschrieben worden<sup>1</sup>. Als Beispiel ist in Abb. 62 das von LANGE angegebene Gerät im Schnitt dargestellt. Die zur Fluoreszenzanregung dienende Hg-Lampe 2 befindet sich in einem Metallrohr 3 mit Kühlrippen, sie wird über die Drossel 1 an das Netz angeschlossen. Die Küvette 5 ist mit einem UV-Filter 4 bedeckt, das im wesentlichen die Liniengruppen 366, 334 und 313 m $\mu$  durchläßt. Als Sperrfilter für das UV dient die Gelbscheibe 6, die zwischen Küvette und Photozelle 7 eingeschaltet ist. Alle Anordnungen dieser Art setzen natürlich wie alle Einzellen-Ausschlagsmethoden

die Konstanz der Lichtquelle und Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom voraus und lassen deshalb keine sehr große Meßgenauigkeit erreichen (vgl. S. 90). Eine *Zweizellen-Kompensationsanordnung*, welche die Nullstellung von Schwankungen der Lichtquelle unabhängig macht (vgl. S. 92), wurde von KORTÜM<sup>2</sup> benutzt und ist in Abb. 63 schematisch dargestellt. Zur Fluoreszenzerregung dient die hinter der Blende B horizontal angebrachte Hg-Lampe L, deren Licht durch das gleichzeitig als Sammellinse wirkende Filter  $F_1$  auf die Doppelkuvette K mit

<sup>1</sup> Vgl. z. B. F. H. COHEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 133 (1935); WEBER, K.: Z. physik. Chem., Abt. B 30, 69 (1935); LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 2. Teil, 2. Aufl. 1940, 60.

<sup>2</sup> KORTÜM, G.: Z. physik. Chem., Abt. B 40, 431 (1938).

Standard- und Versuchslösung fällt.  $F_1$  ist ein mit ammoniakalischer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllter Rundkolben aus dickem Glas von etwa 10 cm Durchmesser, der nur die Liniengruppen 436 bis 366  $m\mu$  der Hg-Lampe durchläßt. Das in  $K$  erregte Fluoreszenzlicht fällt durch die UV-absorbierenden Sperrfilter  $F_2$  auf die Differentialzelle  $Z$ , deren Differenzstrom mit dem Galvanometer  $G$  gemessen wird. Die Nullstellung wird mit Hilfe des Widerstands  $W$  eingestellt, während beide Küvetten mit der gleichen Lösung gefüllt sind. Küvette und Photozelle befinden sich in einem mit Doppelwänden versehenen Trogkasten, durch deren Zwischenraum Thermostatenwasser fließt. Bei der beträchtlichen Energie, die von der Hg-Lampe eingestrahlt wird, kann sonst die Temperaturkonstanz der Lösungen nicht genügend gewahrt werden. Mit ausgesuchten Zellen ließ sich auf diese Weise eine Reproduzierbarkeit der Messung von 0,2% erreichen. Eine ähnliche Anordnung mit zwei Alkalimetallzellen wurde von JETTE und WEST<sup>1</sup> beschrieben.

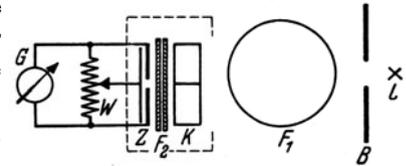


Abb. 63. Zweizellen-Kompensationsanordnung für Fluoreszenzmessungen.

Schließlich sind auch *Trübungs-messungen* vielfach unter Benutzung lichtelektrischer Zellen ausgeführt worden<sup>2</sup>. Auch dabei werden fast ausschließlich Einzellen-Ausschlagsmethoden verwendet. Häufig benutzt man auch zur Konzentrationsbestimmung mittels der Lichtstreuung nicht das abgebeugte Licht, sondern mißt die *scheinbare Absorption* der trüben Lösung in üblicher Weise an Hand einer vorher aufgestellten empirischen Eichkurve<sup>3</sup>. Da nach Gleichung (28) die Intensität der Tyndallstreuung mit  $\lambda^{-4}$  zunimmt, verwendet man zweckmäßig kurzwelliges Licht, das einen großen scheinbaren Extinktionskoeffizienten besitzt. Um auch im durchfallenden Licht die Streuung selbst zu erfassen, kann man durch Abbildung der Lichtquelle auf einer kleinen Blendenscheibe vor der Zelle das Primärlicht vom Streulicht trennen, so daß nur letzteres wirksam wird<sup>4</sup>. Alle diese Methoden mit einer Zelle setzen natürlich die Konstanz der Lichtquelle und Proportionalität zwischen auffallender Lichtintensität und Photo-

<sup>1</sup> JETTE, A., u. W. WEST: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **121**, 299 (1928). Weitere Literatur bei F. MÜLLER: Physik. Meth. der analyt. Chem. **3**. Teil **1939**, 387.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. C. H. GREENE: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1269 (1934). Zahlreiche Literatur bei F. MÜLLER: a. a. O.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. H. A. WANNOW u. K. HOFFMANN: Kolloid.-Z. **80**, 294 (1937).

<sup>4</sup> GEFFCKEN, H., u. H. RICHTER: Die lichtempfindl. Zelle als techn. Steuerorgan. Berlin 1933; WENDT, W. P.: Chem. Zentralbl. **1938** II, 897.

strom voraus, weswegen die Meßresultate stets einer besonders kritischen Bewertung bedürfen.

**Messungen im Ultrarot.** Ultrarotmessungen bedürfen einer besonderen Besprechung, weil hier neben lichtelektrischen Methoden, die erst in neuerer Zeit mehr Verwendung gefunden haben, vor allem thermoelektrische Meßmethoden in Frage kommen, die den Vorteil haben, bis zu wesentlich längeren Wellen brauchbar zu sein, als dies bei Photozellen der Fall ist ( $1,2 \mu$ ). Allerdings treten bei Ultrarotuntersuchungen im allgemeinen bandenspektroskopische Gesichtspunkte stark in den Vordergrund, d. h. es handelt sich hauptsächlich um die Ermittlung der Lage von Absorptionsbanden und ihre Beeinflußbarkeit durch Änderungen im Molekülbau, während quantitative Intensitätsmessungen ebenfalls erst in neuerer Zeit Bedeutung gewonnen haben. Für das erstgenannte Problem erwies sich wiederum die spektrographische Methode als besonders geeignet, seit es gelungen ist, durch Anwendung geeigneter Sensibilisatoren die photographische Platte bis zu Wellenlängen von etwa  $1,3 \mu$  empfindlich zu machen (vgl. S. 158). Dagegen sind für Intensitätsmessungen, besonders bei schwacher Absorption, licht- und thermoelektrische Methoden weit überlegen, da sie eine erheblich höhere Meßgenauigkeit erreichen lassen. Die Schwierigkeit derartiger Messungen liegt hauptsächlich darin, daß man wiederum zur Gewinnung genügend hoher Lichtintensitäten gezwungen ist, mit relativ großen Spaltbreiten des Monochromators und geringer Dispersion zu arbeiten, so daß die spektrale Breite des verwendeten Lichtes im Vergleich zur Halbwertsbreite der untersuchten Banden häufig so groß wird, daß dadurch beträchtliche Fehler entstehen können (vgl. Abb. 14).

Die gebräuchlichen *thermoelektrischen Methoden* arbeiten ebenfalls nahezu ausschließlich nach dem Ausschlagsverfahren. Das von der Lichtquelle (Glühlampe, Nernststift) ausgehende Licht wird in einem geeigneten Monochromator, der für langwelliges Ultrarot mit Spiegeln und Steinsalzoptik ausgestattet ist, zerlegt, durchsetzt die zu messende Lösung und wird auf die Lötstelle eines empfindlichen Vakuum-Thermoelements bzw. auf eine geeignete Thermosäule<sup>1</sup> fokussiert, die mit einem Galvanometer verbunden ist. Aus dem Verhältnis der Ausschläge, wenn sich Lösung bzw. Lösungsmittel im Strahlengang befinden, ergibt sich direkt die Extinktion der Lösung. Die spektrale Breite des Lichts errechnet sich aus der Spaltbreite und der Dispersion des Monochromators; sie beträgt je nach der Lichtstärke der Anordnung und dem verwendeten Spektralgebiet gewöhnlich zwischen 20 und 100 Å. Da

<sup>1</sup> Kipp & Zonen, Delft, Holland.

die Halbwertsbreite ultraroter Absorptionsbanden häufig bis zu 100 Å und darunter betragen kann, ergibt sich ohne weiteres die Schwierigkeit, mit Hilfe solcher Methoden die absoluten Absorptionskurven zu gewinnen.

Als Beispiel ist in Abb. 64 ein Spektralphotometer für das Ultrarot von Kipp & Zonen<sup>1</sup> dargestellt. Die Lichtquelle wird vor dem Eingangsspalt *A* aufgestellt bzw. mit einem Hohlspiegel auf dem Spalt abgebildet. Das Licht wird von dem Hohlspiegel *B*

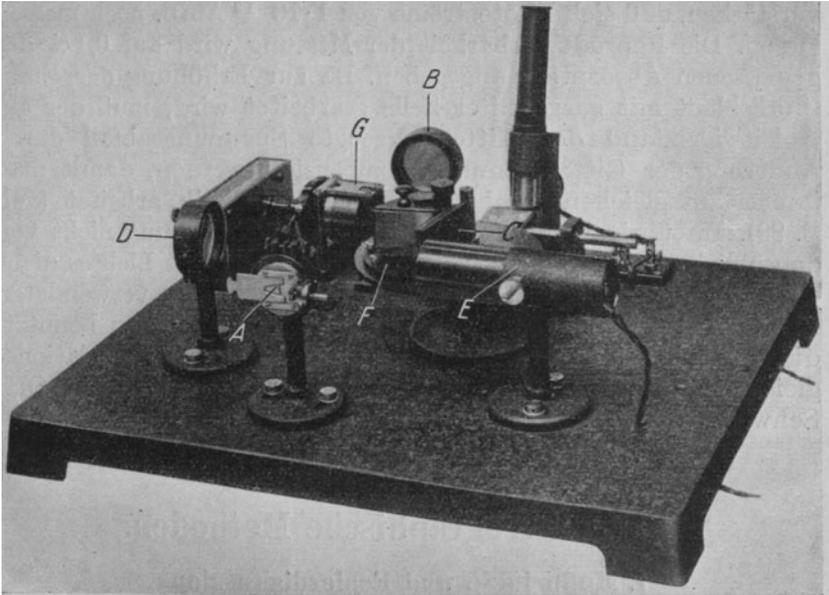


Abb. 64. Spektralphotometer für das Ultrarot.

parallel gemacht, durch das Prisma *F* zerlegt, vom Spiegel *C* in den Hohlspiegel *D* reflektiert, in dessen Brennpunkt der Spalt *E* der Thermosäule liegt. Die zu messende Lösung wird unmittelbar vor der Thermosäule in den Strahlengang eingebracht. Durch Drehung des Prismas und des Spiegels *C* können nacheinander die verschiedenen Wellenlängen zur Messung gebracht werden. Der Drehwinkel wird an der Trommel *G* oder genauer mit dem Mikroskop abgelesen. Wie alle Ausschlagsverfahren setzt auch dieses die Konstanz der Lichtquelle voraus, weswegen diese nur mit Akkumulatoren großer Kapazität bzw. mit stabilisierter Netzspannung betrieben werden kann. Auch sonst sind gerade bei

<sup>1</sup> Kipp & Zonen, Delft, Holland.

Ultrarotmessungen die Meßbedingungen möglichst konstant zu halten, insbesondere auch die Temperatur<sup>1</sup>. Dann lassen sich verhältnismäßig leicht Reproduzierbarkeiten der Messung bis zu 1% erreichen.

In neuerer Zeit ist man dazu übergegangen, die Thermoelemente im Spektralgebiet unterhalb  $1,2 \mu$  durch *ultrarotempfindliche Zellen* zu ersetzen. Eine Einzellen-Ausschlagsmethode mit Cs-Zelle und Gleichstromverstärkung wird z. B. von KEMPTER<sup>2</sup> beschrieben. Es gelingt, ohne Spezialelektrometerröhre den Photostrom so weit zu verstärken, daß sich Photoströme von  $1 \cdot 10^{-13}$  Amp. noch messen lassen. Die Reproduzierbarkeit der Messung wird auf 0,1% der gemessenen Absorption angegeben. Da zur Erhöhung der Empfindlichkeit mit gasgefüllter Zelle gearbeitet wird, muß der am Ableitwiderstand des Gitters erzeugte Spannungsabfall durch Änderung der Gitterspannung kompensiert werden, damit man immer am gleichen Punkt der Zellcharakteristik arbeitet (vgl. S. 89). Im übrigen unterscheidet sich die Anordnung nicht von den üblichen Einzellenmethoden. Zur Zerlegung des Lichtes dient ein Doppelmonochromator, die spektrale Breite des verwendeten Lichtes beträgt etwa 40 Å. Die Apparatur wurde dazu benutzt, die Konzentration des monomeren Phenols in dem Assoziationsgleichgewicht in  $\text{CCl}_4$ -Lösung aus der Höhe der ultraroten OH-Schwingungsbande zu bestimmen<sup>3</sup>.

## IV. Spektrographische Methoden.

### 1. Meßprinzip und Fehlerdiskussion.

Spektrographische Methoden sind eigentlich als ein Spezialfall der objektiven Spektralphotometrie zu betrachten. Die heute ausschließlich verwendeten Verfahren der „Vergleichsspektren“<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Manche Thermosäulen sind durch innere Kompensationsschaltung gegen äußere Temperaturschwankungen weitgehend unempfindlich.

<sup>2</sup> KEMPTER, H.: Z. Physik **116**, 1 (1940).

<sup>3</sup> KEMPTER, H., u. R. MECKE: Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 229 (1940); vgl. auch S. 190.

<sup>4</sup> Die früher allgemein gebräuchliche HARTLEY-BALY-Methode (beschrieben z. B. bei F. WEIGERT: Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927 oder bei W. SEITH u. K. RUTHARDT: Chemische Spektralanalyse. Berlin 1938), bei der die Schwellenwerte der Schwärzung (vgl. Abb. 65) bestimmt werden, ist neuerdings von H. STÜCKLEN [J. opt. Soc. America **29**, 37 (1939)] unter Verwendung der  $\text{H}_2$ -Lampe wieder aufgenommen worden. Sie eignet sich für Serienuntersuchungen, die eine geringere Genauigkeit beanspruchen. Vgl. dazu F. MÜLLER u. W. SCHOLTAN: Z. angew. Chem. **53**, 552 (1940).

beruhen auf folgendem Meßprinzip: Es werden Doppelspektren einer Lichtquelle photographiert, von denen das eine durch den zu untersuchenden Stoff<sup>1</sup>, das andere durch eine Lichtschwächung bekannter Extinktion geschwächt ist. Stellen gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte entsprechen gleicher aufgefallener Lichtintensität und damit gleicher Extinktion von Lösung und Lichtschwächung, so daß nach Gleichung (5) bei gegebener Schichtdicke entweder  $\varepsilon$  oder  $c$  berechnet werden kann. Der eigentliche Meßvorgang besteht demnach in der Ermittlung der Wellenlängen, bei welchen beide Spektren die gleiche Schwärzung  $S$  aufweisen. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist deshalb einerseits begrenzt durch die Genauigkeit, mit der diese Stellen aufgefunden werden können, und andererseits durch die Genauigkeit, mit der gleiche Lichtintensitäten von benachbarten Stellen der photographischen Platte in Form von gleichen Schwärzungen registriert werden.

Die Durchlässigkeit  $i/i_0$  einer entwickelten photographischen Platte für weißes Licht ist im idealen Fall der die Schwärzung hervorrufenden Belichtungsintensität  $J$  umgekehrt proportional:

$$\frac{i}{i_0} = \text{prop.} \frac{1}{J}. \quad (43)$$

Der Logarithmus der reziproken Durchlässigkeit oder die Extinktion der geschwärzten Platte gegenüber weißem Licht (vgl. S. 5) ist daher dem Logarithmus der einwirkenden Belichtungsintensität proportional:

$$E = \log \frac{i_0}{i} \equiv S = \gamma \cdot \log J. \quad (44)$$

Man bezeichnet diese Extinktion gewöhnlich als „Schwärzung“  $S$  und den Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  als die „Gradation“ der Platte. Trägt man  $S$  gegen  $\log J$  auf, so erhält man die sog. „Schwärzungskurve“, die im idealen Fall eine Gerade sein sollte, deren allgemeine Form für praktische Fälle aber in Abb. 65 wiedergegeben ist. Das mittlere Stück der Kurve ist *angenähert* geradlinig, in

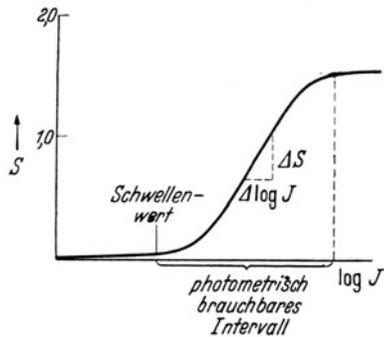


Abb. 65. Schwärzungskurve der photographischen Platte (schematisch).

<sup>1</sup> Auch von festen Stoffen läßt sich das Absorptionsspektrum mittels Reflexion an der pulverisierten Substanz gewinnen. Vgl. dazu T. GUILMART und R. FREYMANN: Bull. Soc. chim. Fr. [5] 5, 1209 (1938); Rev. Opt. 17, 199 (1938).

diesem Gebiet, das sich je nach der Plattensorte über ein Intensitätsverhältnis 1:30 bis 1:500 erstreckt, ist also die Schwärzung dem Logarithmus der einwirkenden Lichtintensität tatsächlich proportional. Die Gradation der Platte ist durch die Neigung des geraden Stücks gegen die Abszisse gegeben. Für  $\gamma = 1$  ( $\text{tg } 45^\circ$ ) werden die Helligkeitswerte des auffallenden Lichtes richtig wiedergegeben. Durch längere Entwicklung und verschiedene andere Maßnahmen läßt sich die Gradation vergrößern (die Kurve wird steiler), so daß sich auf diese Weise noch Helligkeitsunterschiede messen lassen, die für das Auge nicht mehr zu unterscheiden sind. Umgekehrt werden in den Gebieten, wo die Schwärzungskurve umbiegt ( $dS/d \log J < 1$ ), d. h. bei sehr geringen und sehr großen Belichtungsintensitäten die photometrischen Eigenschaften der Platte sehr viel schlechter, weil die tatsächlichen Intensitätsunterschiede abgeschwächt werden.

Die Beantwortung der für die photographische Spektralphotometrie nächstliegenden Frage, *wie genau gleiche Lichtintensitäten von benachbarten Stellen der Platte in Form gleicher Schwärzungen registriert werden*, hängt im wesentlichen von der Güte des verwendeten Plattenmaterials, ferner von Entwicklung und Trocknung der Platte ab<sup>1</sup>. Während man früher annahm<sup>2</sup>, daß zwei nebeneinanderliegende Plattenstellen, die mit derselben Intensität gleich lange belichtet worden sind, bei gleichzeitiger Entwicklung innerhalb von etwa 5% dieselbe Schwärzung zeigen, liegt die Reproduzierbarkeitsgrenze bei neuzeitlichem Plattenmaterial anscheinend wesentlich günstiger. Abgesehen von den Randpartien der Platte, wo Randschleier leicht Fehler verursachen können<sup>1</sup>, läßt sich eine unter gleichen Bedingungen hervorgerufene Schwärzung auf benachbarten Stellen einer Platte mit einem absoluten Fehler von  $dS = 0,02$  bis  $0,007$  reproduzieren<sup>3</sup>. Diesem absoluten Fehler der Schwärzung entspricht nach Gleichung (44) im linearen Gebiet der Schwärzungskurve ein relativer Fehler der einwirkenden Lichtintensität von

$$\frac{dJ}{J} = \frac{dS}{0,4343 \cdot \gamma}, \quad (45)$$

der also um so kleiner wird, je größer die Gradation der Platte ist. Im übrigen liegen die gleichen Verhältnisse vor, wie bei subjektiven Methoden, d. h. der relative Fehler der photographisch

<sup>1</sup> Vgl. dazu z. B. A. SCHÖNTAG: Dissertation. München 1936.

<sup>2</sup> WEIGERT, F.: Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. J. EGGERT: Veröff. wiss. Zentr.-Lab. fotogr. Abt. Agfa 3, 11 (1933); H. KAISER: Z. techn. Physik 17, 233 (1936).

gemessenen Extinktion ergibt sich wieder nach Gleichung (20) als abhängig von der Extinktion selbst:

$$\frac{dE}{E} = - \frac{dS}{\gamma \cdot E}. \quad (46)$$

Kleine Extinktionen lassen sich deshalb nur mit geringer Genauigkeit bestimmen. Man kann den relativen Fehler sehr klein machen, indem man die Extinktion möglichst hoch wählt, muß dann aber eine entsprechend große Belichtungszeit bei gegebener Intensität der Lichtquelle in Kauf nehmen, damit die Schwärzung noch in den linearen Bereich der Schwärzungskurve fällt und  $\gamma$  seinen maximalen Wert annimmt.

Die Reproduzierbarkeit der Messung hängt weiterhin von dem *relativen Fehler* ab, welchen man *bei der Bestimmung der Schwärzungsgleichheit* benachbarter Felder macht. Führt man diese Bestimmung mit visuellen Methoden durch, so ist dieser Fehler in Analogie zu Gleichung (20) durch den relativen Intensitätsunterschied  $di/i = 0,01$  gegeben, auf den das Auge bei dem Schwärzungsvergleich eben noch anspricht, d. h. es wird

$$\frac{dS}{S} = \frac{-0,4343}{S} \cdot \frac{di}{i}. \quad (47)$$

Dieser Fehler ist unter optimalen Bedingungen von derselben Größenordnung wie der durch die Eigenschaften der Platte bedingte, durch Gleichung (46) gegebene Fehler, wenn man die Schwärzung durch entsprechend lange Belichtung genügend groß macht, so daß prinzipiell die Reproduzierbarkeit der gemessenen Extinktion durch die visuelle Schwärzungsmessung nicht beeinträchtigt wird. Praktisch ergibt sich jedoch infolge der raschen Ermüdung des Auges und anderer Unzulänglichkeiten der subjektiven Schwärzungsmessung eine beträchtliche Verschlechterung der Meßergebnisse, so daß objektive (licht- und thermoelektrische) Methoden bei weitem vorzuziehen sind (vgl. S. 160). Mit derartigen Methoden läßt sich durch Erhöhung der Lichtintensität und unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln (vgl. S. 161) dieser Fehler leicht so klein machen, daß er gegenüber dem durch die Empfindlichkeitsschwankungen der photographischen Schicht bedingten Fehler völlig vernachlässigt werden kann.

Schließlich hängt die Reproduzierbarkeit, mit der die Stellen gleicher Schwärzung aufgefunden werden können, noch von der *Steilheit der untersuchten Absorptionskurve* und den dadurch bedingten *Kontrasten* in den Schwärzungen des Doppelspektrums ab<sup>1</sup>. Dies liegt daran, daß bei der Methode der Vergleichsspektren

<sup>1</sup> Vgl. M. PESTEMER u. G. SCHMIDT: Monatsh. 69, 399 (1936).

nicht die Extinktion, sondern die Wellenlänge bestimmt wird, bei welcher Schwärzungsgleichheit der beiden Spektren eintritt. Ändert sich die Extinktion der untersuchten Lösung stark mit der Wellenlänge (steile Absorptionskurve), so ist auch die Änderung der Schwärzung entsprechend groß, und Gleichheit der Schwärzung innerhalb des Plattenfehlers ist nur in einem sehr kleinen Wellenlängenbereich des Doppelspektrums festzustellen, d. h. die Stellen gleicher Schwärzung lassen sich sehr genau festlegen. Je flacher dagegen die Absorptionskurve, um so flauer werden die Kontraste, über ein um so größeres Stück des Doppelspektrums lassen sich keine Schwärzungsunterschiede feststellen, d. h. die Bestimmung der Wellenlänge wird ungenau. Wie sich leicht zeigen läßt<sup>1</sup>, ergibt sich der Fehler  $d\nu^*$  in der Bestimmung der Wellenzahl (vgl. S. 169) durch den Ausdruck:

$$d\nu^* = \frac{0,4343 \cdot dS}{E} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \log \varepsilon}{\partial \nu^*}} \quad (48)$$

Darin bedeutet  $\frac{\partial \log \varepsilon}{\partial \nu^*}$  die Neigung der Absorptionskurve. Aus diesem Grunde ist die Fehlergrenze im Maximum einer Absorptionsbande wesentlich größer als in den ansteigenden Ästen. Sie wird z. B. von LEY und VOLBERT<sup>2</sup> mit  $50 \text{ cm}^{-1}$ , im flachen Bandengebiet noch größer angegeben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach ziemlich übereinstimmenden Erfahrungen und Angaben die Reproduzierbarkeit der photographischen Extinktionsmessung unter optimalen Bedingungen durch einen relativen Fehler von  $dE/E = d\varepsilon/\varepsilon = 0,02$  bis  $0,01$  gegeben ist, so daß sich also eine größere Genauigkeit als 1% auch bei Konzentrationsbestimmungen mittels spektrographischer Messungen nicht erreichen läßt. Sie ist daher von derselben Größenordnung wie bei visuellen Messungen. Da jedoch letztere in den meisten Fällen wesentlich einfacher und rascher auszuführen sind, werden spektrographische Methoden nur selten zu relativen Messungen herangezogen<sup>3</sup>.

Bei *absoluten* Messungen hängt die *Richtigkeit* der gefundenen Werte wieder von den S. 12 genannten Bedingungen ab, unter der Voraussetzung also, daß das BEERSche Gesetz gültig ist und keine störenden Gleichgewichte oder Fremdstoffe vorliegen, allein von der Spektralreinheit des verwendeten Lichtes. *Diese ist nun*

<sup>1</sup> Vgl. M. PESTEMER u. G. SCHMIDT: Monatsh. **69**, 399 (1936).

<sup>2</sup> LEY, H., u. F. VOLBERT: Z. physik. Chem. **130**, 321 (1927).

<sup>3</sup> Ein Beispiel stellt die Messung der Dissoziationskonstanten von schwachen Säuren und Basen durch L. A. FLEXSER, L. P. HAMMETT u. A. DINGWALL: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2103 (1935) dar.

bei Spektrographen genügend großer Dispersion und bei Verwendung genügend enger Spalte optimal, so daß spektrographische Methoden die bestgeeigneten sind, um absolute Extinktionskoeffizienten und damit ganze Absorptionsspektren zu ermitteln. Eine Spaltbreite von wenigen hundertstel oder tausendstel Millimetern, die genügende Gewähr für spektralreines Licht gibt, ist bei spektrographischen Messungen im Gegensatz zu den sonstigen objektiven Methoden deswegen stets möglich, weil die Einwirkung auch sehr geringer Lichtintensitäten auf die Platte durch entsprechend längere Belichtung zeitlich summiert werden kann. So beträgt z. B. bei einem Quarzspektrographen mittlerer Dispersion (vgl. S. 145) die spektrale Breite des Lichtes bei einer Spaltbreite von 0,01 mm im Bereich von 5000 Å etwa 0,5 Å, im Bereich von 2300 Å etwa 0,05 Å, ist also wenigstens 1 bis 3 Zehnerpotenzen schmaler als bei visuellen oder lichtelektrischen Messungen unter Verwendung von Monochromatoren. Diese Gegenüberstellung zeigt nach den auf S. 36 angestellten Überlegungen aufs deutlichste die Überlegenheit der spektrographischen Methoden für alle absoluten Messungen. Durch genügend feine Abstufung der Schichtdicken bei der Aufnahme der einzelnen Spektren sowie durch geeignete Wahl der Extinktion der Lichtschwächung lassen sich ferner die Stellen gleicher Schwärzung beliebig dicht über das ganze Spektrum verteilen, was vor allem für die Auffindung schmaler Banden (Schwingungsstrukturen) von Bedeutung ist. Für die Aufnahme von Absorptionsspektren sollten daher grundsätzlich — auch im sichtbaren Spektralgebiet — nur photographische Methoden verwendet werden.

## 2. Verschiedene Meßverfahren.

Das Meßprinzip der „Vergleichsspektren“ wurde von HENRI<sup>1</sup> in die Methodik der Absorptionsspektrographie eingeführt. Die Schwächung des Vergleichsspektrums wurde von ihm nicht durch eine meßbar veränderliche Lichtschwächungseinrichtung, sondern durch Verringerung der Expositionszeit erreicht, denn nach dem Gesetz von BUNSEN-ROSCOE nimmt die photochemische Wirkung einer Strahlung und damit auch die Schwärzung einer Platte nicht nur mit der Lichtintensität, sondern auch mit der Expositionszeit zu und ist deshalb in gewissen Grenzen nur von dem Produkt  $J \cdot t$  abhängig. Beträgt daher bei konstanter Intensität der Lichtquelle die Expositionszeit für das Lösungsmittel  $t_0$  und für die Lösung  $t$ , so ist für Stellen gleicher Schwärzung im Doppelspektrum die

---

<sup>1</sup> HENRI, V.: Physik. Z. 14, 515 (1913).

Extinktion der Lösung nach Gleichung (44) gegeben durch

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log \frac{t}{t_0}. \quad (49)$$

Diese Beziehung gilt nur für *geringe Unterschiede* der Expositionszeiten, bei größeren Unterschieden hängt die Schwärzung nach dem von SCHWARZSCHILD empirisch gefundenen Gesetz nicht mehr von  $J \cdot t$ , sondern von  $J \cdot t^p$  ab, so daß für die Extinktion der Lösung an Stelle von (49) gilt

$$E = \log \frac{J_0}{J} = p \cdot \log \frac{t}{t_0}. \quad (50)$$

Der „Schwarzschildexponent“  $p$  hängt vom Plattenmaterial, von der Wellenlänge des Lichtes und vom Verhältnis der Belichtungszeiten ab und muß deshalb gesondert bestimmt werden. Dieser Nachteil der HENRISCHEN Methode sowie ihre Abhängigkeit von der Konstanz der Lichtquelle haben dazu geführt, daß sie heute praktisch verlassen ist. An ihre Stelle sind die beiden im folgenden beschriebenen Meßverfahren getreten:

a) Das von der Lichtquelle emittierte Licht wird in zwei Bündel gleicher Intensität zerlegt, die nach dem Durchgang durch die Lösung bzw. das reine Lösungsmittel + Lichtschwächung so vereinigt werden, daß sie nahe aneinanderliegend auf den Spalt des Spektrographen auftreffen und auf der Platte das Doppelspektrum erzeugen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Intensitätsschwankungen der Lichtquelle unwirksam gemacht werden, es eignet sich also insbesondere auch für die Verwendung von Funken als Lichtquelle. Die von verschiedenen Autoren angegebenen Methoden dieser Art unterscheiden sich lediglich durch Verwendung verschiedener Lichtschwächungseinrichtungen bzw. durch die optische Anordnung der Lichtteilung.

In der Praxis bewährt haben sich in erster Linie das SPEKKER-Photometer<sup>1</sup> und die Anordnung von SCHEIBE<sup>2</sup>; ersteres besitzt eine verstellbare Blende als Lichtschwächung analog wie etwa das PULFRICH-Photometer (vgl. Abb. 15), bei letzterer erfolgt die Lichtschwächung durch einen rotierenden Sektor. Außerdem kann das Licht durch Raster<sup>3</sup> meßbar geschwächt werden, wie es die

<sup>1</sup> Hersteller: A. Hilger, London.

<sup>2</sup> SCHEIBE, G., F. MAY u. H. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1331 (1924); Hersteller: C. Zeiss, Jena; R. Fuess, Berlin-Steglitz; eine ähnliche Lichtteilung mit rotierendem Sektor wird von C. Leiss, Berlin-Steglitz, hergestellt.

<sup>3</sup> Als solche dienen mit Ruß geschwärzte Drahtnetze oder Quarzplatten mit metallischem Strichgitter; Hersteller: C. Zeiss, Jena.

von WINTHER<sup>1</sup> angegebene Methode vorsieht. Der Strahlengang im SPEKKER-Photometer ist in Abb. 66 wiedergegeben. Zur Lichtteilung dienen 4 FRESNELSche Reflexionsprismen *C*, *H* und 4 Kondensorlinsen *L*, *G* aus Quarz; die Meßblende *E* kann durch die Trommel *D* meßbar verstellt werden. Lösung bzw. Lösungsmittel

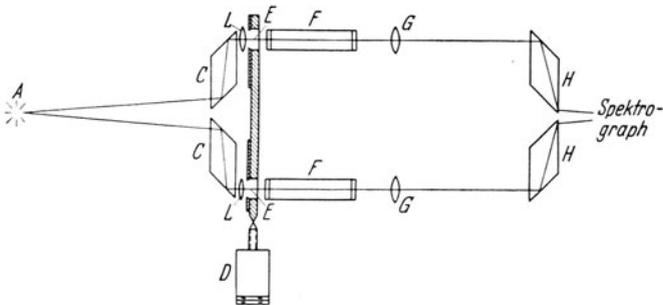


Abb. 66. Strahlengang im SPEKKER-Photometer.

befinden sich in den gleichlangen Küvetten *F*. Voraussetzung für einwandfreie Lichtschwächung ist natürlich hier völlige Homogenität des Lichtbündels über den ganzen Querschnitt der Meßblende, was hohe Anforderungen an die Justierung des Strahlen-

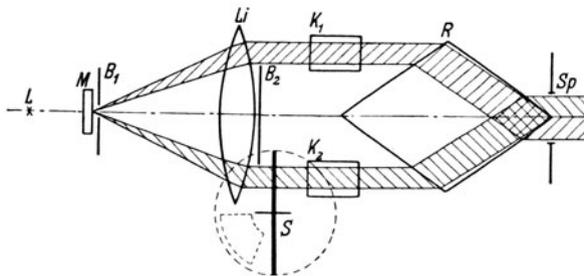


Abb. 67. Lichtteilung nach SCHEIBE.

ganges stellt und eine punktförmige Lichtquelle voraussetzt (vgl. dazu S. 142). Die Anordnung nach SCHEIBE ist in Abb. 67 dargestellt. Als eigentliche Lichtquelle dient die von der Lichtquelle *L* beleuchtete Mattscheibe *M* aus Quarz. Die Lichtteilung erfolgt mit Hilfe der Linse *Li* und der Blenden *B*<sub>1</sub> und *B*<sub>2</sub>. Zur Aneinandergrenzung der Spektren auf dem Spalt *Sp* des Spektrographen wird ein HÜFNER-Rhombus *R* verwendet. *K*<sub>1</sub> ist die Küvette mit der Lösung, *K*<sub>2</sub> die Küvette mit dem Lösungsmittel,

<sup>1</sup> WINTHER, CHR.: Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **22**, 125 (1922).

die meßbare Lichtschwächung erfolgt mit dem rotierenden Sektor *S*. Bei dieser Schwächungsmethode ist zu beachten, daß die Schwächung nicht in einer Herabsetzung der Intensität, sondern infolge des intermittierenden Durchlasses in einer Herabsetzung der Belichtungszeit besteht, so daß auch in diesem Fall eigentlich das SCHWARZSCHILDsche Gesetz (50) berücksichtigt werden müßte. Der hierdurch bedingte Fehler wird jedoch, wie sich empirisch ergeben hat<sup>1</sup>, durch den sog. „*Intermittenzeffekt*“ angenähert kompensiert. Dieser besteht in einer Nichtgültigkeit des TALBOTSchen Gesetzes (vgl. S. 74) für die photographische Platte, und zwar ruft die Summe kurzer Lichteindrücke eine geringere Schwärzung hervor als eine entsprechend lange nicht unterbrochene Belichtung gleicher Intensität.

Dem Vorteil dieser Methoden, der Unabhängigkeit von Schwankungen der Lichtquelle, stehen die Nachteile der großen Empfindlichkeit der optischen Justierung, die einer häufigen Nachprüfung bedarf, und der begrenzten Länge der verwendbaren Flüssigkeitsküvetten gegenüber. Da die Verwendung der sehr bequemen BALY-Rohre (vgl. S. 152) aus geometrischen Gründen häufig nicht möglich ist<sup>2</sup>, muß man zahlreiche Einzelküvetten verschiedener Schichtdicke füllen, was mühsam und zeitraubend ist und bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln auch beträchtliche Konzentrationsfehler verursachen kann. Der durch gleichzeitige Belichtung von Lösungsmittel und Lösung erzielte Zeitgewinn geht dadurch gewöhnlich wieder verloren. Als prinzipieller Nachteil bei der Verwendung rotierender Sektoren muß es bezeichnet werden, daß nach Untersuchungen von PESTEMER und SCHMIDT<sup>3</sup> die beste der modernen Lichtquellen für das UV, die Wasserstofflampe (vgl. S. 148) nicht verwendet werden kann, weil infolge des Auftretens stroboskopischer Effekte (Koinzidenz zwischen Tourenzahl des Sektors und Frequenz des die H<sub>2</sub>-Lampe betreibenden Wechselstroms) auch in solchen Fällen, in denen die beiden Frequenzen nicht gleich groß bzw. im Verhältnis ganzer Zahlen stehen, keine definierte Lichtschwächung mehr möglich ist<sup>4</sup>, so

<sup>1</sup> Vgl. z. B. M. PESTEMER u. G. SCHMIDT: Monatsh. 69, 399 (1936).

<sup>2</sup> Ein gemeinsam verstellbares Doppel-BALY-Rohr für die SCHEIBE-Anordnung beschreibt F. BANDOW: Z. Instrumentenkunde 55, 464 (1935).

<sup>3</sup> A. a. O.

<sup>4</sup> Nach eigenen Versuchen des Verfassers, die bei einer Wechselstromfrequenz von 50 Hz und Tourenzahlen des Sektors von 80, 1500 und 3000/Minute ausgeführt wurden, fällt der hierdurch bedingte Fehler jedoch in die durch Gleichung (46) gegebene Fehlergrenze, so daß diese Frage einer weiteren Klärung bedarf. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die erste Absorptionsbande von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> in wässriger Lösung

daß man auf Funken oder Glühlampen als Lichtquelle angewiesen ist.

b) Bei dem zweiten Verfahren werden Lösung bzw. Lösungsmittel + Lichtschwächung nacheinander in den Strahlengang gebracht, wobei das Doppelspektrum durch Verwendung zweier aneinandergrenzender Spaltblenden (vgl. Abb. 69) erzeugt wird, wie sie jedem Spektrographen beigegeben sind. Dieses Verfahren bedingt also eine zeitliche Konstanz der Lichtquelle von etwa 1% der Lichtintensität für die Dauer der beiden Belichtungen, wenn

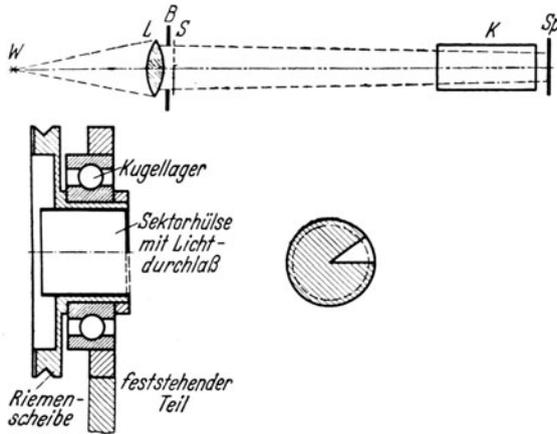


Abb. 68. Strahlengang und zentraler Sektor der POOLSchen Absorptionsmethode.

nicht die durch den Plattenfehler gegebene Reproduzierbarkeit der Methode beeinträchtigt werden soll. Bei Verwendung einer Akkumulatorenbatterie genügender Kapazität ist eine solche Konstanz stets gewährleistet. Bei der Wasserstofflampe ist die Lichtintensität der Strombelastung proportional, so daß es auch in diesem Fall genügt, die Stromstärke der Lampe mit Hilfe von Eisenwasserstoffwiderständen auf 1% konstant zu halten. Dagegen eignet sich der kondensierte Funke als Lichtquelle für dieses Verfahren nicht. Als meßbar veränderliche Lichtschwächung dient der POOLSche Sektor<sup>1</sup>, der die Vorteile des rotierenden Sektors und der Meßblende vereinigt, ohne ihre Nachteile zu besitzen. Er besteht ebenfalls aus einem Sektor bestimmten Ausschnitts, der jedoch nicht exzentrisch zur Achse des Strahlengangs angebracht wird, sondern *zentral* im Lichtbündel justiert ist. Der einmal mit der H<sub>2</sub>-Lampe, einmal mit einer Glühlampe als Lichtquelle unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen wurde. Es ergab sich völlige Übereinstimmung der Meßpunkte.

<sup>1</sup> Hersteller: E. Bühler, Tübingen; R. Fuess, Berlin-Steglitz.

Strahlengang der von v. HALBAN, KORTÜM und SZIGETI<sup>1</sup> angegebenen Anordnung und diese selbst sind in den Abb. 68 und 69 wiedergegeben. Die punktförmige Lichtquelle  $W$  wird durch die Linse  $L$  vergrößert auf dem Spalt  $Sp$  des Spektrographen abgebildet<sup>2</sup>. Direkt hinter dem Kondensator, d. h. praktisch in der Hauptebene der Linse, befindet sich der zentrale Sektor, der infolgedessen wie eine Blende wirkt. Durch die zentrale Anordnung wird nicht wie beim exzentrischen Sektor die Belichtungszeit, son-

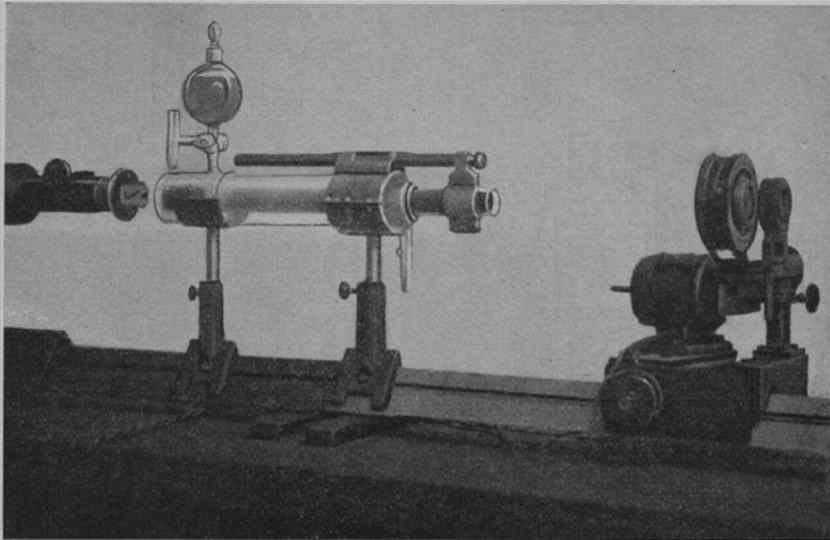


Abb. 69. POOLSche Sektoranordnung mit Balyrohr für die Absorptionsspektrographie.

dern wie bei einer Meßblende die Belichtungsintensität herabgesetzt, so daß alle durch Schwarzschildexponent und Intermitzenzeffekt möglichen Fehlerquellen (vgl. S. 140) vollkommen ausgeschaltet sind, ebenso auch Störungen, die durch stroboskopische Effekte hervorgerufen sein könnten, so daß mit dieser Anordnung auch die Wasserstofflampe verwendbar ist. Andererseits sind die Nachteile der Meßblende, wie sie im SPEKKER-Photometer verwendet wird, nämlich die hohen Anforderungen an die Homogenität des Lichtbündels und die Empfindlichkeit der optischen

<sup>1</sup> v. HALBAN, H., G. KORTÜM u. B. SZIGETI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 (1936).

<sup>2</sup> Die schwache Konvergenz des Lichtes ist für die Definition der Schichtdicken ohne Belang, dagegen bedingt diese Anordnung ein Minimum an Lichtverlusten.

Justierung ebenfalls vermieden, da durch die Rotation des Sektors die Inhomogenitäten im Querschnitt des Lichtbündels herausgemittelt werden. Die Anordnung hat schließlich noch den Vorteil eines äußerst einfachen Strahlenganges, der neben einer leichten Justierbarkeit auch einen beträchtlichen Gewinn an Lichtintensität zur Folge hat und außerdem die Benutzung von BALY-Rohren beliebig großer Schichtdicken gestattet, was die Arbeitsweise außerordentlich vereinfacht. Dieses Verfahren stellt daher bis heute die am einfachsten zu handhabende und trotzdem voraussetzungsloseste und genaueste Methode zur photographischen Absorptionsmessung dar.

Die Justierung des Sektors wird durch die hinter der Beleuchtungslinse angebrachte Blende *B* erleichtert. In der in Abb. 68 gezeichneten Aufsicht des Sektors bedeutet der äußere Kreis die Begrenzung der Sektorscheibe, der gestrichelte innere Kreis die durch die Blende *B* bewirkte Begrenzung des Strahlenbündels. Die richtige Justierung der Anordnung erkennt man daran, daß beim Einschalten des Sektors in den Strahlengang nur eine Schwächung der Gesamtintensität des Lichtes auf dem Spalt, dagegen keine lokalen durch unscharfe Abbildung der Lichtquelle bewirkten Intensitätsschwankungen auftreten dürfen. Eine scharfe Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt ist nur dann möglich, wenn die Lichtquelle in axialer Richtung keine größere Ausdehnung besitzt, wie dies bei den gewöhnlichen Wasserstoffentladungsröhren der Fall ist. Aus diesem Grunde wurde eine Wasserstofflampe mit quasipunktförmigem Leuchtraum entwickelt (vgl. S. 150), welche dieser Bedingung genügt und sich zusammen mit der beschriebenen Anordnung in jahrelangem Gebrauch bewährt hat. Damit die Abbildung der Lichtquelle für alle Wellenlängen scharf ist, wird als Kondensor vorteilhaft ein Quarz-Flußspat-Achromat verwendet, aber auch die Verwendung gewöhnlicher Quarzlinsen beeinträchtigt die Genauigkeit des Verfahrens nicht, wie besonders zu diesem Zweck unternommene Versuche gezeigt haben.

Die Messungen werden in der Weise ausgeführt, daß nacheinander Lösung bzw. Lösungsmittel + Sektor in den Strahlengang gebracht und gleich lange belichtet wird. Mit Hilfe der Spaltblende mit aneinander grenzenden Fenstern erhält man die beiden unmittelbar übereinanderliegenden Spektren. Der Sektor kann mit Hilfe eines Schlittens oder eines drehbaren Gelenks mit einem Griff aus dem Strahlengang entfernt werden, ohne daß man den durch elastischen Riementrieb gekoppelten Motor anhalten muß, so daß durch Einschalten und Ausschalten des Sektors beim Wechsel der Flüssigkeitsküvetten praktisch keine Zeitverluste entstehen.

Der Sektor rotiert in einem am Umfang angebrachten Kugellager und besitzt eine Reihe leicht auswechselbarer Scheiben mit verschiedenen Ausschnitten, so daß die Extinktion beliebig gewählt werden kann. Zweckmäßig verwendet man einen Satz von Sektorscheiben, deren Öffnung logarithmisch abgestuft ist, so daß sich eine Absorptionskurve auch bei konstanter Schichtdicke (z. B. bei Gasspektren unter kleinen Drucken) durch Verwendung der verschiedenen Extinktionen gewinnen läßt<sup>1</sup>. *Wie eine Reihe von Kontrollmessungen mit verschiedenen Sektorausschnitten gezeigt hat<sup>2</sup>, übersteigen die Streuungen bei verschiedenen Aufnahmen, die von verschiedenen Beobachtern gemacht und ausgewertet wurden, in keinem Fall die Grenze  $\mp 1\%$  des Extinktionskoeffizienten, was das Optimum der mit photographischen Methoden erreichbaren Genauigkeit darstellen dürfte.*

### 3. Einzelheiten zur Aufnahmetechnik.

**Spektrographen.** Für die Leistungsfähigkeit eines Spektrographen ist a) sein *Auflösungsvermögen*, b) seine *Lichtstärke* kennzeichnend. Ersteres ist definiert durch  $\lambda/\Delta\lambda$ , wobei  $\Delta\lambda$  die Wellenlängendifferenz zweier benachbarter Spektrallinien bedeutet, die der Spektrograph eben noch zu trennen vermag. Letztere kann nicht einheitlich definiert werden, sie ergibt sich empirisch durch den Vergleich verschiedener Spektrographentypen.

Bei *Gitterspektrographen* hängt das Auflösungsvermögen von der Zahl  $n$  der Gitterstriche und von der Ordnung  $i$  des Beugungsspektrums ab:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot i. \quad (51)$$

Da sich die Spektren zweiter und dritter Ordnung bereits teilweise überdecken, verwendet man zur Aufnahme des gesamten Wellenlängenbereichs stets das Spektrum erster Ordnung. Bei einer Zahl der Gitterstriche von etwa 600 mm, wie sie die Rowlandgitter gewöhnlich besitzen, und einer Breite des Gitters von 25 mm, wie sie z. B. in dem Spektrographen für Chemiker von Zeiss vorliegt, beträgt demnach das Auflösungsvermögen ungefähr 15000, so daß sich bei einer Wellenlänge von 6000 Å noch zwei Linien voneinander trennen lassen, deren Wellenlängen sich um 0,4 Å unterscheiden. Da der Beugungswinkel  $\alpha$  für Licht der Wellenlänge  $\lambda$  und eine Gitterkonstante  $d$  des Beugungsgitters gegeben ist durch  $\sin \alpha = \lambda/d$ , und da für die geringen Ablenkungen im

<sup>1</sup> Zur Eichung der Sektorscheiben vgl. H. v. HALBAN u. M. LITMANOWITSCH: *Helv. chim. Acta* **24**, 44 (1940).

<sup>2</sup> v. HALBAN, H., G. KORTÜM u. B. SZIGETI: a. a. O.

Spektrum erster Ordnung  $\sin \alpha \cong \alpha$  gesetzt werden kann, erhält man ein angenähert lineares Spektrum, wie es schematisch in Abb. 70 für das sichtbare Spektralgebiet dargestellt ist. Die Lichtstärke von Gitterspektren ist relativ gering und nimmt insbesondere mit wachsender Ordnungszahl stark ab, so daß man auch aus diesem Grunde für die Absorptionsspektrographie das Spektrum erster Ordnung verwendet.

Wesentlich größere Bedeutung für die Absorptionsspektrographie besitzen die *Prismenspektrographen*, weil sie wesentlich lichtstärker sind und weil bei ihnen keine Störungen auftreten, die gelegentlich durch Unvollkommenheiten der Gitter und besonders ihrer Kopien hervorgerufen werden (Gittergeister). Der Strahlengang in einem solchen Spektrographen ist in Abb. 71 dargestellt. Das Auflösungsvermögen von Prismenspektrographen hängt davon ab, wie stark sich der Brechungsindex  $n$  des Prismenmaterials mit der Wellenlänge ändert, d. h.

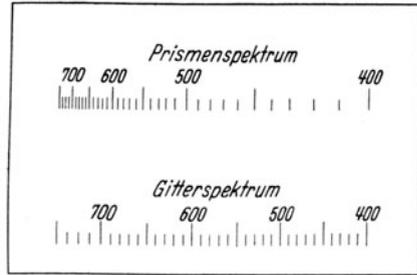


Abb. 70. Vergleich der Dispersion von Prismen- und Gitterspektroph.

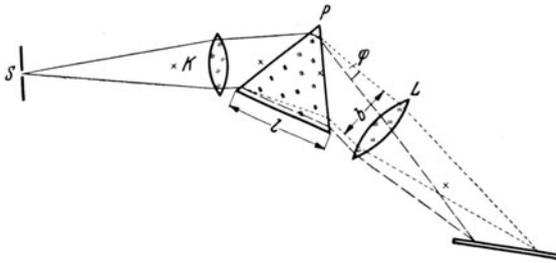


Abb. 71. Schematischer Strahlengang im Prismenspektrographen.  
*S* Spalt, *K* Kollimatorlinse, *P* Prisma, *L* Kameralinse, *l* Basislänge des Prismas, *b* Breite des Strahlenbündels für verschiedene Wellenlängen.

wie groß die „Dispersion“ des Prismas ist. Für einen einfachen Prismenspektrographen mit gleichseitigem Prisma von der Basislänge  $l$  bei unendlich schmalen Spalt ist es gegeben durch

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = -l \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad (52)$$

Man kann das Auflösungsvermögen erhöhen, indem man das Licht durch mehrere Prismen hindurchschickt (Mehrprismenspektrographen), es bleibt jedoch stets geringer als das eines entsprechend

großen Gitterspektrographen. Die Dispersion von Glas und Quarz, dem meist gebräuchlichen Prismenmaterial, nimmt mit abnehmender Wellenlänge stark zu, so daß das Auflösungsvermögen im kurzwelligen Bereich des Spektrums stets wesentlich größer ist als im langwelligen. Daher zeigt auch das Prismenspektrum eine ganz andere Verteilung der Wellenlängen als ein gleichlanges Gitterspektrum (vgl. Abb. 70). Zur Angabe der Dispersion genügt es häufig, die Länge des Spektrums für einen bestimmten Wellenlängenbereich etwa zwischen 7000 und 4000 oder zwischen 4000 und 2000 Å anzugeben, oder statt dessen den Wellenlängenbereich in Å, der auf 1 mm der Platte entfällt. Diese Angaben hängen natürlich noch von der Vergrößerung des Spaltbildes durch die Kameralinse ab, es ist jedoch zwecklos, diese Vergrößerung beliebig weit zu treiben, wenn das Auflösungsvermögen des Prismas nicht ebenfalls vergrößert wird, so daß die genannten Angaben trotzdem ein richtiges Bild von der Dispersion des Spektrographen vermitteln. Für Lösungsspektren eignen sich in erster Linie Spektrographen mittlerer Dispersion, wie sie von einer Reihe von Firmen sowohl für das Sichtbare wie für das UV hergestellt werden<sup>1</sup>.

Die Lichtstärke  $L$  ist, wie schon erwähnt, bei Prismenspektrographen meist wesentlich größer als bei Gitterspektrographen. Sie wird in der Regel durch das „Öffnungsverhältnis“ gekennzeichnet, das durch das Verhältnis von Durchmesser zu Brennweite des Kollimatorobjektivs  $K$  (Abb. 71) definiert ist. Richtiger ist es, das Verhältnis der ausgeleuchteten Fläche  $F$  der Kameralinse zu deren Brennweite  $f$  als Maß für die Lichtstärke des Spektrographen zu verwenden:  $L = F/f$ . Sie ist deshalb wichtig, weil eine genügende Definition der Wellenlänge und damit der Spektralreinheit des Lichtes nur bei engem Spalt gewährleistet ist, so daß bei abnehmender Lichtstärke des Spektrographen die Belichtungszeiten sehr groß werden. Das spielt vor allem bei Aufnahmen von Fluoreszenzspektren eine Rolle, da in solchen Fällen die zur Verfügung stehende Lichtintensität sehr gering ist. Das Öffnungsverhältnis des Spektrographen sollte dann den Wert 1:10 nach Möglichkeit nicht unterschreiten.

**Lichtquellen.** Für die Absorptionsspektrographie sind Lichtquellen mit *kontinuierlichem Spektrum* gegenüber solchen mit *Linienemission* aus zwei Gründen stets vorzuziehen: einmal ermöglichen sie eine viel feinere Auflösung von Absorptionsbanden mit Feinstruktur, die bei Benutzung von *Linienpektren* auch dann nicht immer möglich ist, wenn die Linien sehr dicht liegen. Ist dies

<sup>1</sup> B. Halle, Berlin-Steglitz; A. Hilger, London; R. Fuess, Berlin-Steglitz; C. Steinheil, München; C. Zeiss, Jena.

nicht der Fall, wie z. B. beim Eisenspektrum im weiteren UV, so können schmale Banden der Beobachtung sogar völlig entgehen. Zweitens wird die Auffindung der Stellen gleicher Schwärzung in einem kontinuierlichen Spektrum gleichmäßiger Intensität außerordentlich erleichtert, unabhängig davon, ob man die Schwärzungsmessung visuell oder mit objektiven Methoden vornimmt (vgl. S. 159 ff).

Von dieser wichtigsten Forderung abgesehen richtet sich die Auswahl der Lichtquelle in erster Linie nach dem zu untersuchenden Spektralbereich. Für das ultrarote und sichtbare Gebiet kommen praktisch ausschließlich Glühlampen und der sog. Nernststift in Frage, der früher häufig verwendete Kohlebogen brennt zeitlich sehr inkonstant und bedarf außerdem einer dauernden Nachregulierung. Für das UV kommen hauptsächlich der kondensierte Funke zwischen Metallelektroden und das Wasserstoffentladungsröhre in Betracht.

Bei *Glühlampen* liegt die Verwendungsgrenze wegen der Absorption des Glases bei etwa 3200 Å, bei Spezialgläsern (Uviolglas) reicht sie zuweilen bis 2800 Å. Für spektroskopische Zwecke ist es ferner erwünscht, daß die Form des Leuchtkörpers annähernd punktförmig ist und dieser gleichmäßige Leuchtdichte besitzt. Solche punktförmigen Lichtquellen lassen sich mit einfachen Kondensorlinsen unter guter Ausnützung der Helligkeit auf dem Spalt des Spektrographen abbilden. Aus diesem Grund sind Lampen mit kleiner Leuchtspirale, die mit niedriger Spannung und hoher Stromstärke brennen, vorzuziehen. Sehr geeignet sind besonders die Wolfram-Bandlampen und die Wolfram-Punktlichtlampen<sup>1</sup>, die ebenfalls bis etwa 2800 Å verwendbar sind. Genügende Konstanz der Lichtquelle, die für die POOLSche Methode Vorbedingung ist, erreicht man stets mit Akkumulatoren genügend großer Kapazität. Sind hohe Stromstärken bei kleiner Spannung notwendig, so läßt sich der Primärstrom eines Transformators<sup>2</sup> mit Hilfe von Eisenwasserstoffwiderständen<sup>1</sup> oder Drosselspulen<sup>3</sup> im allgemeinen genügend konstant halten.

Der *Nernststift*<sup>4</sup> ist ebenfalls bis 2800 Å ausnutzbar; er wird bereits mit einem Eisenwasserstoff-Vorschaltwiderstand geliefert. Da er im kalten Zustand den Strom nicht leitet (elektrolytische Stromleitung), muß er zur Zündung mit einer elektrischen Hilfs-

<sup>1</sup> Osram, Berlin. Eine Wolframbandlampe hoher Leistung (80 mal höhere Helligkeit bei 3000 Å) beschreiben N. METROPOLIS und H. BEUTLER: *Physic. Rev.* (2) 57, 355 (1940).

<sup>2</sup> Sehr geeignet sind „Schiebetransformatoren“, wie sie von manchen Firmen (z. B. Ruhstrat, Göttingen) hergestellt werden.

<sup>3</sup> Siemens-Halske, Berlin.

<sup>4</sup> Glasco-Lampenges., Berlin S 59.

heizung oder mit dem Gasbrenner angewärmt werden. Wegen seiner linearen Ausdehnung eignet er sich jedoch nicht als „punktförmige“ Lichtquelle.

Als Lichtquelle für das UV wurde bis vor kurzem fast ausschließlich der *kondensierte Funke* verwendet<sup>1</sup>. Je nach Auswahl der Elektroden ergibt sich dabei eine mehr oder weniger gleichmäßige und enge Verteilung der Spektrallinien über das ganze Spektrum. Besonders geeignet sind Eisen-, Nickel- und Wolframelektroden bzw. eine Kombination zwischen ihnen. Sie ergeben ein linienreiches Spektrum bis an die Grenze der Quarzdurchlässigkeit. Zur Erzeugung des Funkens dient Wechselstrom von etwa 10000 Volt Spannung bei einer Stromstärke von 0,05 Ampere (500 Watt). Zur Verstärkung des Funkens werden parallel zur Funkenstrecke Kondensatoren<sup>2</sup> von etwa 20000 cm Kapazität geschaltet (kondensierter Funke). Die Elektroden sollen etwa 3 mm Durchmesser haben, sie werden in ein einfaches Funkenstativ<sup>3</sup> mit isolierten Haltern eingespannt. Die Verwendung des Funkens setzt wegen der zeitlichen Inkonzanz der Intensität die Verfahren mit einer Lichtteilung voraus (vgl. S. 138). Durch Erhöhung des Druckes erzielt man eine Verbreiterung der Spektrallinien, die so weit getrieben werden kann, daß man schließlich kontinuierliche Emission erhält. Dies ist z. B. bei dem sog. Unterwasserfunken der Fall, der vorwiegend mit Al-Elektroden betrieben wird<sup>4</sup>.

Die Funkenlichtquellen sind in neuerer Zeit durch das *Wasserstoffentladungsrohr* überholt worden, das sich als nahezu ideale Lichtquelle für das UV erwiesen hat. Es wurde von BAY und STEINER<sup>5</sup> in die Absorptionsspektroskopie eingeführt und ist inzwischen von zahlreichen Autoren weiter entwickelt worden<sup>6</sup>. Diese sog. Wasserstofflampe liefert ein kontinuierliches Spektrum von 3300 Å bis weit ins Gebiet der Quarzabsorption (1500 Å), das

<sup>1</sup> Eine schalldicht gekapselte Funkenstrecke mit Quarzfenster wird von P. H. KECK und H. J. HÖFERT [Spectrochim. Acta **1**, 572 (1941)] beschrieben.

<sup>2</sup> Sehr geeignet sind die Minos-Plattenverdichter von Schott & Gen., Jena.

<sup>3</sup> R. Fuess, Berlin-Steglitz; C. Zeiss, Jena.

<sup>4</sup> Vgl. V. HENRI: Physik. Z. **14**, 515 (1913); STÜCKLEN, H.: Z. Physik **30**, 24 (1924); v. ANGERER, E., u. G. JOOS: Ann. Physik **74**, 743 (1924).

<sup>5</sup> BAY, Z., u. W. STEINER: Z. Physik **45**, 337 (1927); **59**, 48 (1930).

<sup>6</sup> Literatur bei F. MÜLLER u. W. SCHOLTAN: Spectrochim. Acta [Berlin] **1**, 437 (1940); ferner W. WEIZEL, H. ROHLEDER u. H. FINKEN: Z. techn. Physik **21**, 101 (1940). DARBY, H. H.: J. Amer. chem. Soc. **62**, 1874 (1940). Eine Niederspannungslampe für 40 Volt wird von A. J. ALLEN und R. G. FRANKLIN [J. opt. Soc. America **30**, 91 (1940)] beschrieben.

außerdem bis etwa  $2400 \text{ \AA}$  angenähert konstante Intensität besitzt und erst unterhalb dieses Bereichs langsam an Intensität abnimmt. Sie besteht aus einem wassergekühlten und mit Quarzfenstern versehenen Entladungsrohr mit Al-Elektroden und wird am besten mit strömendem Wasserstoff von 3 mm Druck und einer Spannung von etwa 2000 Volt betrieben. Die Belastbarkeit richtet sich nach der Konstruktion und der Güte der Wasserkühlung, sie kann bei im Handel befindlichen Lampen<sup>1</sup> (vgl. Abb. 72) bis zu 750 mA betragen. Da ihre Intensität linear mit der Stromstärke ansteigt, genügt es zur Konstanthaltung der Intensität, wenn man den Primärstrom des Transformators mit Hilfe von Eisenwasserstoffwiderständen oder Drosselspulen auf 1% konstant hält. Die Konstanz wird zweckmäßig auf der Sekundärseite

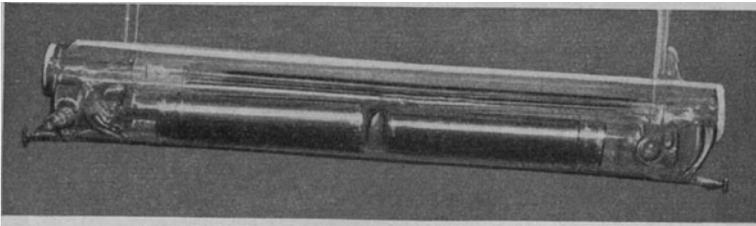


Abb. 72. Wasserstoff-Punktlampe für strömenden Wasserstoff.

mit Hilfe eines empfindlichen Milli-Amperemeters dauernd kontrolliert. Den Wasserstoff entnimmt man einer mit Reduzier- und Überdruckventil versehenen Bombe und pumpt ihn mit einer rotierenden Ölpumpe dauernd durch die Lampe; der Druck von 3 mm läßt sich mit Hilfe eines feinen Nadelventils<sup>2</sup> bequem einregulieren und wird mit Hilfe eines verkürzten Hg-Manometers kontrolliert. Vor Inbetriebnahme der Lampe wird sie mehrere Male mit  $\text{H}_2$  von Atmosphärendruck gefüllt und wieder ausgepumpt, um Luftreste vollständig zu entfernen. Außerdem befinden sich abgeschmolzene Lampen im Handel mit einem Vorratsgefäß, das mit  $\text{H}_2$  von 3 mm Druck gefüllt ist. Die Lebensdauer der Lampe ist sehr groß, sie ist im wesentlichen durch die Zerstäubung der Al-Elektroden begrenzt, die schließlich auch dazu führt, daß die Quarzfenster langsam undurchlässig werden. Wichtig ist die gleichmäßige Kühlung der Lampe. Um zu verhindern, daß die Lampe eingeschaltet wird, ohne daß das Kühlwasser fließt, schaltet man in den Kühlwasserstrom ein Druckrohr mit einem

<sup>1</sup> Hersteller: Hanff & Buest, Berlin N.

<sup>2</sup> E. Leybold, Köln; Desaga, Heidelberg.

Schwimmer ein, der über einen Kontakt und ein Relais den Primärstrom des Transformators ausschaltet und auch in Tätigkeit tritt, wenn der Wasserdruck stark nachläßt<sup>1</sup>.

Der schon erwähnte Umstand, daß sowohl für die POOLSche Methode wie für das SPEKKER-Photometer eine angenähert punktförmige Lichtquelle erforderlich ist, damit der Strahlengang korrekt bleibt, hat ferner zur Konstruktion einer  $H_2$ -Lampe mit punktförmigem Leuchtraum geführt<sup>2</sup>, um auch diese beste Lichtquelle für das UV diesen Methoden nutzbar zu machen. Das Wasserstoffentladungsrohr wird an einem Ende durch eine geeignete Blende aus trübem Quarz bzw. Porzellan in der Weise verengt, daß gleichzeitig der hinter der Blende liegende Teil des Leuchtrohres abgeblendet wird und so ein nahezu punktförmiger Leuchtraum entsteht. Dieser hat außerdem den Vorteil, daß infolge der Einschnürung der Entladung die Flächenhelligkeit dieses Leuchtraumes sehr hoch ist, und daß infolge der Anordnung der Blende am Ende des Entladungsrohres die Strahlung unter relativ großem Öffnungswinkel austritt, so daß die Intensität der Lampe sehr hoch ist, was besonders für Messungen im äußersten UV von Nutzen ist.

Besondere Sorgfalt erfordert die *Justierung* der Lichtquelle und damit des ganzen Strahlenganges zum Spektrographen. Blickt man nach Entfernung des zur Beleuchtung des Spaltes dienenden Kondensors bei weitgeöffnetem Spalt vom Ort der photographischen Platte gegen die Lichtquelle, so muß ihr unscharfes Bild in der Mitte der Kameralinse bzw. einer vor dem Prisma zuweilen angebrachten Blende erscheinen. Bewegt man die Lichtquelle auf einer optischen Bank gegen den Spektrographen, so darf sich dieses Bild nicht aus der Mitte der Blende verschieben, was bedeutet, daß die optische Bank mit der Achse des Kollimatorrohres parallel läuft. Stellt man jetzt den Kondensor so auf, daß die Lichtquelle scharf auf dem Spalt abgebildet ist, so erscheint das ganze Prisma von Licht erfüllt, wenn die Öffnung des vom Kondensor ausgehenden Strahlenbündels gleich oder größer ist als die Öffnung der Kollimatorlinse des Spektrographen (vgl. Abb. 73). Andernfalls sieht man die Fassung des Kondensors und muß die Entfernung der Lichtquelle und des Kondensors vom Spalt entsprechend ändern.

<sup>1</sup> Vgl. auch H. v. HALBAN u. M. LITMANOWITSCH: *Helv. chim. Acta* **24**, 44 (1941).

<sup>2</sup> ALMASY, F., u. G. KORTÜM: *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **42**, 607 (1936); ALMASY, F.: *Helv. physica Acta* **10**, 471 (1937). Hersteller: Hanf & Buest, Berlin N; Quarzhütte Silectra, Uster, Schweiz.

Bringt man jetzt die Küvette bzw. das Balyrohr unmittelbar vor den Spalt, so darf sich die Beleuchtung des Prismas nicht verschlechtern. Dies tritt dann ein, wenn das Balyrohr einen Teil des Lichtbündels abschirmt. In solchen Fällen sind entweder weitere Küvetten zu verwenden oder man muß durch eine Aperturblende am Kondensator den Strahlenkegel entsprechend einengen (vgl. Abb. 73), was natürlich eine Verringerung der Gesamtintensität bedeutet. Weist die Lichtquelle eine Struktur auf (Glühfaden einer Lampe), so bildet man unscharf ab, damit die Spektren strukturlos werden, muß dafür aber ebenfalls länger belichten.

Bei Verwendung einer Lichtteilung wird diese entweder direkt vor dem Spektrographenspalt justiert, so daß z. B. die scharfe Kante des Hühnerprismas bei der SCHEIBE-Anordnung unmittel-

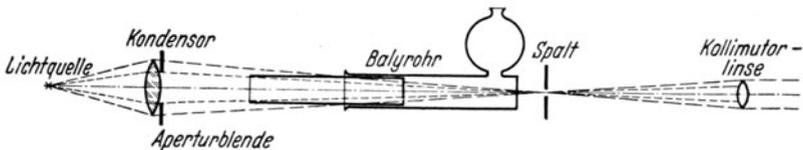


Abb. 73. Zur Beleuchtung des Spektrographenspalts bei der Absorptionsspektrographie.

bar an die Spaltbacken anstößt, oder man bildet diese Kante mit einem Achromaten auf dem Spalt ab<sup>1</sup>. Man überzeugt sich am besten durch eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedener Stellung des Teilungssystems, wann die beiden Spektren gleiche Intensität besitzen. Die korrekte Justierung ist von Zeit zu Zeit sorgfältig nachzuprüfen.

**Küvetten.** Die beschriebenen Meßverfahren erfordern die Aufnahme einer Reihe von Spektren mit verschiedenen Schichtdicken der absorbierenden Lösung bzw. des Lösungsmittels. Bei den mit Lichtteilung arbeitenden Methoden (SPEKKER-Photometer und SCHEIBE-Anordnung) verwendet man aus geometrischen Gründen gewöhnlich einen Satz von *Küvetten mit fester Schichtdicke*, während bei der POOLSchen Methode *Balyrohre* mit veränderlicher Schichtdicke vorzuziehen sind. An Stelle der früher gebräuchlichen Küvetten mit aufgekitteten Fenstern, die von manchen Flüssigkeiten angegriffen werden, benutzt man heute fast ausschließlich solche mit aufgeschmolzenen Fenstern, die sowohl in Quarz wie in Glas hergestellt werden<sup>2</sup>. Daneben haben sich die von SCHEIBE angegebenen Küvetten bewährt, die aus zwei Quarz-

<sup>1</sup> Für die nicht einfache Justierung gibt Zeiss eine ausführliche Anleitung.

<sup>2</sup> Z. B. F. Hellige, Freiburg i. B.; E. Leybold, Köln; C. Zeiss, Jena; Hanff & Buest, Berlin N; Heraeus, Hanau,

platten und einem Glasring mit optisch geschliffenen Endflächen bestehen. Mit Hilfe einer mit Federn versehenen Fassung werden die drei Teile aneinandergereibt und sind ätherdicht. Diese Art der Küvetten hat sich besonders auch für kleine Schichtdicken (0,1 bis 0,001 mm) bewährt.

Da man aus später zu nennenden Gründen in der zeichnerischen Wiedergabe der Absorptionskurven gewöhnlich den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ( $\log \varepsilon$ ) gegen die Wellenlänge aufträgt (vgl. S. 169), ist es zweckmäßig, um Meßpunkte gleichen Abstands zu erhalten, die Schichtdicken logarithmisch abzustufen, wenn man mit gegebener Konzentration der Lösung und gegebener Extinktion der Lichtschwächung arbeitet<sup>1</sup>. So enthält z. B. der SCHEIBESche Küvettenatz 21 Küvetten mit logarithmisch abgestuften Schichtdicken zwischen 1 und 100 mm ( $\Delta \log d = 0,100$ );

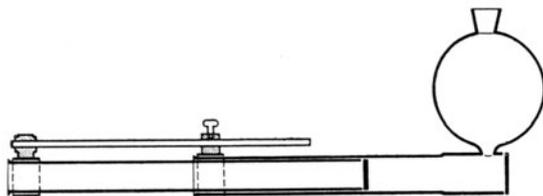


Abb. 74. Balyrohr (schematisch).

zur Erleichterung der Berechnung gibt es Tabellen<sup>2</sup>, in denen für vier verschiedene Extinktionen die Werte von  $\log d$ ,  $\log 1/d$  und  $\log E - \log d$  für diese Schichtdicken bereits ausgerechnet sind.

*Balyrohre* bestehen aus zwei ineinander geschliffenen Quarzrohren mit angeschmolzenen Fenstern und einem Vorratsgefäß, wie es die schematische Schnittzeichnung 74 zeigt. Solche Schriffe werden heute mit so großer Präzision hergestellt, daß sie praktisch ätherdicht sind. Das äußere Rohr besitzt eine mm-Teilung, das innere Rohr eine ringförmige Strichmarke, mittels deren sich die Schichtdicke ohne Parallaxefehler auf etwa 0,1 mm genau einstellen läßt. Bei der eingestellten Schichtdicke werden die beiden Rohre mittels einer mit Feststellschraube versehenen Führungsschiene gegeneinander fixiert. Die handelsüblichen Balyrohre besitzen eine nutzbare Länge von 100 mm. Bei einer Einstellgenauigkeit von 0,1 mm sollten kleinere Schichtdicken als 5 mm jedenfalls nicht verwendet werden, da sonst der Einstellfehler zu groß wird. Es werden jedoch auch Balyrohre mit größeren Schichtlängen hergestellt<sup>3</sup>, was für manche Untersuchungen sehr von Nutzen ist, da man, ohne die Konzentration zu ändern, einen größeren Bereich von  $\log \varepsilon$  überdecken kann (vgl. S. 168). Solche

<sup>1</sup> Nach Gleichung (5) ist  $\log \varepsilon = \log E - \log c - \log d$ .

<sup>2</sup> Zeiss Druckschrift Mess 273.

<sup>3</sup> Hersteller: Hanff & Buest, Berlin N.

Rohre müssen allerdings einen größeren Querschnitt besitzen (z. B. 20 mm lichte Weite des inneren Rohres), damit sie den Strahlenkegel des Beleuchtungskondensators nicht ausblenden. Es empfiehlt sich in jedem Fall, um Reflexionen von der Innenwand des Balyrohres zu vermeiden, diese bis zur Strichmarke mit schwarzem Papier auszukleiden. Balyrohre für kleine Schichtdicken zwischen 0 und 50 mm mit mikrometrischer Einstellung und Ablesung der Schichtdicke auf 0,01 mm werden von Zeiss hergestellt. Eine besondere Form des Balyrohres für Untersuchungen bei konstanter Temperatur bzw. zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption<sup>1</sup> besitzt einen Mantel mit zwei mit Normalschliff versehenen Zuleitungen, durch welchen Thermostatenwasser gepumpt bzw. der Dampf einer siedenden Flüssigkeit geleitet werden kann (vgl. Abb. 69).

Wie neuere Erfahrungen gezeigt haben<sup>2</sup>, können im kurzwelligen UV (unterhalb von 2800 Å) dadurch beträchtliche Fehler unterlaufen, daß die Küvetten bzw. Balyrohre für Lösung und Lösungsmittel nicht vollständig identisch sind und dadurch ihrerseits einen Absorptionsunterschied hervorrufen. Dies kann entweder durch verschiedene Durchlässigkeit der Verschlußplatten oder durch ihre mangelnde Parallelität bedingt sein. Es empfiehlt sich deshalb in jedem Fall, durch Vertauschen der beiden Rohre bei gleicher Füllung nachzuprüfen, ob innerhalb des in Betracht kommenden Spektralgebietes keine Unterschiede zwischen ihnen vorhanden sind. Wenn dies der Fall ist, macht man die Messungen besser mit einem einzigen Rohr, indem man zunächst alle Aufnahmen verschiedener Schichtdicke mit der Lösung und anschließend die entsprechenden Aufnahmen mit Lösungsmittel + Lichtschwächung macht. Dieses Verfahren setzt allerdings voraus, daß die Intensität der Lichtquelle während der ganzen Zeit innerhalb 1% konstant bleibt, und daß die Kassette des Spektrographen mit so großer Reproduzierbarkeit auf die verschiedenen Höhen eingestellt werden kann, daß die Doppelspektren genügend eng aneinander grenzen.

Besondere *Gasküvetten* für die Untersuchung von Gasen und Dämpfen sind ebenfalls konstruiert worden. Sie sind gewöhnlich elektrisch heizbar, so daß sich bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Gleichgewichtsdrucke mit dem festen oder flüssigen Bodenkörper einstellen können. Andere Formen<sup>3</sup> besitzen eine mit Hahn versehene Gaspipette von gleichem Volumen wie das der

<sup>1</sup> Hersteller: Hanff & Buest, Berlin N.

<sup>2</sup> v. HALBAN, H., u. M. LITMANOWITSCH: *Helv. chim. Acta* **24**, 44 (1941).

<sup>3</sup> Vgl. z. B. F. WIRTH u. E. GOLDSTEIN: *Z. angew. Chem.* **45**, 641 (1932).

Küvette selbst, so daß durch abwechselnde Evakuierung der Pipette und Ausdehnung der ursprünglichen Gasfüllung auf das doppelte Volumen quantitative Verdünnungen hergestellt werden können. Ein Balyrohr für Gase von Atmosphärendruck hat SCHÄFER<sup>1</sup> angegeben.

Küvetten sowohl wie Balyrohre bedürfen einer sorgfältigen Pflege, wenn sie einwandfrei bleiben sollen. So ist es stets zu vermeiden, daß man Lösungen längere Zeit in ihnen stehen läßt. Auch Quarz wird z. B. durch starke Laugen auf die Dauer beträchtlich angegriffen. Dies gilt besonders für die langen Schliffflächen der Balyrohre. Längere Zeit mit starken Laugen behandelte Balyrohre verursachen bei späterem Gebrauch stets eine Trübung

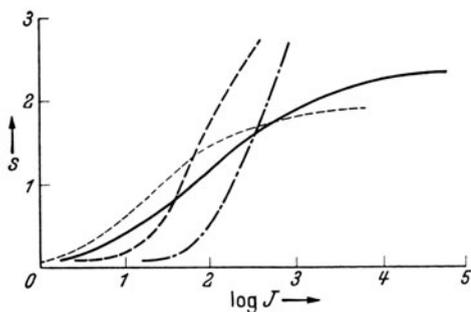


Abb. 75. Schwärzungskurven der Agfa-Spektralplatten Ultrarapid, Rapid, Hart und Extra-hart.

der Lösungen durch suspendierte Silikate, die außerordentlich große Fehler besonders bei großen Schichtdicken und im kurzwelligen UV hervorrufen können. Auch geringe Verunreinigung der Verschlussplatten, z. B. durch Verdunstungsrückstände von kalkhaltigem Wasser, kann sich entsprechend auswirken (vgl. auch S. 15).

### Photographische Platten.

Die Brauchbarkeit einer photographischen Platte für spektralphotometrische Zwecke hängt einerseits, wie schon S. 134 erwähnt, von ihrer *Gradation* und zweitens von ihrer *spektralen Empfindlichkeitsverteilung* ab; daneben spielt in manchen Fällen noch die *Korngröße* und die *Gesamtempfindlichkeit* eine Rolle. Zur Vermeidung von Kornfehlern (z. B. bei der Trennung eng benachbarter Spektrallinien oder bei der photometrischen Schwärzungsmessung) soll die Platte nach Möglichkeit feinkörnig sein, wodurch allerdings im allgemeinen auch die Empfindlichkeit herabgesetzt wird. Durch die im Handel befindlichen „Feinkornentwickler“ läßt sich die Korngröße weitgehend herabsetzen. Die Gesamtempfindlichkeit spielt zuweilen bei Messungen im äußersten UV oder bei sehr geringen Lichtintensitäten (Fluoreszenzspektren) eine Rolle. Schließlich ist natürlich von allen für spektralphotometrische Zwecke verwendeten Platten zu verlangen, daß sie vollständig *lichthoffrei* arbeiten.

Nach den Überlegungen der S. 134 eignen sich Platten für

<sup>1</sup> SCHÄFER, K.: Z. anorg. Chem. **104**, 216 (1918).

spektrographische Zwecke um so besser, je steiler ihre *Gradation* ist. Aus diesem Grund ist es meistens zweckmäßig, Platten der Emulsionsart „hart“ bzw. „extrahart“ zu verwenden, die außerdem gewöhnlich feinkörniger sind als weich arbeitende Platten (rapid), dafür allerdings auch geringere Gesamtempfindlichkeit besitzen. Die Abhängigkeit der Gradation von der Emulsionsart zeigt Abb. 75, in welcher die Schwärzungskurven der Agfa-Spektralplatten dargestellt sind<sup>1</sup>. Die Daten für die verschiedenen Emulsionsarten gehen aus Tabelle 9 hervor. Die Gradation hängt weitgehend von der *Art des Entwicklers* und der *Entwicklungsdauer* ab. Als Beispiel sind in Abb. 76 die Schwärzungskurven einer Chromo-Isolarplatte dargestellt, die nach gleicher Exposition mit der H<sub>2</sub>-Lampe unter verschiedenen Bedingungen entwickelt wurde<sup>2</sup>. Der Einfluß der Entwicklungs-

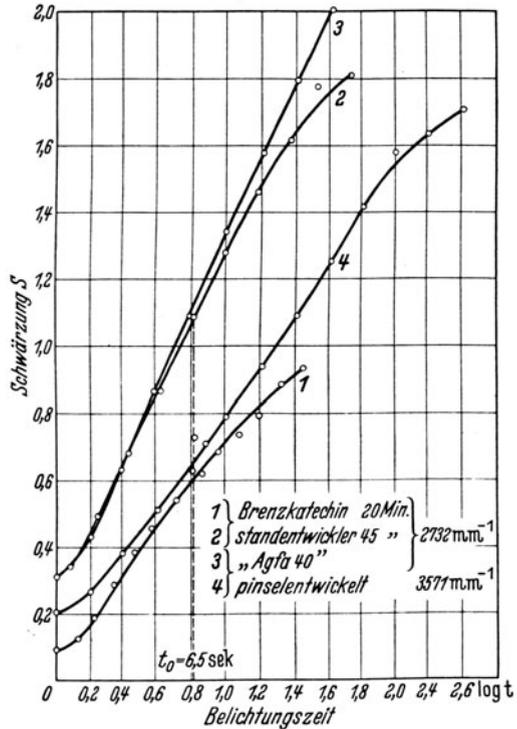


Abb. 76. Schwärzungskurven einer Chromo-Isolarplatte bei verschiedenen Entwicklungsbedingungen.

Tabelle 9. Eigenschaften photographischer Platten verschiedener Emulsionsart.

Emulsionsart	Gradation	Empfindlichkeit ° Din	Körnigkeit (Maß für den Korndurchmesser)
Ultrapapid . . . . .	0,8	18/10	22
Rapid . . . . .	0,8	16/10	20
Hart . . . . .	2,0	11/10	13
Extrahart . . . . .	2,6	5/10	8

<sup>1</sup> Nach H. K. WEICHMANN: Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa 4, 83 (1935).

<sup>2</sup> Nach M. PESTEMER u. G. SCHMIDT: Mh. Chem. 69, 399 (1936).

dauer geht aus dem Vergleich der Kurven 1 und 2, der Einfluß des Entwicklers aus dem Vergleich der Kurven 2 und 3 hervor. Die maximale Gradation erhält man bei vollständiger Ausentwicklung der Platte, bei noch längerer Entwicklungsdauer nimmt sie nicht mehr zu, dagegen verstärkt sich der unerwünschte „Schleier“ der Platte. Grundsätzlich ist jeder kräftig arbeitende Entwickler geeignet. Eine besonders steile Gradation ergibt der Agfa-I-Entwickler, bestehend aus 1 Liter Wasser, 5 g Metol, 6 g Hydrochinon, 40 g wasserfreies Na-Sulfit, 40 g Kaliumkarbonat, 2 g Kaliumbromid; Entwicklungsdauer 4 Minuten bei 18° C\*.

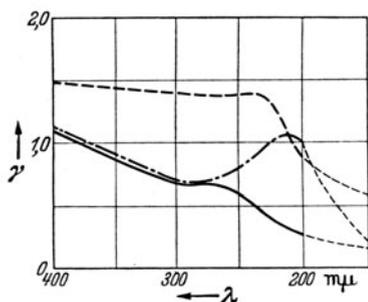


Abb. 77. Gradation verschiedener Platten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Weiterhin hängt die Gradation noch von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes ab, wie die an der gleichen Platte bei zwei verschiedenen Wellenlängen ausgemessenen Schwärzungskurven 3 und 4 zeigen: Mit abnehmender Wellenlänge (zunehmender Wellenzahl) wird die Schwärzungskurve unter sonst gleichen Bedingungen flacher. Wie groß die Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge in dem zugänglichen Spektralbereich werden kann, zeigt die Abb. 77, in welcher die Neigung der Schwärzungskurve für eine Normalplatte, die Agfa-Ultraviolettplatte und die Agfa-Schumannplatte in Abhängigkeit von  $\lambda$  dargestellt ist<sup>1</sup>.

Ausschlaggebend für die Auswahl der Plattensorte ist ihre *spektrale Empfindlichkeitsverteilung*. Gerade für die wissenschaftliche Photographie ist in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Spezialplatten entwickelt worden, die es ermöglicht, für jede besondere Aufgabe auch eine geeignete Platte zu finden<sup>2</sup>.

Für Aufnahmen im *sichtbaren Spektralbereich* sind die sog. „Spektralplatten“ von der Agfa entwickelt worden. Je nach ihrer Sensibilisierung rückt ihr Verwendungsbereich von blau gegen rot, wie die in Abb. 78 wiedergegebenen, mit einem Gitterspektrographen und Stufenspalt aufgenommenen Spektren einer Nitralampe (Farbtemperatur 3000° K) zeigen. Die mit Spektral „gelb“

\* Weitere Entwicklerrezepte siehe z. B. bei H. K. WEICHMANN: a. a. O.; v. ANGERER, E.: Wissenschaftl. Photographie.

<sup>1</sup> Nach H. ARENS: Veröff. wiss. Zentr.-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4, 98 (1935).

<sup>2</sup> Vgl. H. K. WEICHMANN, H. ARENS u. J. EGGERT: Veröff. wiss. Zentr.-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4, 83, 98, 101 (1935). HÖRMANN, H.: Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. 3, 75 (1941) und die dort angegebene Literatur.

bzw. „rot“ bezeichneten Platten unterscheiden sich dadurch von den handelsüblichen Ortho- bzw. Panchromatischen Platten, daß die bei diesen vorhandene „Grünlücke“ weitgehend geschlossen ist, was einen besonderen Vorteil der „Spektralplatten“ darstellt. Nach Erfahrungen des Verfassers bewährt sich besonders die Platte „Spektral rot hart“ wegen ihrer sehr gleichmäßigen Empfindlichkeitsverteilung. Die Sorte „Spektral total hart“ reicht zwar noch um  $400 \text{ \AA}$  weiter ins Rot, ihre Empfindlichkeit in den verschiedenen Bereichen ist jedoch etwas uneinheitlicher, so daß die Spektren streifenartigen Charakter annehmen, was bei der Photometrierung gelegentlich stört. Die Verarbeitung der für lange Wellen

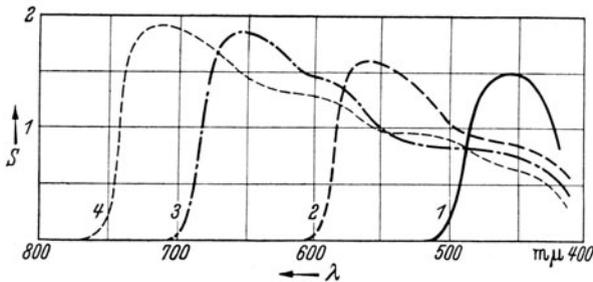


Abb. 78. Spektrale Schwärzungsverteilungskurven der „Spektralplatten“.  
1 Spektral Blau; 2 Spektral Gelb; 3. Spektral Rot; 4 Spektral Total.

sensibilisierten Platten muß natürlich bei grünem Dunkelkammerlicht oder besser vollständig im Dunkeln erfolgen, oder es wird vorher mit einer Pinakryptollösung 1 : 5000 drei Minuten lang desensibilisiert und dann bei gewöhnlichem rotem Licht entwickelt.

Für das mittlere *Ultraviolett* bis etwa  $2500 \text{ \AA}$  sind fast sämtliche Plattensorten geeignet, wobei man unsensibilisierte Platten vorzieht, weil sie leichter zu verarbeiten sind und weniger zum Schleiern neigen. Für die Spektralphotometrie im kurzwelligen UV (insbesondere unterhalb von  $2300 \text{ \AA}$ , wo die Gelatine zu absorbieren beginnt) pflegt man die Platten mit fluoreszierenden Schichten (Vaseline, Mineralöl) zu sensibilisieren. Diese Schichten müssen sehr gleichmäßig und dünn aufgetragen werden, damit nicht ungleichmäßige Schwärzungen entstehen, durch die Absorptionsbanden vorgetäuscht werden könnten. Vor der Entwicklung ist die Schicht mit Benzol oder Azeton sorgfältig zu entfernen, damit der Entwickler nicht ungleichmäßig angreift. Diese Mängel werden durch die „Ultraviolettplatte“ der Agfa vermieden, die bereits mit einem fluoreszierenden Stoff überzogen ist, der bei der Entwicklung nicht stört und erst nach dem Fixieren und Wässern

durch vorsichtiges Abreiben der Platte entfernt wird. Ihre Verwendbarkeit reicht bis etwa 1900 Å. Empfindlichkeit und übrige Eigenschaften der Ultraviolettplatte entsprechen etwa der Gradationsstufe hart. Für das Gebiet unterhalb von 1900 Å verwendet man sog. „Schumannplatten“, die gelatinearm und daher leicht verletzlich sind, die sich aber bis zu etwa 1000 Å herunter verwenden lassen<sup>1</sup>. Ihre Gesamtempfindlichkeit ist meist wesentlich geringer als die gewöhnlicher Platten.

Das photographisch erfassbare Gebiet im *Ultrarot* ist ebenfalls in den letzten Jahren durch die Einführung neuer Sensibilisatoren bis zu etwa  $1,3 \mu$  erweitert worden. Die „Agfa-Infrarot-Platten“ werden ebenfalls in den Emulsionsarten „rapid“ und „hart“ hergestellt, von denen die letzteren für Spektralaufnahmen wegen

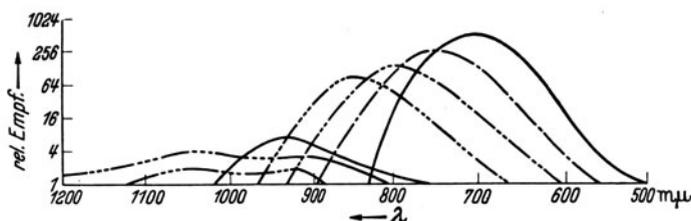


Abb. 79. Spektrale Empfindlichkeitsverteilung der „Agfa-Infrarot-Platten“.

ihrer steileren Gradation und größeren Feinkörnigkeit wiederum die besser geeigneten sind. Ihre Zahlenbezeichnungen 700, 750, 800, 850, 950, 1050 geben gleichzeitig die ungefähre Lage ihrer Empfindlichkeitsmaxima an. Sie werden gewöhnlich zusammen mit Lichtfiltern verwendet, die den einzelnen Sorten angepaßt sind. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung ist schematisch in Abb. 79 wiedergegeben<sup>2</sup>. Die Gesamtempfindlichkeit nimmt, wie diese Darstellung ebenfalls zeigt, mit zunehmender Wellenlänge des Maximums beträchtlich ab. Man kann sie durch Übersensibilisierung am einfachsten durch 6 Minuten langes Baden in Leitungswasser von 10 bis 12°, nachfolgendes Spülen in Methanol und Trocknen um etwa den Faktor 2 bis 8 je nach der verwendeten Sorte erhöhen<sup>3</sup>. Solche Platten sind nur 24 Stunden haltbar, auch die Haltbarkeit der nicht übersensibilisierten Infrarotplatten ist naturgemäß um so geringer, je weiter die Empfindlichkeit ins

<sup>1</sup> Über die Selbstherstellung von Schumannplatten vgl. E. v. ANGERER: *Wissenschaftliche Photographie*. Sie werden auch von der Agfa geliefert.

<sup>2</sup> Nach J. EGGERT: *Veröff. wiss. Zentr.-Lab. photogr. Abt. Agfa* 4, 101 (1935).

<sup>3</sup> Vgl. H. K. WEICHMANN: a. a. O.

Ultrarot reicht. Sie werden deshalb bei tiefer Temperatur (Eis oder feste Kohlensäure) aufbewahrt. Die Entwicklung erfolgt in üblicher Weise mit einem Spezial-Dunkelkammerfilter der Agfa.

#### 4. Auswertung der Platten.

Der eigentliche Meßvorgang bei den Methoden der „Vergleichsspektren“ besteht, wie schon dargelegt, in der Aufsuchung der Wellenlängen, bei welchen die beiden Spektren gleiche Schwärzung aufweisen. Zu diesem Zweck muß die „*Dispersionskurve*“ des verwendeten Spektrographen bekannt sein, die man durch Ausmessung der Abstände eines bekannten Linienspektrums auf der Platte ermittelt. Zur Ausmessung dient in der Regel ein mit Mikroskop und Schlitten für die meßbare Verschiebung der Platte versehenes Meßgerät (Komparator), das in mehr oder weniger präziser Ausführung von einer Reihe von Firmen hergestellt wird<sup>1</sup>. Für die Zwecke der Absorptionsspektrographie genügt in der Regel ein einfaches Modell, welches die Abstände auf 0,05 mm sicher abzulesen gestattet. Trägt man die bekannten Wellenlängen des Linienspektrums gegen die abgelesenen Skalenteile auf, so erhält man die Dispersionskurve. Man wählt den Maßstab des Koordinatennetzes so groß, daß die erreichbare Genauigkeit der Einstellung durch die Ablesung auf der Kurve nicht beeinträchtigt wird. Die Konstruktion der Kurve wird durch Verwendung des HARTMANNschen Dispersionsnetzes erleichtert, das in zwei Ausführungen für das sichtbare und ultraviolette Spektralgebiet hergestellt wird<sup>2</sup>. In diesen Dispersionsnetzen stellen die Eichkurven angenähert gerade Linien dar. Verwendet man zur Aufnahme der Absorptionsspektren z. B. den Eisenfunken, so dient dieser direkt als Bezugsspektrum für die Eichung, verwendet man eine kontinuierliche Lichtquelle (Glühlampe oder H<sub>2</sub>-Lampe), so sind auf jeder Platte ein oder besser zwei Bezugsspektren mit aufzunehmen, als welche neben dem Eisenspektrum etwa das des Quecksilbers oder im äußersten UV das des Kupfers geeignet sind. Manche Spektrographen besitzen auch eine Einrichtung, um eine Wellenlängenskala auf der Platte mitaufzunehmen. Da die Richtigkeit einer solchen Skala jedoch davon abhängig ist, daß die Justierung des Spektrographen sich nicht geändert hat, ist es in jedem Fall vorzuziehen, ein bekanntes Linienspektrum auf jeder Platte mitzuphotographieren, um stets ein einwandfreies Bezugssystem zu haben. Die Hauptlinien der Spektren aller Elemente

<sup>1</sup> Z. B. Askaniawerke, Berlin; C. Zeiss, Jena; C. Leiss, Berlin-Steglitz; R. Fuess, Berlin-Steglitz.

<sup>2</sup> Schleicher & Schüll, Düren.

sind in Tabellen angegeben<sup>1</sup>; ihre Auffindung wird durch den Spektrenatlas von EDER und VALENTA<sup>2</sup> sehr erleichtert. Das Spektrum der Wasserstofflampe besitzt im langwelligen Teil ebenfalls einige charakteristische Atomlinien, von denen vor allem die scharfe und intensive Linie bei 4861 Å als Bezugslinie für die Wellenlängeneichung sehr geeignet ist.

Das *Aufsuchen der Stellen gleicher Schwärzung* erfolgt in ähnlicher Weise wie die Aufstellung der Dispersionskurve. Immer von der gleichen Bezugslinie und dem zugehörigen, durch die Dispersionskurve gegebenen Skalenteil der Meßtrommel ausgehend, stellt man mit dem Mikroskop fest, wo die Trennungslinie des Doppelspektrums wegen der gleichen Schwärzung der beiden Hälften nahezu verschwindet. Dies wird gewöhnlich dadurch sehr erleichtert, daß man mit Hilfe zweier an dem Mikroskop angebrachter Blenden einen schmalen Ausschnitt des Doppelspektrums so ausblendet, daß von der Umgebung kein Licht mehr in das Mikroskop gelangt. Für die entsprechende Ablesung der Skala und Meßtrommel entnimmt man die zugehörige Wellenlänge aus der Dispersionskurve. Man markiert zweckmäßig diese Stellen für ihre leichte Wiederauffindung und eine evtl. spätere Kontrolle durch einen *neben* dem Spektrum anzubringenden Stich mit einer dünnen Stahlspitze in die Gelatine der Platte.

Obwohl man nach einiger Übung in der Auffindung der Stellen gleicher Schwärzung auf die beschriebene Weise recht große Sicherheit erreicht, nimmt doch die Genauigkeit der visuellen Messung infolge der raschen Ermüdung des Auges schnell ab, wenn es sich um die laufende Ausmessung ganzer Spektren handelt. Für die Auswertung der Platten haben sich daher *objektive Methoden* als ganz besonders wertvoll erwiesen. Auch hier läßt sich der Intensitätsvergleich des von den beiden Spektren durchgelassenen Lichtes und damit der Schwärzungsvergleich der beiden Spektren mit Hilfe eines Thermoelements oder einer Photozelle durchführen. Da es sich dabei fast stets um „Ausschlagsmethoden“ handeln wird (vgl. S. 89), ist das Thermoelement der Photozelle wegen der unbedingten Proportionalität zwischen Schwärzung und Galvanometerausschlag überlegen. In die Praxis hat sich eine Reihe derartiger einfacher Photometer eingeführt<sup>3</sup>. Der Strahlengang der

<sup>1</sup> Vgl. z. B. H. KAYSER. Berlin 1926; G. SCHEIBE. Berlin 1932 u. 1935 im Selbstverlag R. Fuess; F. Löwe. Dresden 1936.

<sup>2</sup> EDER, J. M., u. E. VALENTA: Atlas typischer Spektren. Wien 1924.

<sup>3</sup> Vgl. die Übersicht und Literaturangaben bei A. HENRICI u. G. SCHEIBE: Physikalische Methoden der analyt. Chemie, 3. Teil. Leipzig 1939. Hersteller: B. Lange, Berlin-Zehlendorf; R. Fuess, Berlin-Steglitz; C. Zeiss, Jena.

von SCHEIBE angegebenen thermoelektrischen Anordnung ist in Abb. 80 dargestellt. Auf der in Richtung des Pfeiles verschiebbaren Platte  $P$  entsteht ein verkleinertes Bild des Glühfadens der Lampe  $L$ , dieses wird vergrößert auf dem Photometerspalt  $Sp$  abgebildet, von welchem schließlich wiederum ein verkleinertes Bild auf dem Thermobändchen  $Th$  entworfen wird. Der Ausschlag des Galvanometers  $I$  gegenüber dem Ausschlag bei ungeschwärz-

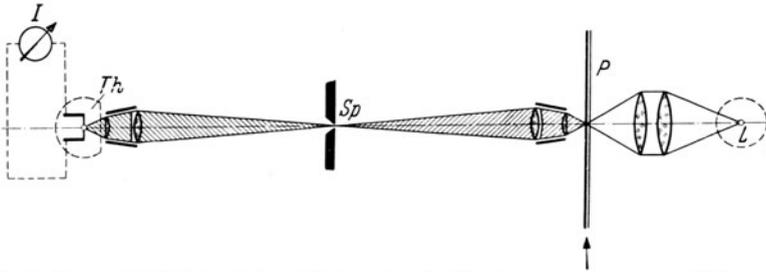


Abb. 80. Thermoelektrisches Spektralphotometer für Schwärzungsmessungen nach SCHEIBE.

ten Stellen der Platte ist ein Maß für die Schwärzung an der untersuchten Stelle.

Man kann diese eigentlich für Schwärzungsmessungen an Spektrallinien bestimmten Photometer natürlich auch für die Auffin-

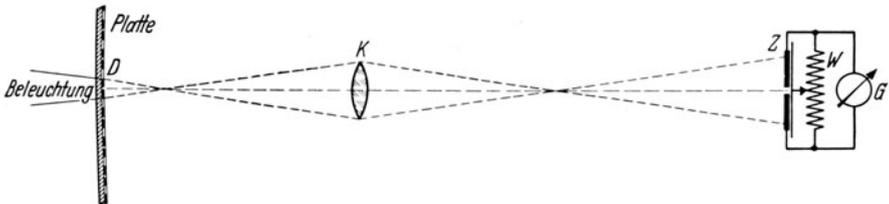


Abb. 81. Schema eines lichtelektrischen Plattenmeßapparates zur Auffindung von Stellen gleicher Schwärzung.

dung der Stellen gleicher Schwärzung in einem Doppelspektrum benutzen, indem man rasch nacheinander die eine bzw. andere Hälfte des Spektrums in den Strahlengang des Photometers bringt und die Platte so lange verschiebt, bis bei diesem Wechsel der Ausschlag des Galvanometers der gleiche bleibt. Diese Methode ist jedoch ebenfalls recht mühsam, und es sind deshalb in neuerer Zeit mehrfach *Plattenmeßapparate* beschrieben worden, mit denen sich diese Stellen gleicher Schwärzung direkt mittels eines objektiven Meßverfahrens ermitteln lassen. Das in Abb. 81 schematisch dargestellte Prinzip solcher Anordnungen besteht darin, daß die beiden durch das verkleinerte Bild eines Glühfadens stark be-

leuchteten Hälften des Doppelspektrums  $D$  auf einem aus zwei getrennten Hälften bestehenden Differential-Photoelement  $Z$  vergrößert abgebildet werden, die über ein Galvanometer  $G$  gegeneinander geschaltet sind. Bei Stellen gleicher Schwärzung ist der Galvanometerausschlag Null. Dieser Nullpunkt wird durch ein auf jeder Platte aufzunehmendes Doppelspektrum gleicher Intensität kontrolliert. Indem man die durch Skala und Trommelteilung meßbare Schlittenverschiebung der Platte mit Hilfe eines bekannten Linienspektrums (Fe) in Wellenlängen eicht, erhält man direkt die Stellen gleicher Schwärzung und damit die gesuchte Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Auf diese Weise lassen sich auch Aufnahmen komplizierter Spektren außerordentlich rasch und sicher auswerten, ohne daß die Ergebnisse wie bei visuellen Messungen mit der Zeit verschlechtert werden. Die Methode ist ferner wegen der Benutzung zweier Zellen von Schwankungen der Lichtintensität im Photometer weitgehend unabhängig und setzt auch keine Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und Photostrom voraus, da die Nullstellung stets durch das Kontrollspektrum gleicher Intensität an jeder Stelle der Platte kontrolliert werden kann. Zu diesem Zweck kann die Platte mittels einer Zahnstange in Richtung senkrecht zu den Spektren verschoben werden, so daß diese Kontrollmessung immer leicht und rasch ausführbar ist. Infolge der Eigenschaften der Photozellen, auf kleine Absolutänderungen  $dJ$  der Lichtintensität zu reagieren (vgl. S. 69), kann man es durch Erhöhung der Lichtintensität erreichen, daß selbst bei flach verlaufenden Absorptionsbanden (Maxima) und entsprechend geringen Kontrasten des Doppelspektrums (vgl. S. 135) die Genauigkeit in der Auffindung der Stellen gleicher Schwärzung nicht wesentlich absinkt, so daß sich die objektive Methode hier den visuellen Messungen besonders stark überlegen zeigt<sup>1</sup>.

Es liegt auf der Hand, daß sowohl bei visuellen wie bei objektiven Messungen ein kontinuierliches Spektrum auf der Platte die Auffindung der Stellen gleicher Schwärzung ganz außerordentlich erleichtert, was einen weiteren wesentlichen Grund bildet, ein solches gegenüber den Linienspektren stets vorzuziehen (vgl. S. 146).

Ein Plattenmeßapparat der beschriebenen Art, aus Laboratoriumshilfsmitteln zusammengestellt, ist in Abb. 82 wieder gegeben. Der Faden der Glühlampe wird auf der Platte verkleinert abgebildet, ein Mikroskopobjektiv entwirft dann ein vergrößertes

<sup>1</sup> Über ein Interpolationsverfahren zur Bestimmung der Extinktionswerte in flachen Bandenteilen mit Hilfe von Schwärzungs-Differenzmessungen vgl. M. PESTEMER u. G. SCHMIDT: Mh. Chem. 69, 399 (1936).

Bild des Doppelspektrums auf einen Doppelspalt, dessen Backen weiß lackiert sind, so daß man das Spektrum gut beobachten und einstellen kann. Hinter dem Spalt befindet sich die Differentialzelle. Als Nullinstrument dient z. B. das Multiflexgalvano-

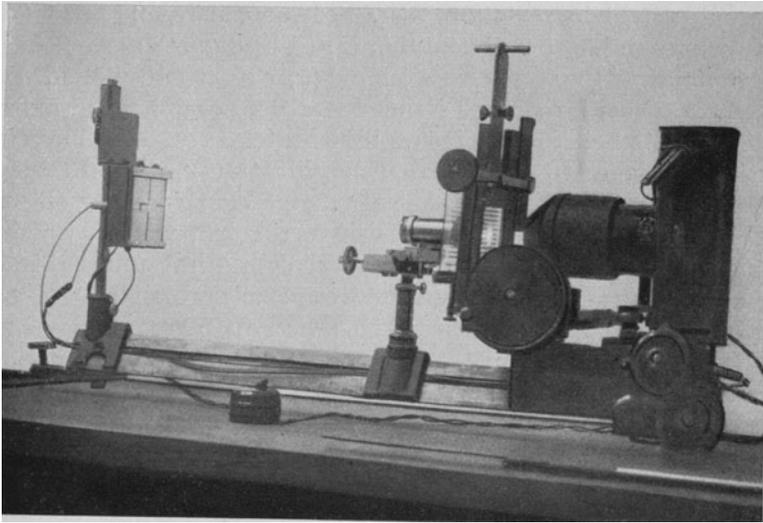


Abb. 82. Lichtelektrischer Plattenmeßapparat zum Aufsuchen von Stellen gleicher Schwärzung.

meter. Die Nullstellung wird mit Hilfe des Widerstands  $W$  in der Brückenschaltung (Abb. 81) einreguliert. Ein Schalter, der die Beleuchtung zur Ablesung von Skala und Meßtrommel des Schlittens einschaltet, schließt gleichzeitig das Galvanometer kurz, so daß dieses nicht überlastet werden kann. Das Gerät hat sich in vielen Jahren bei ständigem Gebrauch außerordentlich bewährt<sup>1</sup>.

##### **5. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Aufnahme von Absorptionskurven und graphische Darstellung der Spektren.**

Da nach Gleichung (46) die Genauigkeit der photographischen Extinktionsmessung mit steigender Extinktion zunimmt, ist es an sich erwünscht, die Extinktion der Lichtschwächung möglichst hoch zu wählen. Im allgemeinen wird man jedoch die Extinktion  $I$  nicht überschreiten, damit die Belichtungszeiten nicht zu groß

<sup>1</sup> Die Herstellung hat die Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, übernommen.

werden. Bei gegebener Extinktion und Schichtdicke läßt sich die für die Aufnahme zu wählende Konzentration des zu untersuchenden Stoffes leicht abschätzen. Da erfahrungsgemäß Absorptionsbanden mit einem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max} < 10$  praktisch kaum vorkommen<sup>1</sup>, so daß es jedenfalls nicht notwendig ist, die Messung auf kleinere Werte als  $\epsilon = 1$  auszudehnen, beträgt die Konzentration für eine Extinktion  $E = 1$  und eine größte Schichtdicke von  $d = 10$  cm nach Gleichung (5)  $c_{\max.} = 10^{-1}$  Mol/l. Umgekehrt sind bei intensiven Banden Werte von  $\epsilon_{\max} > 10^5$  äußerst selten, so daß bei einer kleinsten Schichtdicke von 1 cm und einer Extinktion von 1 die minimale Konzentration  $c_{\min} = 10^{-5}$  Mol/l beträgt. Dieser für die Messung notwendige Konzentrationsbereich  $10^{-1} > c > 10^{-5}$  läßt sich natürlich verringern, wenn man einen größeren Schichtdickenbereich zur Verfügung hat und außerdem die Extinktion der Lichtschwächung etwa im Bereich  $0,5 < E < 1,5$  variiert. Sind z. B. Schichtdicken zwischen 50 cm und 0,1 mm vorhanden, was sich mit Hilfe zweier Balyrohre für große bzw. sehr kleine Schichtdicken verwirklichen läßt (vgl. S. 152), so sind die Konzentrationsgrenzen für den genannten Extinktionsbereich durch  $10^{-2} > c > 10^{-3}$  gegeben, man braucht also in diesem Fall nur eine einzige Verdünnung herzustellen, um den Bereich von 5 Zehnerpotenzen in  $\epsilon$  zu überdecken. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn das BEERSche Gesetz über ein größeres Konzentrationsgebiet versagt. Kommen bei dem untersuchten Stoff nicht gleichzeitig niedrige und hohe Extremwerte von  $\epsilon$  vor, so gelingt es meistens, lediglich durch Änderung von Schichtdicke und Extinktion in den angegebenen Grenzen die ganze Absorptionskurve zu gewinnen, ohne daß man die Konzentration überhaupt ändern muß.

Um einen *Überblick* über ein unbekanntes Spektrum zu gewinnen, stuft man zunächst die Schichtdicken sehr grob ab, indem man z. B. mit der größten vorhandenen Schichtdicke beginnend jeweils die folgenden um den Faktor 2 oder 3 verkleinert. Das entspricht einer Abstufung in  $\log \epsilon$  um 0,301 bzw. 0,477, so daß sich durch etwa 16 bzw. 10 Aufnahmen der ganze in Frage kommende Bereich von etwa 5 Einheiten in  $\log \epsilon$  überdecken läßt. Stehen keine genügend kleinen Schichtdicken zur Verfügung bzw. gelangt man mit Balyrohren an die kleinst zulässige Grenze, so geht man zu einer kleineren Konzentration der Lösung über.

<sup>1</sup> Werden noch kleinere Werte gefunden, so besteht die Gefahr, daß es sich um Verunreinigungen handelt, weswegen in solchen Fällen stets zu untersuchen ist, ob die betr. Bande auch bei weiterer Reinigung der Substanz erhalten bleibt.

Legt man etwa den SCHEIBESchen Kuvettensatz zugrunde, so ergibt sich z. B. folgende Reihe von Aufnahmen:

Tabelle 10. Schema einer Übersichtsaufnahme mit dem SCHEIBESchen Kuvettensatz.

Sektor	Extinktion	$c$ Mol/l	$d$ cm	$\log d$	$\epsilon$	$\log \epsilon$
10%	1,000	$10^{-2}$	10	1,000	10,00	1,00
			5,02	0,700	19,95	1,30
			2,51	0,400	39,8	1,60
			1,26	0,100	79,4	1,90
			0,631	— 0,200	158,5	2,20
			0,317	— 0,500	316	2,50
			0,159	— 0,800	631	2,80
			0,100	— 1,000	1000	3,00
		$10^{-4}$	10	1,000	1000	3,00
			5,02	0,700	1995	3,30
			2,51	0,400	3980	3,60
			1,26	0,100	7940	3,90
			0,631	— 0,200	15850	4,20
			0,317	— 0,500	31600	4,50
			0,159	— 0,800	63100	4,80
			0,100	— 1,000	100000	5,00

Auf diese Weise läßt sich in der Regel auf einer einzigen Platte eine Übersicht über das ganze Spektrum gewinnen. Aus der Verteilung der Stellen gleicher Schwärzung läßt sich sofort ersehen, in welchem Bereich eine feinere Abstufung der Schichtdicken erwünscht ist, um die Lage der Absorptionskurve genauer festzulegen. Insbesondere ist für die Bestimmung der Maxima und evtl. Wendepunkte der Kurve ein geringerer Abstand zwischen den Meßpunkten notwendig. Mittels des SCHEIBESchen Kuvettensatzes läßt sich eine Abstufung von  $\Delta \log \epsilon = 0,100$  erreichen, will man noch feiner abstufen, so müssen andere Konzentrationen gewählt werden. Balyrohre haben demgegenüber den Vorteil, daß man diese Abstufung fast beliebig fein machen kann, ohne die Konzentration ändern zu müssen. So ergibt z. B. die Schichtenfolge 200, 191, 182, 174, 166, 159 usw. mm eine Abstufung von  $\Delta \log \epsilon = 0,020$ , die natürlich noch weiter unterteilt werden kann, falls dies notwendig sein sollte. In Abb. 83 ist eine Aufnahme von Phenol in  $10^{-3}$  n-HCl wiedergegeben. Es wurde die POOLSche Sektormethode und eine  $H_2$ -Lampe als Lichtquelle verwendet. Der Verlauf der Absorptionskurve läßt sich bereits bei der bloßen Betrachtung der Platte erkennen. Oben und unten auf der Platte sieht man das Bezugsspektrum des Eisenfunkens, in der Mitte

das Kontrollspektrum gleicher Intensität für die Ausmessung der Platte (vgl. S. 162).

Die günstigsten *Belichtungszeiten* müssen für jede benutzte

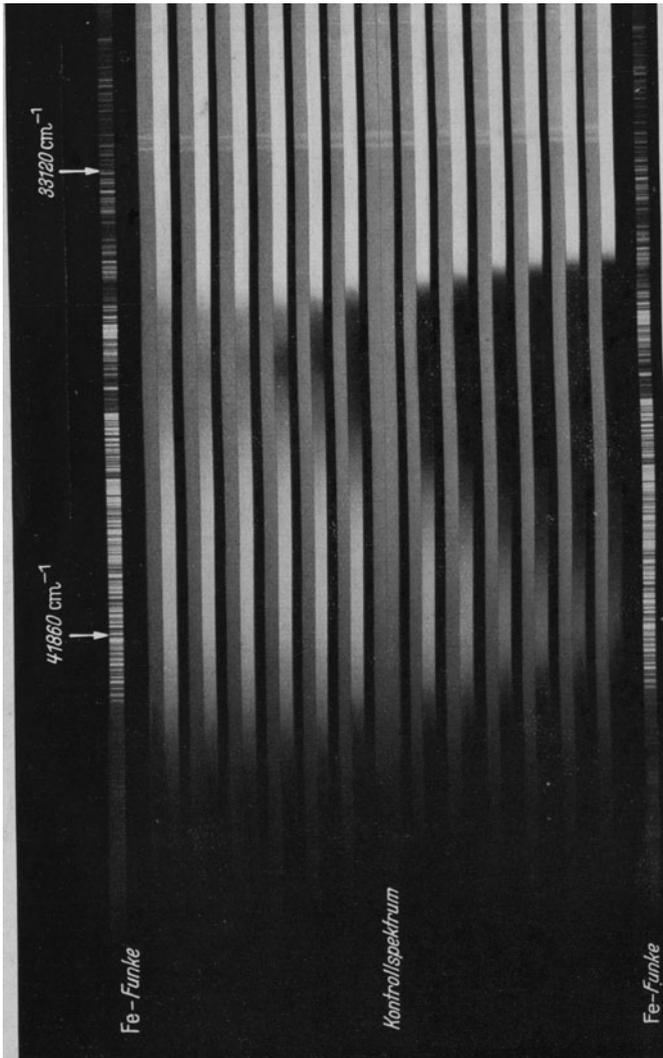


Abb. 83. Absorptionsspektrum von Phenol in  $10^{-3}$  n-HCl, aufgenommen nach der Pootschen Sektorermethode mit der H<sub>2</sub>-Lampe als Lichtquelle.

Lichtquelle und jeden Spektrographen empirisch ermittelt werden. Sie sollen in jedem Fall so groß sein, daß die Schwärzung noch ins Gebiet der maximalen Gradation der Platte fällt und daß der Fehler in der Zeitbestimmung kleiner bleibt als 1%. Bei einer

Ablesegenauigkeit auf der Stoppuhr von  $\frac{1}{5}$  Sekunde soll daher die Belichtungszeit nicht unter 20 Sekunden betragen. Arbeitet man bei verschiedenen Extinktionen, so ist die Belichtungszeit der Durchlässigkeit der Lichtschwächung umgekehrt proportional. Die Spaltbreite soll je nach der Dispersion des Spektrographen ein bis einige Hundertstel Millimeter betragen. Bei Spektrographen mittlerer Lichtstärke (Öffnungsverhältnis etwa 1:10) wird man bei einer Spaltbreite von 0,05 mm, einer Extinktion von 1 und einer Belichtungszeit von 60 Sekunden mit den üblichen Lichtquellen eine genügende Schwärzung erzielen. Spaltbreite, Belichtungszeit, Extinktion, Schichtdicken, Konzentration und Temperatur der Lösung sowie Datum der Aufnahme werden stets auf dem Rand der Platte vermerkt<sup>1</sup>.

Bei der Herstellung der Lösungen von schwachen Säuren oder Basen bzw. ihrer Salze ist wegen der verschiedenen Absorption von Ionen und undissoziierten Molekülen darauf zu achten, daß man die *Dissoziation* bzw. *Solvolyse* genügend weit durch Zusatz von starken Säuren oder Laugen zurückdrängt, was häufig übersehen wird. Wie sich leicht abschätzen läßt<sup>2</sup>, liegen die Grenzen, innerhalb deren sich das Spektrum eines schwachen Elektrolyten bzw. seines Ions noch direkt messen läßt, für die Dissoziationskonstante im Bereich  $10^{-4} > K > 10^{-10}$ , weil dem Zusatz größerer Mengen an starken Mineralsäuren oder -laugen infolge der auftretenden „Salzeffekte“ Grenzen gesetzt sind (vgl. S. 9). Aus diesem Grunde läßt sich bei noch schwächeren Elektrolyten ( $K < 10^{-10}$ ) das Spektrum des Ions und bei stärkeren Elektrolyten ( $K > 10^{-4}$ ) das Spektrum des undissoziierten Moleküls nur dann *exakt* ermitteln, wenn gleichzeitig die Dissoziationskonstante des Elektrolyten bei der Temperatur der Messung bekannt ist, so daß man die Gleichungen (7) und (8) anwenden kann<sup>3</sup>.

Während sich bei Aufnahmen im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet leicht die passenden Konzentrationen und Schichtdicken auswählen lassen, treten bei *Messungen im Ultrarot* (besonders bei Gasen) häufig dadurch Schwierigkeiten auf, daß die Extinktionskoeffizienten außerordentlich klein werden. Da sich kleine Extinktionen photographisch nicht mit genügender Genauigkeit messen lassen, ist man in solchen Fällen gezwungen, sehr große Schichtdicken zu verwenden<sup>4</sup>. Da man ferner zur Er-

<sup>1</sup> Man schreibt mit Tuschse direkt auf die Gelatineseite der Platte.

<sup>2</sup> Vgl. G. KORTÜM: Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 46 (1939).

<sup>3</sup> Vgl. das Beispiel der Absorption des undissoziierten 2,4-Dinitrophenols bei G. KORTÜM: Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 47 (1939).

<sup>4</sup> So verwenden R. MECKE und Mitarbeiter (Z. Physik 1935 und 1936) Schichtdicken bis über 20 m.

reichung genügend großer Dispersion Gitterspektrographen verwenden muß, weil die Dispersion der üblichen Prismenmaterialien in diesem Gebiet bereits zu gering ist, kommen weitere Schwierigkeiten infolge der geringen Lichtintensitäten hinzu, die wegen der Unempfindlichkeit der Infrarotplatten sehr lange Belichtungszeiten erfordern. Aus diesen Gründen ist die photographische Meßtechnik im Ultrarot wesentlich schwieriger.

Wie schon mehrfach betont wurde, ist die photographische Spektralphotometrie die bei weitem bestgeeignete Methode, um Absolutwerte von Extinktionskoeffizienten zu ermitteln. Da es in vielen Fällen erwünscht ist, für *Eichzwecke* (z. B. zur Eichung eines Sektorsatzes, zur Bestimmung absoluter Schichtdicken, zur Kontrolle der mit anderen Meßanordnungen erreichbaren Genauigkeit absoluter Extinktionswerte usw.) die Absolutwerte eines bestimmten, leicht reproduzierbaren Spektrums in einem möglichst großen Wellenlängenbereich zu kennen, sind in der folgenden Tabelle solche aus übereinstimmenden Messungen verschiedener Beobachter nach der POOLSchen Methode gewonnenen Werte<sup>1</sup> für ganze Wellenzahlen zusammengestellt. Sie sind nach den früheren Angaben auf  $\mp 1\%$  genau. Als Eichsubstanz diente das Pikration in 0,002 n Lauge, das deswegen besonders geeignet ist, weil die gewöhnliche Pikrinsäure des Handels genügend rein ist, so daß sie ohne besondere Reinigung für die Aufnahmen verwendet werden kann. Außerdem ist das BEERSche Gesetz im Konzentrationsbereich der Messungen innerhalb der Fehlergrenze der photographischen Methode mit Sicherheit erfüllt. Im Bereich unterhalb von 2400 Å ist jedoch dieses Spektrum wegen seines flachen Verlaufs nicht mehr geeignet, weswegen in diesem Bereich das Spektrum des Chromations in  $10^{-3}$  n Lauge für Eichzwecke vorgeschlagen wurde<sup>2</sup>. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 11 ebenfalls angegeben; sie gelten für eine Temperatur von 20° C.

Zur *graphischen Darstellung der Spektren* trägt man den aus Extinktion, Konzentration und Schichtdicke nach Gleichung (5) berechneten Extinktionskoeffizienten bzw. seinen Logarithmus in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf. Da der praktisch vorkommende Bereich des Extinktionskoeffizienten wenigstens 5 Zehnerpotenzen umfaßt, ist die Auftragung von  $\log \epsilon$  vorteilhafter, weil dadurch die gleichbleibende Genauigkeit der  $\epsilon$ -Werte in allen Teilen der Kurve auch in einem gleichbleibenden Maßstab der

<sup>1</sup> V. HALBAN, H., G. KORTÜM u. B. SZIGETI: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 628 (1936).

<sup>2</sup> V. HALBAN, H., u. M. LITMANOWITSCH: Helv. chim. Acta **24**, 44 (1941).

Tabelle II. Absolute Extinktionskoeffizienten des Pikrations zwischen 22000 und 41000  $\text{cm}^{-1}$  und des Chromations zwischen 41000 und 48000  $\text{cm}^{-1}$  bei 20° C.

$\text{cm}^{-1}$	Å	$\log \epsilon$	$\text{cm}^{-1}$	Å	$\log \epsilon$	$\text{cm}^{-1}$	Å	$\log \epsilon$
22000	4545	3,155	31000	3225	3,922	40000	2500	4,027
22500	4444	3,445	31500	3174	3,850	40500	2469	4,050
23000	4348	3,660	32000	3125	3,775	41000	2439	4,063
23500	4255	3,803	32500	3077	3,695	41000	2439	3,250
24000	4167	3,898	33000	3031	3,615	41500	2410	3,170
24500	4081	3,960	33500	2986	3,530	42000	2381	3,075
25000	4000	4,006	34000	2942	3,458	42500	2353	2,985
25500	3922	4,032	34500	2899	3,390	43000	2326	2,900
26000	3846	4,055	35000	2857	3,365	43500	2299	2,860
26500	3774	4,095	35500	2817	3,375	44000	2273	2,855
27000	3704	4,130	36000	2778	3,428	44500	2247	2,875
27500	3637	4,150	36500	2740	3,510	45000	2222	2,940
28000	3571	4,160	37000	2703	3,600	45500	2198	3,030
28500	3509	4,156	37500	2667	3,703	46000	2174	3,125
29000	3448	4,138	38000	2631	3,798	46500	2150	3,215
29500	3390	4,100	38500	2597	3,875	47000	2127	3,305
30000	3334	4,050	39000	2564	3,940	47500	2105	3,400
30500	3279	3,990	39500	2532	3,990	48000	2084	3,495

Ordinate zum Ausdruck kommt. Diese Darstellungsart hat noch den weiteren Vorteil, daß die *Form* der Absorptionskurven auch bei Unkenntnis der Konzentration (z. B. bei chemisch noch nicht definierten Stoffen) immer die gleiche bleibt und diese lediglich in der Ordinatenrichtung eine Parallelverschiebung erfahren können (typische Farbkurven; vgl. Abb. 26). Besitzt der untersuchte Stoff mehrere Absorptionsbanden sehr verschiedener Intensität, so gibt die logarithmische Darstellung ein sehr viel prägnanteres und übersichtlicheres Bild, wie aus Abb. 84 hervorgeht, in welcher das Spektrum von Methylenblau in verschiedener Darstellungsweise wiedergegeben ist. In den letzten Jahren hat es sich erneut eingebürgert,  $\log \epsilon$  nicht gegen die Wellenlänge  $\lambda$ , sondern gegen ihren reziproken Wert aufzutragen. Dies hat seine Berechtigung darin, daß  $1/\lambda$  auf Grund der Beziehung: Energie eines Lichtquants

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \text{prop. } \frac{1}{\lambda} \quad (53)$$

ein direktes Energiemaß darstellt.  $1/\lambda \equiv \nu^*$  bezeichnet man als *Wellenzahl*; sie gibt die Zahl der Wellenlängen des betr. Lichtes für 1 cm durchlaufene Strecke an. So hat z. B. der Energieunterschied zweier Schwingungszustände eines Moleküls, die den Bandenmaxima 40000  $\text{cm}^{-1}$  (2500 Å) und 41000  $\text{cm}^{-1}$  (2439 Å) ent-

sprechen, den gleichen Betrag wie die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsmaxima  $25000\text{ cm}^{-1}$  ( $4000\text{ \AA}$ ) und  $26000\text{ cm}^{-1}$

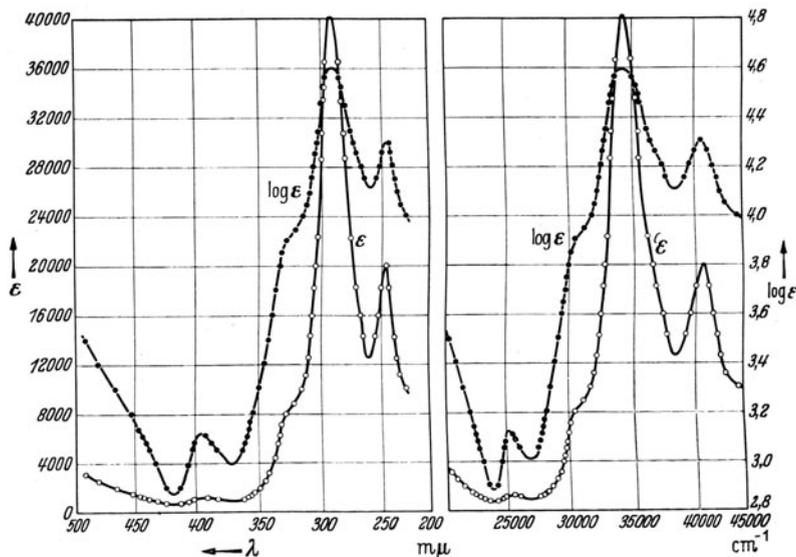


Abb. 84. Absorptionsspektrum des Methylenblaus in verschiedener graphischer Darstellung.

( $3846\text{ \AA}$ ), während die Wellenlängendifferenz in beiden Fällen  $61$  bzw.  $154\text{ \AA}$  beträgt.

## 6. Fluoreszenzspektren.

Wie schon auf S. 58 erwähnt wurde, gelingt es, wenn auch nicht die absolute Größe der Energieausstrahlung bei der Fluoreszenz, so doch die *relative Intensitätsverteilung* innerhalb des Spektrums zu ermitteln, indem man die Fluoreszenzintensität auf ein energiegleiches Spektrum bezieht. Lage, Form und Höhe der einzelnen Banden wird auf diese Weise richtig wiedergegeben, so daß man unter Konstanthaltung der Anregungsbedingungen und der Aufnahmetechnik die Fluoreszenzspektren verschiedener Stoffe auch bez. ihrer Intensität miteinander vergleichen kann. Wegen der geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes gewinnt die Fähigkeit der photographischen Platte, Lichteindrücke zeitlich summieren zu können, für die Ermittlung von Fluoreszenzspektren noch eine zusätzliche Bedeutung. Nur mit photographischen Methoden ist man in der Lage, trotz dieser geringen Gesamtintensität die spektrale Zerlegung des Lichtes so weit zu treiben, daß die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge, d. h. die Fluoreszenzkurve sich mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt. Bei

allen übrigen (visuellen und objektiven) Methoden ist man eben wegen der geringen Intensität stets gezwungen, mit sehr unreinem Licht zu messen, so daß die gefundenen Intensitäten immer nur Mittelwerte darstellen (vgl. S. 35). Die gerade bei der Fluoreszenz häufig zu beobachtende Feinstruktur der Banden läßt sich mit derartigen Methoden überhaupt nicht erfassen.

Bei den in der Literatur angegebenen Fluoreszenzspektren hat man sich fast stets damit begnügt, die Schwärzungen der Platte zu photometrieren und als direktes Maß der Fluoreszenzintensität zu betrachten. Dieses Verfahren ist jedoch völlig unzureichend, weil es nicht nur die relative *Intensität* der Banden verzerrt wiedergibt, sondern außerdem auch die *Lage* der Banden beträchtlich zu fälschen vermag. Die Schwärzungsverteilung der Platte ist aus zwei Gründen kein Maß für die relative Fluoreszenzintensität: Erstens gilt nach Gleichung (44) für das lineare Gebiet der Schwärzungskurve  $S = \gamma \cdot \log J$ , die Gradation  $\gamma$  ist aber, wie Abb. 77 zeigt, von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes abhängig und deshalb in den verschiedenen Teilen des Spektrums ebenfalls merklich verschieden. Zweitens ist auch die Empfindlichkeit der Platte eine Funktion der Wellenlänge, so daß gleiche Schwärzungen in verschiedenen Teilen des Spektrums keineswegs gleiche einwirkende Lichtintensitäten bedeuten. Beide Einflüsse müssen berücksichtigt werden, wenn man die Intensitätsverteilung der Fluoreszenz aus den Schwärzungen der Platte berechnen will.

Die *Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge* läßt sich dadurch eliminieren, daß man für jede Wellenlänge, bei welcher man die Intensität des Fluoreszenzspektrums messen will, auch die Schwärzungskurve bestimmt. Da diese gleichzeitig von der Plattensorte und den Entwicklungsbedingungen abhängt, muß man die Schwärzungskurve zusammen mit dem Fluoreszenzspektrum auf jede einzelne Platte mitaufnehmen. Man macht dies in der Weise, daß man das Spektrum einer geeigneten Lichtquelle (Glühlampe) mitphotographiert und zur Abstufung der Energie vor dem Spektrographenspalt einen stufenförmigen Graukeil<sup>1</sup> oder einen Stufensektor<sup>2</sup> anbringt. Man beleuchtet den Spalt gleichmäßig in seiner ganzen Länge und kann je nach der Länge des Spaltes und der gewünschten Breite der einzelnen Schwärzungsstufen eine Unterteilung in 5, 10 oder 20 Stufen wählen. Das Intensitätsverhältnis des ganzen Stufenbereichs soll entsprechend dem verwendeten Bereich der photometrisch brauchbaren Schwärzungskurve etwa 1 : 20 betragen, so daß z. B. bei einer Unterteilung

<sup>1</sup> Hersteller: Zeiss-Ikon, Dresden.

<sup>2</sup> Hersteller z. B. R. Fuess, Berlin-Steglitz.

in 5 Stufen die Schwärzungsdifferenz der einzelnen Stufen 0,260 beträgt. Damit bei dem Vergleich der Schwärzungen des Fluoreszenzspektrums mit den Schwärzungen des Vergleichsspektrums der SCHWARZSCHILD-Exponent nicht berücksichtigt zu werden braucht [siehe Gleichung (50)], muß die Belichtungszeit für beide Spektren die gleiche sein. Bei schwachem Fluoreszenzlicht und entsprechend langer Belichtungszeit muß man daher die Intensität der Vergleichslichtquelle entsprechend schwächen, damit bei gleicher Belichtungszeit vergleichbare Schwärzungen entstehen. Man erreicht dies am einfachsten, indem man in die Hauptebene des Beleuchtungskondensators geschwärzte Drahtnetze oder Raster (vgl. S. 138) geeigneter Extinktion bringt. Bei Benutzung eines Stufen-sektors heben sich SCHWARZSCHILD-Exponent und Intermittenz-effekt wieder angenähert heraus (vgl. S. 140).

Auf diese Weise läßt sich die Photometerkurve des Fluoreszenzspektrums mit Hilfe der Schwärzungskurve in eine Intensitätskurve umrechnen. Man erhält so die Intensität der Fluoreszenz gewissermaßen in Einheiten der Intensität der Vergleichslichtquelle. Kennt man nun weiterhin die relative spektrale Energieverteilung der Vergleichslichtquelle (vgl. Abb. 29), so kann man die gefundene Intensitätsverteilung der Fluoreszenz auf ein *energiegleiches Spektrum* umrechnen, indem man jeweils die Intensität mit dem aus einer Kurve der Art von Abb. 29 entnommenen Faktor multipliziert. Da dieses Verfahren darauf hinausläuft, Stellen gleicher Schwärzung im Fluoreszenzspektrum und im bekannten Vergleichsspektrum einer geeichten Lichtquelle aufzusuchen, fällt ebenso wie bei der Absorptionsmessung *die verschiedene Plattenempfindlichkeit* in den verschiedenen Spektralbereichen automatisch heraus, was jedoch — wie erwähnt — nicht der Fall ist, wenn man keinen derartigen Vergleich vornimmt, sondern die Photometerkurve selbst als Maß für die Fluoreszenzintensität benutzt.

Das beschriebene Verfahren wurde in neuerer Zeit in allen Einzelheiten ausgearbeitet und für die Messung einer Reihe von Fluoreszenzspektren und ihrer Veränderlichkeit durch Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur usw. verwendet<sup>1</sup>. Man geht so vor, daß man auf der gleichen Platte das Fluoreszenzspektrum bei drei verschiedenen, den Aufnahmebedingungen angepaßten Belichtungszeiten aufnimmt, die sich jeweils etwa um den Faktor 4 bis 8 unterscheiden. Dadurch liegt die Schwärzung sowohl bei starken wie bei schwachen Banden fast stets irgendwo im photo-

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. B. FINCKH: Spectrochim. Acta [Berlin] **2**, 137 (1941); Z. physik. Chem., im Druck.

metrisch brauchbaren Teil der Schwärzungskurve. Mit den gleichen Belichtungszeiten nimmt man die auf absolute Farbtemperatur geeichte Vergleichslichtquelle<sup>1</sup> auf unter gleichzeitiger Schwächung mit einem logarithmischen Sektor oder einem Stufenkeil. Im Fall langer Belichtungszeiten schwächt man die Gesamtintensität der Vergleichslichtquelle durch geschwärzte Drahtnetze bzw. Raster, deren Durchlässigkeit empirisch ausprobiert wird. Außerdem wird ein Linienspektrum (Fe-Bogen oder Hg-Lampe) zur Wellenlängenmessung aufgenommen. Man mißt nun mit dem Spektrallinienphotometer (vgl. Abb. 80) die Schwärzung des Fluoreszenzspektrums bei einer Reihe von Wellenlängen, deren Abstand man je nach dem Verlauf des Spektrums enger oder weiter wählt, und bestimmt gleichzeitig für jede dieser Wellenlängen die Schwärzungskurve durch Ausmessung der Stufen des Vergleichsspektrums. Mit Hilfe eines Registrierphotometers läßt sich diese Messung beträchtlich vereinfachen. Aus der Schwärzungskurve läßt sich der bez. Gradation und Empfindlichkeit der Platte korrigierte Logarithmus der relativen Intensität der Fluoreszenz ( $\log J'$ ) bei der betr. Wellenlänge sofort ablesen. Man rechnet ihn weiterhin auf ein energiegeliches Spektrum um, indem man den Wert  $J'$  durch den aus der Energieverteilungskurve der verwendeten Vergleichslichtquelle (vgl. Abb. 29) für die betr. Wellenlänge entnommenen Ordinatenwert dividiert<sup>2</sup>. Der so korrigierte und auf ein energiegeliches Spektrum reduzierte Wert der Intensität sei mit  $\log J^*$  bezeichnet.

Will man weiterhin die Fluoreszenzintensität *verschiedener Stoffe* miteinander vergleichen bzw. eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter mit verschiedenen Meßapparaturen schaffen, so bezieht man zweckmäßig die unter völlig gleichen Anregungsbedingungen aufgenommenen Spektren auf ein *Standardspektrum*, welches man gewissermaßen als Einheit der Fluoreszenzintensität wählt. Als solcher Standard wurde das Spektrum von *Chininsulfat* in 1-mol- $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Lösungsmittel bei 25° verwendet, das nur eine einzige breite Fluoreszenzbande ohne Feinstruktur aufweist. Chininsulfat ist außerdem durch Umkristallisieren leicht zu reinigen und ist auch bei längerer Einwirkung kurzwelliger Strahlung sehr stabil. Die Konzentration der Chininsulfatlösung wählt man zweckmäßig so niedrig, daß sie noch außer-

<sup>1</sup> Osram, Berlin.

<sup>2</sup> Man zeichnet sich die Energieverteilungskurve der Abb. 29 zweckmäßig in ein Koordinatennetz mit logarithm. Ordinate um, so daß sich die Umrechnung auf das energiegeliche Spektrum einfach durch Subtraktion des jeweiligen Ordinatenwertes von  $\log J'$  durchführen läßt.

halb des Gebietes der beginnenden „Konzentrationsauslöschung“ liegt. Dieses Gebiet läßt sich leicht auf folgende Weise ermitteln: Man nimmt das Fluoreszenzspektrum einer Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration auf derselben Platte auf und bestimmt, wie oben angegeben, die relative Intensität  $J^*$  der Fluoreszenz bei einer Reihe von Wellenlängen. Trägt man die Werte von  $\log J^*$  gegen  $l/\lambda$  auf, so erhält man das Fluoreszenzspektrum der einzelnen Lösungen. Dividiert man ferner diese Intensitäten jeweils durch die Konzentration der zugehörigen Lösungen, so erhält man die *relative molare Fluoreszenzkurve* des Chininsulfats. Diese ergibt sich als unabhängig von der Konzentration, solange noch keine Konzentrationsauslöschung auftritt, erst oberhalb der Konzentration der beginnenden Auslöschung ( $10^{-6}$  Mol/l; vgl. Abb. 28) nimmt sie an Intensität ab. Benutzt man daher für die Aufnahme des Standardspektrums eine Konzentration  $c > 10^{-6}$  Mol/l, so muß man die gemessene Intensität um einen aus Abb. 28 entnommenen Faktor erhöhen.

Will man das molare Fluoreszenzvermögen des Chininsulfats als Standard benutzen, so muß man irgend einen Punkt der Fluoreszenzkurve in seinem Absolutwert festlegen. Es lag nahe, das Maximum der Kurve bei  $22225 \text{ cm}^{-1}$  ( $4500 \text{ \AA}$ ) als Einheit des molaren Fluoreszenzvermögens zu wählen und alle übrigen Fluoreszenzintensitäten in dieser Einheit zu messen. Die Fluoreszenzintensität des Kurvenmaximums wurde deshalb gleich 100 ( $\log J = 2$ ) gesetzt und alle übrigen Intensitäten auf diesen Wert bezogen. Die so dargestellte molare Fluoreszenzkurve des Chininsulfats zeigt Abb. 87.

Indem man das Chininsulfatspektrum auf jede einzelne Platte mit aufnimmt und als Bezugsspektrum benutzt, werden die Intensitäten der Fluoreszenz verschiedener Stoffe direkt miteinander vergleichbar. Zur Umrechnung anderer Fluoreszenzkurven auf die Chininsulfatkurve als Einheit geht man so vor: Den aus dem Chininsulfatspektrum bestimmten (gegebenenfalls noch bez. Konzentrationsauslöschung mittels Abb. 28 korrigierten) Wert von  $\log J^*$  bei einer beliebigen Wellenlänge setzt man gleich dem Wert von  $\log J$ , den man für die betr. Wellenlänge aus der molaren Fluoreszenzkurve der Abb. 87 entnimmt. Die von der Wellenlänge unabhängige Differenz ( $\log J - \log J^*$ ) stellt dann den Logarithmus des Faktors dar, mit dem man die Intensitäten  $J^*$  aller übrigen Fluoreszenzspektren der gleichen Platte, die mit gleicher Belichtungszeit aufgenommen sind, multiplizieren muß, um sie in Einheiten der molaren Fluoreszenz des Chininsulfats auszudrücken. Zu diesem Zweck müssen sie natürlich ebenfalls

auf 1 Mol umgerechnet sein, indem man die Intensitäten  $J_x^*$  durch die Konzentration in Mol/l dividiert. Für die auf Chininsulfat als Standard bezogene *molare Fluoreszenzintensität*  $J_x$  des untersuchten Stoffes bei einer gegebenen Wellenlänge ergibt sich demnach

$$\log J_x = \log J_x^* - \log c_x + \log J_{\text{Chin.}} - \log J_{\text{Chin.}}^* \quad (54)$$

Spektren mit verschiedenen Belichtungszeiten wertet man in der Weise aus, daß man in einem Bereich, in dem sie sich überdecken,

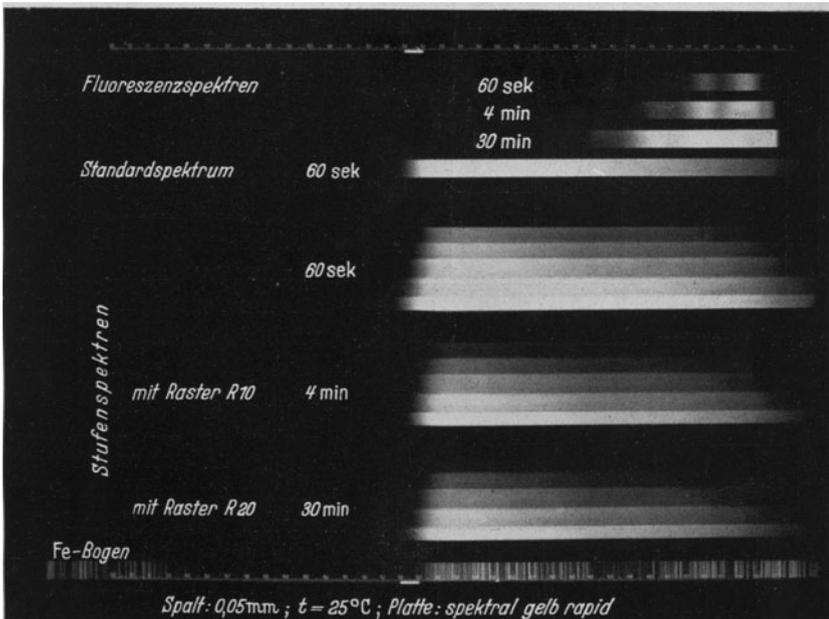


Abb. 85. Negativ einer quantitativen Fluoreszenzaufnahme von Anthrazen in Methanol-lösung.

die Werte  $\log J_{x, t_1}^*$  und  $\log J_{x, t_2}^*$  bei der gleichen Wellenlänge bestimmt und dadurch den Faktor ermittelt, mit dem die Intensitäten des einen Spektrums zu multiplizieren sind. Trägt man die für verschiedene Wellenlängen ermittelten Werte von  $\log J_x$  gegen  $1/\lambda$  auf, so erhält man die auf Chininsulfat als Standard bezogene *molare Fluoreszenzkurve* des betr. Stoffes. In Abb. 85 ist das Negativ einer solchen Aufnahme, in Abb. 86 das daraus gewonnene Spektrum des Anthrazens in Methanol als Lösungsmittel wiedergegeben.

Wenn sich Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des zu untersuchenden Stoffes nicht wesentlich überschneiden, wie es allge-

meint bei farblosen Stoffen, die im Sichtbaren fluoreszieren, der Fall ist, so kann man zur Anregung der Fluoreszenz mit Vorteil die „Ramanlampe“ von Zeiss verwenden, mit der man infolge der

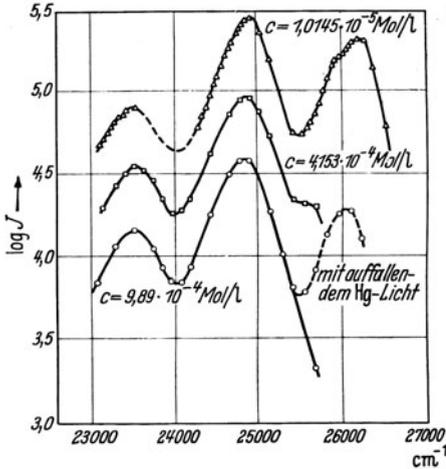


Abb. 86. Fluoreszenzspektrum des Anthrazens in Methanollösung verschiedener Konzentration.

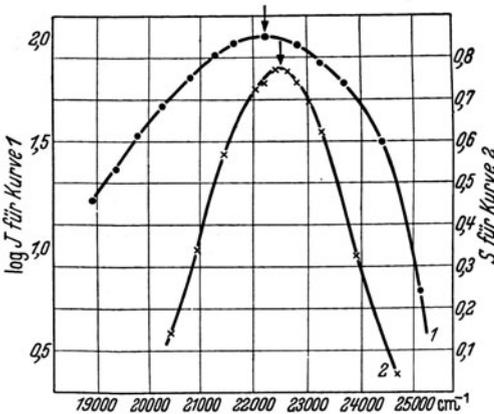


Abb. 87. Molare Fluoreszenzkurve (1) und Photometerkurve (2) des Chininsulfats in 1 mol  $H_2SO_4$ .

zu kontrollieren und gegebenenfalls durch Eisenwasserstoffwiderstände oder ähnliche Maßnahmen zu stabilisieren, damit die

<sup>1</sup> Einzelheiten über die Verwendung der Lampe siehe bei G. KORTÜM u. B. FINCKH: a. a. O.

günstigen Ausnutzung der Primärstrahlung eine sehr intensive Fluoreszenz erhält<sup>1</sup>. Dies ist besonders bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen von Nutzen, die wegen der „Konzentrationsauslöschung“ (vgl. S. 54) für die Messungen stets vorzuziehen sind, wenn es die Intensität irgend erlaubt. Außerdem läßt sich mit der Ramanlampe die Temperatur der Lösungen durch geeignete Kühlung mit Thermostatenwasser konstant halten bzw. variieren. Überschneiden sich jedoch Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum, so wird das Fluoreszenzlicht zum Teil reabsorbiert und man erhält

eine falsche Intensitätsverteilung in den verschiedenen Teilen des Spektrums. In solchen Fällen muß man die Fluoreszenz im auffallenden Licht messen (vgl. Abb. 27c), wobei nur die Fluoreszenz der ersten Molekülschichten zur Messung gelangt, so daß die Reabsorption keine großen Fehler mehr verursachen kann. Dies bedingt jedoch stets wesentlich größere Belichtungszeiten. Die Stromstärke der anregenden Hg-Lampe ist ständig

Anregungsbedingungen konstant bleiben; ebenso müssen natürlich für die geeichte Vergleichslampe die vorgeschriebenen Betriebsbedingungen streng eingehalten werden, da die Farbtemperatur der Lampe von diesen Bedingungen abhängt (vgl. S. 58).

Wie weitgehend nicht nur die Intensitätsverteilung eines Fluoreszenzspektrums, sondern selbst die *Lage der Banden* gefälscht werden kann, wenn man lediglich die Photometerkurve als Maß für die Fluoreszenzintensität benutzt, geht aus Abb. 87 hervor, in welcher die Schwärzungen des Chininsulfatspektrums und gleichzeitig die wirkliche Intensitätsverteilung dieses Spektrums nebeneinander aufgetragen sind. Das Maximum der Kurve wird durch Nichtberücksichtigung der Gradation und der Empfindlichkeitsverteilung der Platte um etwa  $280 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, was z. B. dann zu recht groben Täuschungen führen kann, wenn man etwa den Abstand von Schwingungsbanden in einem Fluoreszenzspektrum lediglich durch die photometrische Messung der Schwärzung ermitteln will<sup>1</sup>.

## V. Die Auswahl der Methode nach dem Zweck der Untersuchung (Anwendungsbeispiele).

Auf die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden für bestimmte kolorimetrisch oder spektralphotometrisch zu lösende Probleme ist bei der Besprechung der verschiedenen Apparatetypen immer wieder hingewiesen worden<sup>2</sup>. Die Fülle der entwickelten Verfahren wird jedoch häufig die Auswahl der zweckmäßigsten Methode für eine bestimmte Aufgabe recht erschweren, so daß es vielleicht nicht überflüssig ist, die Gesichtspunkte nochmals zusammenfassend hervorzuheben, die allein für diese Auswahl maßgebend sein müssen, wenn man einerseits das Optimum an Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messung erreichen und andererseits sich überflüssige Mühe durch Verwendung einer übermäßig genauen oder für den beabsichtigten Zweck nicht geeigneten Methode ersparen will. Wie bereits ausdrücklich bemerkt wurde, richtet sich die Auswahl der Methode in erster Linie danach, ob es sich um *Konstitutionsfragen* oder um *Konzentrationsbestimmungen*, d. h. um *absolute* oder *relative* Messungen handelt; in zweiter Linie spielt die verlangte *Meßgenauigkeit* eine wesentliche Rolle und erst in dritter Linie sind Besonderheiten des untersuchten Problems in Betracht zu ziehen.

<sup>1</sup> Vgl. G. KORTÜM u. B. FINCKH: a. a. O.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. S. 22, 32, 35, 37, 52, 57, 59, 69, 81, 93, 96, 101, 124, 130, 137, 170.

Für *Konstitutionsfragen* sind, wie mehrfach hervorgehoben wurde, spektrographische Methoden allen übrigen soweit überlegen, daß man sie ausschließlich zur Ermittlung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren verwenden sollte. Dies gilt unabhängig von dem Spektralgebiet, in welchem die Spektren liegen. Die zur Aufnahme „typischer Farbkurven“ im Sichtbaren vielfach verwendeten visuellen Spektralphotometer können, wie gezeigt wurde (vgl. S. 36), immer nur ein angenähertes und zuweilen stark verfälschtes Bild des Kurvenverlaufs vermitteln, auch wenn sie mit Monochromator ausgerüstet sind. Abgesehen davon erfordert die Ausmessung zahlreicher Einzelpunkte bei möglichst engem Wellenlängenabstand wenigstens ebensoviel Mühe und Zeitaufwand wie eine spektrographische Aufnahme, ohne daß man die Gewähr hat, Feinstruktur, Intensität und Lage der Banden mit gleicher Sicherheit zu erfassen. Außerdem fällt die Empfindlichkeit visueller Methoden gegen beide Enden des sichtbaren Spektrums beträchtlich ab (vgl. S. 19), so daß man nur im physiologisch günstigsten Gebiet (grün) die gleiche Genauigkeit erreicht wie mit der photographischen Platte im gesamten Spektrum. Analoges gilt für lichtelektrische Methoden. Die höhere Empfindlichkeit derartiger Methoden wird durch die unvermeidbare Spektralunreinheit des Meßlichtes stets bei weitem überkompensiert, so daß sie für Absolutmessungen ohne jede Bedeutung ist. Bestenfalls erreicht man etwa dieselbe Meßgenauigkeit wie spektrographisch (etwa 1 %), während die eben erwähnten Nachteile sämtlich bestehen bleiben. Berücksichtigt man schließlich die Tatsache, daß für Messungen in größeren Spektralbereichen und insbesondere im weiteren UV verschiedene Photozellen wegen ihrer unterschiedlichen Empfindlichkeit verwendet werden müssen, und daß allgemein die Methodik wesentlich mehr Mühe und Erfahrung voraussetzt, so tritt die Überlegenheit der spektrographischen Methoden für Absolutmessungen aufs klarste hervor.

Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nur solche Fälle, in denen die zu messenden Extinktionen aus besonderen Gründen ungewöhnlich klein sind, da dann der relative Fehler der Messung nach Gleichung (46) sehr groß wird. In diesen Fällen ist es daher vorzuziehen, mit einer lichtelektrischen Methode unter Benutzung eines Doppelmonochromators und wenn möglich mit Hilfe einer Verstärkeranordnung zu arbeiten (vgl. S. 124). Derartige Fälle werden jedoch verhältnismäßig selten sein, so daß sie an der Allgemeingültigkeit der Regel „Spektrographische Methoden für absolute Messungen“ praktisch nichts ändern.

Für *Konzentrationsbestimmungen* aller Art sind umgekehrt die

visuellen und die lichtelektrischen Methoden den photographischen überlegen, weil es hier nicht auf absolute, sondern nur auf relative Werte der Extinktion ankommt. Gelegentlich sind zwar auch photographische Methoden zur Konzentrationsbestimmung verwendet worden (vgl. das auf S. 136 erwähnte Beispiel), wobei naturgemäß ebenfalls nur eine maximale Genauigkeit von 1% erreichbar ist, allgemeinere praktische Bedeutung dagegen besitzen derartige Messungen nicht. Die Auswahl unter den zahlreichen subjektiven und lichtelektrischen Methoden richtet sich hauptsächlich nach dem verlangten Genauigkeitsgrad. Mit *visuellen Methoden* kann man ganz allgemein keine größere Genauigkeit erreichen, als sie durch den relativen Intensitätsunterschied  $dJ/J$  begrenzt ist, auf den das Auge eben noch anspricht. Praktisch ergibt sich im Bereich günstiger Extinktionen eine maximale Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von etwa 0,5%, die aber nur unter günstigsten Bedingungen erreicht und meistens wesentlich unterschritten wird (vgl. S. 20). Will man höhere Genauigkeiten erreichen oder vorwiegend in physiologisch ungünstigen Spektralbereichen messen, so muß man zu *lichtelektrischen Messungen* übergehen. Dabei ist unter Benutzung von Photoelementen eine Genauigkeit von etwa 0,1%, unter Benutzung von Alkalimetallzellen eine maximale Genauigkeit von etwa 0,01% prinzipiell erreichbar; ob diese Genauigkeit wirklich erreicht wird, hängt von der verwendeten Methode ab. Mit *Einzellen-* und ebenso mit *Zweizellen-Ausschlags-* und *Kompensationsmethoden* läßt sich eine größere Genauigkeit, als man sie mit visuellen Methoden erreicht, zwar gelegentlich unter günstigen Bedingungen, dagegen niemals mit Sicherheit erzielen, so daß derartige Methoden gegenüber den subjektiven Meßverfahren eigentlich keinen Fortschritt bedeuten, außer daß sie bei längeren Reihenmessungen weniger ermüdend sind. Unter ungünstigen Verhältnissen (schwankende Lichtintensität, Abweichungen von der Proportionalität zwischen Intensität und Photostrom) können die Fehler sogar außerordentlich viel größer werden als bei visuellen Methoden (vgl. S. 90). Eine mit Sicherheit höhere Meßgenauigkeit als mit visuellen Methoden erreicht man ausschließlich mit Hilfe von *Substitutionsmethoden* unter Verwendung von zwei Zellen sowie mit *Flimmermethoden*.

Die prinzipielle Unterscheidung zwischen *kolorimetrischen* und *spektralphotometrischen* Methoden für Konzentrationsbestimmungen gilt sowohl für subjektive wie für lichtelektrische Messungen. In allen Fällen, in denen Vergleichslösungen des zu bestimmenden Stoffes leicht herstellbar und haltbar sind, sollte man kolorimetrische Messungen stets vorziehen, da sie von der Zusammen-

setzung des Meßlichtes unabhängig sind (vgl. S. 22). Die Unannehmlichkeit der Herstellung einer Vergleichslösung wird durch den bedeutenden Gewinn an Sicherheit des Meßresultats weitaus aufgewogen. Abgesehen davon entfällt die Notwendigkeit, auf die Konstanz der Lichtintensität zu achten bzw. die „Eichkurve“ von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, wie es bei Benutzung von spektralphotometrischen Methoden wegen der Alterung der Lampe oder beim Auswechseln derselben stets notwendig ist. Die Verwendung von Vergleichslösungen stellt daher auch bei häufig wiederholten Messungen oder Meßreihen auf die Dauer gesehen keinen Zeitverlust dar und garantiert bei sauberem Arbeiten stets die Erreichung der maximal möglichen Genauigkeit. Da lichtelektrische Kolorimeter mit veränderlicher Schichtdicke bisher im Handel kaum zu haben sind, ist man bei höheren Genauigkeitsansprüchen darauf angewiesen, sich ein derartiges Instrument aus Laboratoriumsmitteln selbst zusammenzustellen oder auch unter Benutzung eines Spektralphotometers mit Vergleichslösungen möglichst ähnlicher Konzentration zu arbeiten, wie sie die zu untersuchende Lösung besitzt, damit man stets bei gleicher Extinktion mißt (Feinkolorimetrie; vgl. S. 101).

An Stelle von Vergleichslösungen des zu untersuchenden Stoffes behelfsmäßige Farbstandards zu benutzen, sollte man grundsätzlich vermeiden, sondern statt dessen gleich zu spektralphotometrischen Methoden übergehen. Dies ist immer dann notwendig, wenn die Vergleichslösungen schwer oder überhaupt nicht herstellbar bzw. rasch veränderlich sind. Dies bedingt naturgemäß im allgemeinen auch eine beträchtliche Verringerung der Meßgenauigkeit, da ja auch die Richtigkeit der stets notwendigen Eichkurve durch solche Fehlerquellen beeinflußt wird. Aber auch in den Fällen, in denen die Eichlösungen haltbar und reproduzierbar sind, enthalten spektralphotometrische Messungen im Gegensatz zu den kolorimetrischen stets eine *zusätzliche* Unsicherheit, die durch die Abhängigkeit des Meßresultats von der spektralen Lichtzusammensetzung bedingt ist und die unter ungünstigen Verhältnissen zu außerordentlich großen Fehlern führen kann (vgl. S. 99). Man kann diese Unsicherheit dadurch stark reduzieren, daß man mit möglichst spektralreinem Licht, also unter Benutzung von Spektrallampen und Monochromatoren arbeitet. Dies gilt jedoch im wesentlichen nur für visuelle Messungen, bei lichtelektrischen Methoden sind infolge der spezifischen Eigenschaften der Photozellen auch unter günstigen Meßbedingungen die Fehlermöglichkeiten im allgemeinen wesentlich größer, als es die Empfindlichkeit der Methode erwarten läßt.

Zu einer allgemeinen ersten Orientierung, welche Meßmethode im einzelnen Fall als die zweckmäßigste anzusehen ist, möge die folgende kurze Übersicht dienen, wobei, wie gesagt, die kolorimetrischen Methoden gegenüber den spektralphotometrischen stets den Vorrang verdienen:

Konstitutionsfragen, Identifizierung bestimmter Stoffe usw.	Analytische Aufgaben, $p_H$ -Messungen, Gleichgewichtsbestimmungen, kinetische Messungen usw.	
Spektrographie	Subjektive Kolorimetrie Subjektive Spektralphotometrie	Für Genauigkeiten bis maximal 0,5%
	Lichtelektr. Kolorimetrie Lichtel. Spektralphotometrie	Für Genauigkeiten bis etwa 0,1%
	Lichtelektr. Feinkolorimetrie	Für Genauigkeiten bis 0,01%

Bei dieser Zusammenstellung ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Grenzen zwischen den verschiedenen Anwendungsgebieten nicht immer scharf sind, so daß Sonderfälle vorkommen können, bei denen weitere durch das Problem gegebene Bedingungen die Verwendung der an sich günstigsten Meßmethode ausschließen. Es ist daher nicht möglich, *allgemein* gültige Regeln aufzustellen, nach denen die Wahl der Untersuchungsmethode automatisch erfolgen kann, sondern diese wird sich immer zum Teil nach dem speziellen, gerade vorliegenden Problem zu richten haben. Es seien deshalb als Abschluß der angestellten Betrachtungen noch einige der Praxis entnommene Beispiele besprochen, die zeigen sollen, wie sich die zweckmäßigste Auswahl der Methode aus der aufgeworfenen Fragestellung ergibt.

### 1. Beispiel: Untersuchungen über die Konstitution des Nitrat-, Nitrit- und Pernitritions.

Nach den heutigen Anschauungen lassen sich die verschiedenen Energiezustände eines Moleküls, das sog.  $p$ -Elektronen, d. h. Doppelbindungen oder freie Elektronenpaare besitzt, nicht durch eine starre chemische Strukturformel beschreiben, sondern sie stellen verschiedenartige Überlagerungen mehrerer solcher „Grenzstrukturen“ dar, die an den einzelnen stationären Zuständen des Moleküls in verschieden starkem Maß beteiligt sind. Es hat sich gezeigt, daß sich aus den Absorptionsspektren, die ja den Energieunterschied zwischen Grund- und Anregungszuständen angeben, etwas über den Beteiligungsgrad dieser Grenzstrukturen an den einzelnen Zuständen der Moleküle aussagen läßt, so daß Unter-

suchungen dieser Art einen wertvollen Beitrag zum Konstitutionsproblem leisten können. Damit ist bereits gesagt, daß es sich hierbei um absolute Messungen handelt, d. h. es interessiert Lage, Feinstruktur und Intensität der verschiedenen Absorptionsbanden, so daß man bemüht sein wird, das Spektrum möglichst im ganzen zugänglichen Spektralbereich zu erfassen, wofür ausschließlich spektrographische Messungen in Frage kommen. Die genannten Untersuchungen wurden deshalb nach der POOLSchen Sektor- methode (vgl. S. 141) durchgeführt<sup>1</sup>. Zur meßbaren Lichtschwächung diente ein Sektor mit 25% Lichtdurchlaß entsprechend einer Extinktion von 0,603, als Lichtquelle die H<sub>2</sub>-Punktlampe, als Spektrograph der große Quarzspektrograph von Fuess, zur Auswertung der Platten der auf S. 161 beschriebene Plattenmeß- apparat, die Temperatur betrug 20°. Das Nitration wurde in wässriger Lösung aufgenommen, für das Nitrit- und das Pernitrit- ion mußte wegen der Hydrolyse der Salze verdünnte Lauge als Lösungsmittel verwendet werden (vgl. S. 167).

Die Aufnahme des Nitrat- und des Nitritions stellt keine besonderen Anforderungen an die Aufnahmetechnik, wichtig ist lediglich eine sorgfältige Reinigung des verwendeten KNO<sub>3</sub> bzw. NaNO<sub>2</sub> durch mehrfaches Umkristallisieren. Dagegen macht es gewisse Schwierigkeiten, das Spektrum des Pernitritions in quantitativer Form zu gewinnen aus folgenden Gründen: Man verwendet zur Aufnahme direkt die zur Herstellung des Pernitrits angesetzte Reaktionslösung, die außer dem Pernitrit noch Nitrat in bekannter Konzentration enthält. Das Pernitrit zerfällt ferner auch in alkalischer Lösung relativ rasch, wobei wieder Nitrit entsteht, so daß die aufzunehmende Lösung nebeneinander Pernitrit- und Nitrit- ionen in zeitlich veränderlicher Konzentration und außerdem Nitrationen in konstanter Konzentration enthält, die alle ungefähr im gleichen Spektralbereich absorbieren. Um die jeweils vorhandene Konzentration an Pernitrit und Nitrit zu kennen, muß man deshalb gleichzeitig mit der spektrographischen Aufnahme die Kinetik des Zerfalls des Pernitrits in einer Probe der gleichen Lösung messen. Da das Pernitrition kräftig gelb, das Nitrition dagegen praktisch farblos ist, läßt sich dieser Zerfall optisch durch die Extinktionsabnahme im blauen Spektralgebiet leicht quantitativ verfolgen. Hierbei handelt es sich also um den andern Extremfall der Anwendungsgebiete optischer Messungen, nämlich um eine Konzentrationsbestimmung. Man könnte nun in diesem Fall auch diese Konzentrationsbestimmung spektrographisch durchführen, indem man die Schwärzung der Platte bei einer bestimmten Wellen-

<sup>1</sup> Vgl. G. KORTÜM u. B. FINCKH: Z. physik. Chem., Abt. B 48, 32 (1940).

länge im Blau und bei konstanter Schichtdicke und Belichtungszeit in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt und so als Maß für die abnehmende Extinktion und damit die Konzentration der Lösung an Pernitrit benutzt. Tatsächlich eignet sich jedoch die spektrographische Methode hierfür sehr wenig, weil man gezwungen wäre, für die betreffende Wellenlänge auch die Schwärzungskurve der Platte aufzunehmen (vgl. S. 171), damit man aus der gemessenen Schwärzung die Intensität des einwirkenden Lichtes und daraus die Extinktion des Pernitrits berechnen könnte. Da außerdem die photographische Methode höchstens eine Genauigkeit von 1% der Konzentration erreichen läßt, diese Genauigkeit aber andererseits auch für die Aufnahme des Spektrums mit Sicherheit gewährleistet sein sollte, war es vorzuziehen, die Konzentrationsbestimmung mit einer anderen und nach Möglichkeit etwas genaueren Methode durchzuführen.

Bei der Auswahl einer solchen Methode schieden kolorimetrische Verfahren von vornherein aus, weil es unmöglich war, Vergleichslösungen herzustellen. Visuelle Spektralphotometer erwiesen sich ebenfalls als unzuweckmäßig aus zwei Gründen: Einmal mußte die

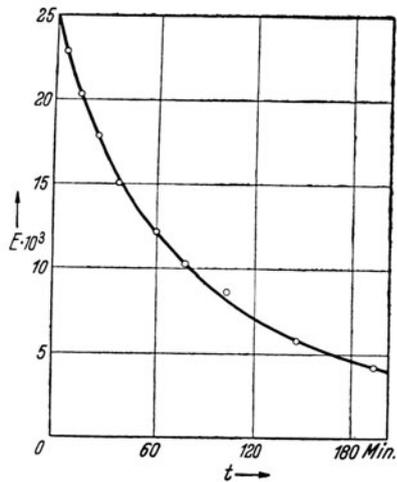


Abb. 88. Lichtelektrisch gemessener Zerfall des Pernitritions.

Messung im Blau stattfinden, wo die Kontrastempfindlichkeit des Auges in der Regel bereits so gering ist, daß eine Genauigkeit von 1% gewöhnlich nicht mehr erreicht wird (vgl. S. 19); zweitens ergab die für die Aufnahme des Spektrums einzuhaltende geringe Konzentration der Lösung bei den zur Verfügung stehenden Schichtdicken der gebräuchlichen Spektralphotometer eine so kleine Extinktion, daß ihre Messung, besonders bei schon fortgeschrittenem Zerfall der Pernitrits, sich auch aus diesem Grunde nicht mehr mit der notwendigen Genauigkeit durchführen ließ. Aus diesen Gründen wurde ein lichtelektrisches Spektralphotometer nach dem Zweizellen-Substitutionsprinzip verwendet, wie es S. 94 beschrieben ist (vgl. Abb. 49). Da die Extinktion während des Zerfalls ihren Wert dauernd ändert, mußte sich die spektrale Lichtzusammensetzung nicht wesentlich änderte. Es wurde



der Gesamtextinktion des Sektors (0,603) in Abzug, so entsprechen diese Differenzen den Extinktionen des Pernitritions, aus denen sich mit Hilfe von Schichtdicke und Konzentration, die ebenfalls aus der kinetischen Messung bekannt ist, die Extinktionskoeffizienten für die betr. Wellenlängen errechnen lassen. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt die Abb. 89. In ihr stellt die Kurve *I* die unkorrigierte Absorptionskurve der Reaktionslösung dar, wobei die Anfangskonzentration des Pernitrits als konstant angenommen wurde; die Kurve *2* ist unter Berücksichtigung der zeitlichen Konzentrationsabnahme des Pernitritions gewonnen. Die Berücksichtigung des mit der Zeit anwachsenden Gehaltes an Nitrit ergibt die Kurve *3*, die letzte aus dem konstanten Gehalt an Nitrat stammende Korrektur die endgültige Absorptionskurve *I* des Pernitritions. Außerdem ist in Kurve *II* die Absorption des Nitrits, in Kurve *III* die des Nitrats und schließlich in *IV* die des  $\text{HO}_2^-$ -Ions dargestellt. Wie sich im einzelnen bei der Analyse der gewonnenen Spektren zeigen läßt, setzt sich die Absorption des Pernitrits aus Beiträgen zusammen, die den Spektren des Nitritions und des  $\text{HO}_2^-$ -Ions entsprechen, worauf hier nicht einzugehen ist. Das geschilderte Beispiel zeigt, wie sich das gestellte Problem durch Kombination mehrerer Meßmethoden in einwandfreier Weise lösen läßt.

## 2. Beispiel: Die Konstitutionsbestimmung des Vitamins A.

Wie das Absorptionsspektrum einer unbekanntem Verbindung ihrer Konstitutionsaufklärung dienstbar gemacht werden kann, zeigen Messungen über die UV-Absorption des Vitamins A<sup>1</sup>. Für dieses waren auf Grund präparativer Arbeiten Formeln mit 4, 5 oder 6 konjugierten Doppelbindungen vorgeschlagen worden. Die Anregungsenergie eines solchen konjugierten Resonanzsystems nimmt nun, wie systematische Untersuchungen gezeigt haben und wie sich auch quantenmechanisch begründen läßt, mit steigender Länge dieses Systems, d. h. mit zunehmender Zahl der konjugierten Doppelbindungen regelmäßig ab, die Absorption rückt also gegen längere Wellen. Der Vergleich des Absorptionsspektrums des Vitamins A einerseits und einer Reihe von bekannten Polyenverbindungen verschiedener Kettenlänge andererseits zeigte, daß die Bande des Vitamins A zwischen den Banden einer Verbindung mit 4 und einer Verbindung mit 6 konjugierten Doppelbindungen

---

<sup>1</sup> v. EULER, H., P. KARRER, E. KLUSMANN u. R. MORF: *Helv. chim. Acta* 15, 502 (1932).

liegt (vgl. Abb. 90), woraus zu schließen war, daß das Vitamin A 5 konjugierte Doppelbindungen enthalten muß. Auch für der-

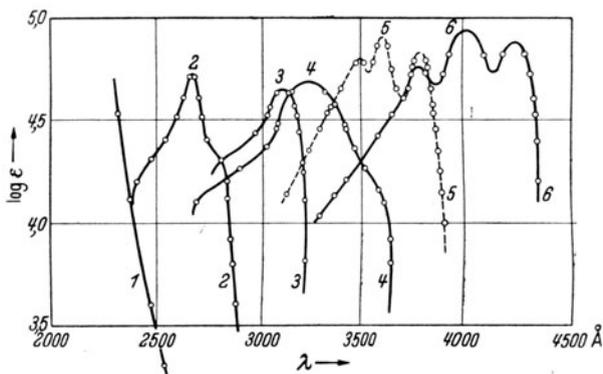
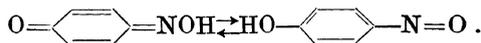


Abb. 90. Absorptionsspektren von Polyenverbindungen. 1: Sorbinalkohol, 2 Doppelbindungen. 2: Oktatrienol, 3 Doppelbindungen. 3: Dekatetraenol, 4 Doppelbindungen. 4: Vitamin A. 5: Dihydrokrocetin, 6 Doppelbindungen. 6: Dihydro-bixin-methylester, 8 Doppelbindungen.

artige Messungen kommen natürlich ausschließlich photographische Methoden in Frage.

### 3. Beispiel: Tautomeriegleichgewichte.

Optische Messungen sind sehr häufig herangezogen worden, um das Vorhandensein von Tautomeriegleichgewichten in Lösungen festzustellen. Da es sich auch hierbei um ein Konstitutionsproblem handelt, liefern photographische Methoden die besten Ergebnisse. Als Beispiel sei das Gleichgewicht zwischen Chinonmonoxim und p-Nitrosophenol genannt:



Eine Entscheidung darüber, welche der beiden tautomeren Verbindungen in Lösung vorwiegend vorhanden ist, läßt sich dadurch treffen, daß man das Absorptionsspektrum der Verbindung mit den Spektren der beiden Methylester vergleicht, die sich rein darstellen lassen und nicht der Tautomerie unterliegen. Ein solcher Vergleich in ätherischer Lösung ist in Abb. 91 wieder gegeben<sup>1</sup>. Die Messungen wurden in diesem Fall mit einem Spekter-Photometer (vgl. S. 139) ausgeführt, als Lichtquelle diente ein Unterwasserfunke zwischen Wolframelektroden an Stelle der heute gebräuchlichen H<sub>2</sub>-Lampe. Stellen gleicher Schwärzung wurden

<sup>1</sup> ANDERSON, L. C., u. M. B. GEIGER: J. Amer. chem. Soc. 54, 3064 (1932).

mit Hilfe eines Komparators ermittelt (vgl. S. 159). Die Ähnlichkeit der Kurven des Chinonoxim-Methylesters und des tautomeren Gemisches zeigt sofort, daß das Gleichgewicht in Äther weitgehend zugunsten der Chinonoximform verschoben ist. Über diese qualitative Aussage hinaus ließ sich aus den Intensitäten der Absorptionsbanden auch die quantitative Lage des Gleichgewichts angenähert ermitteln, wenn man die mit guter Näherung in zahlreichen Fällen und insbesondere auch für das Hydrochinon bestätigte Annahme einführte, daß der Ersatz des H-Atoms durch die Methylgruppe die Absorption nicht wesentlich ändert. Aus dem Intensitätsunterschied der zwischen 20000 und 25000  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Bande, bei welcher die Absorption des tautomeren Nitrosophenols infolge ihrer geringen Intensität praktisch keinen Fehler verursachen kann, wurde auf diese Weise der Prozentgehalt der Mischung an Chinonoxim zu 70% und der an Nitrosophenol zu 30% ermittelt. Die Absorption eines solchen Gemisches wurde dann mit Hilfe der Esterkurven auch für das kurzwellige Spektralgebiet berechnet, wo sich die Absorption der beiden tautomeren Formen überdeckt. Die berechneten Punkte liegen größtenteils auf der gefundenen Kurve (vgl. Abb. 91), die Abweichungen in der Nähe des intensiven Maximums sind vermutlich ein Hinweis darauf, daß in diesem Gebiet die Absorption der einander entsprechenden —OH- und —OCH<sub>3</sub>-Verbindungen nicht mehr genügend zusammenfällt. Mit Hilfe eines solchen Vergleichs der Spektren von H- bzw. CH<sub>3</sub>-Verbindungen hat sich die Lage tautomerer Gleichgewichte in zahlreichen Fällen wenigstens qualitativ ermitteln lassen<sup>1</sup>.

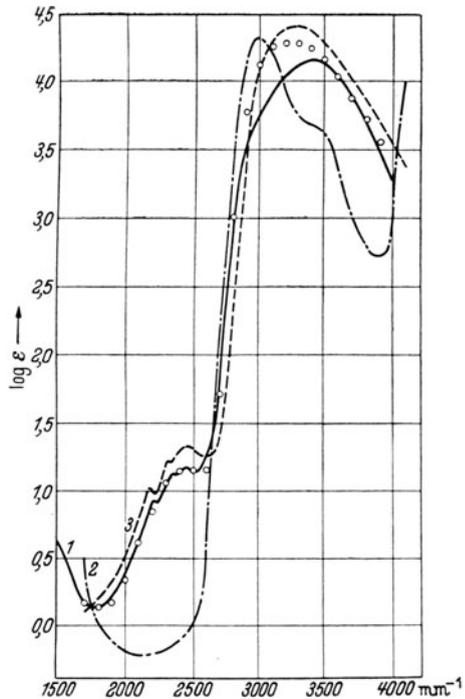


Abb. 91. Absorptionsspektren von 1: p-Nitrosophenol  $\longleftrightarrow$  Chinonmonoxim. 2: p-Nitrosoanisol. 3: p-Chinonoxim-methylester in ätherischer Lösung.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. den Fall der untersalpetrigen Säure und des Nitramids. KORTÜM, G., u. B. FINCKH: a. a. O.

#### 4. Beispiel: Die Konstitution des Chinhydrons in wässriger Lösung.

Die als Chinhydron bekannte dunkelgrün gefärbte Molekülverbindung von Chinon und Hydrochinon im Verhältnis 1 : 1 ist im Kristallzustand nach Strukturuntersuchungen und magnetischen Messungen als sog. *Merichinon*, d. h. als  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  zu formulieren. Neben dieser Formulierung kommt für das gelöste Chinhydron, das in gesättigter wässriger Lösung nach Löslichkeitsmessungen zu etwa 7% vorhanden ist, während der Rest in Form der Einzelmoleküle Chinon und Hydrochinon vorliegt, auch die Formulierung als *Semichinon*  $C_6H_4O(OH)$  in Frage, das die halbe Molekülgröße besitzt und einem Radikal entspricht, wie sie für analoge aber kompliziertere Fälle tatsächlich nachgewiesen worden sind. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erfolgte durch optische Messungen<sup>1</sup>. Wie sich leicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nachweisen läßt, muß die Extinktionsdifferenz zweier Lösungen, von denen die eine nur Chinon, die andere außerdem eine äquivalente Menge Hydrochinon enthält, unter sonst gleichen Bedingungen (Schichtdicke, Konzentration) und bei einer Wellenlänge, bei der das Hydrochinon noch nicht absorbiert, der Bruttokonzentration des Chinons angenähert proportional sein, wenn sich aus den beiden Komponenten überwiegend Semichinon bildet, während bei der bevorzugten Entstehung von Merichinon die Extinktionsdifferenz angenähert mit dem Quadrat der Bruttokonzentration an Chinon anwachsen muß. Hier liegt also ein Fall vor, wo man eine Konstitutionsfrage durch Messung bei einer einzigen Wellenlänge entscheiden kann, so daß es nicht notwendig ist, die ganzen Spektren photographisch aufzunehmen, sondern es genügt die visuelle oder lichtelektrische Messung in einem geeigneten Spektralgebiet. Da ferner, wie die Berechnung ergibt, nur eine *angenäherte* Proportionalität der genannten Extinktionsdifferenz mit  $c_{\text{Chinon}}$  bzw.  $c^2_{\text{Chinon}}$  zu erwarten ist, erübrigt sich die Verwendung einer Präzisionsmethode, so daß für die Messung, da kolorimetrische Methoden natürlich nicht verwendbar sind, praktisch ausschließlich ein visuelles Spektralphotometer in Frage kommt. Benutzt wurde das PULFRICH-Photometer mit Hg-Lampe als Lichtquelle, die Extinktion wurde bei den Linien 436, 546 und 578  $m\mu$  bestimmt. Angenähert monochromatische Beleuchtung ist deswegen notwendig, weil durch die Messung bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen die zu ver-

<sup>1</sup> WAGNER, C., u. K. GRÜNEWALD: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 265 (1940).

gleichenden Extinktionswerte sehr verschieden sind, so daß unter Benutzung einer kontinuierlichen Lichtquelle mit Filter die auf S. 32 ff diskutierten Fehlerquellen zu Fehlschlüssen führen könnten.

Aus den Messungen ergaben sich z. B. für die Linie 436  $m\mu$  folgende Extinktionswerte bei 1 cm Schichtdicke:

Tabelle 12. Extinktionen von Chinon- und Chinhydronlösungen bei 436  $m\mu$  und 1 cm Schichtdicke ( $A$  = Bruttokonz. an Chinon;  $B$  = Bruttokonz. an Hydrochinon in Mol/l).

$E$ ( $A = 0,015$ ; $B = 0,015$ ) . . . . .	0,483
$E$ ( $A = 0,015$ ; $B = 0$ ) . . . . .	0,298
$\Delta E$ . . . . .	<b>0,185</b>
$E$ ( $A = 0,0075$ ; $B = 0,0075$ ) . . . . .	0,200
$E$ ( $A = 0,0075$ ; $B = 0$ ) . . . . .	0,152
$\Delta E$ . . . . .	<b>0,048</b>
$\Delta E_{\text{ber.}}$ für Proportion. zu $A^2$ . . . . .	0,046
$\Delta E_{\text{ber.}}$ für Proportion. zu $A$ . . . . .	0,093
$E$ ( $A = 0,0030$ ; $B = 0,0030$ ) . . . . .	0,069
$E$ ( $A = 0,0030$ ; $B = 0$ ) . . . . .	0,060
$\Delta E$ . . . . .	<b>0,009</b>
$\Delta E_{\text{ber.}}$ für Proportion. zu $A^2$ . . . . .	0,007
$\Delta E_{\text{ber.}}$ für Proportion. zu $A$ . . . . .	0,037

Man sieht aus der Tabelle, daß die gemessenen Differenzen  $\Delta E$  innerhalb der Fehlergrenzen<sup>1</sup> mit den berechneten Werten nur unter der Annahme einer quadratischen Konzentrationsabhängigkeit übereinstimmen, wodurch bewiesen ist, daß das Chinhydron überwiegend in Form des Merichinons vorliegen muß.

Als wesentlich schwieriger erweist es sich, die Dissoziationskonstanten  $K$  derartiger Molekülverbindungen auf optischem Wege zu bestimmen. Wie S. 8 erwähnt, setzen derartige Untersuchungen die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes und des Massenwirkungsgesetzes in seiner klassischen Form in dem Konzentrationsbereich der Messung voraus, was sich nicht auf unabhängigem Wege nachprüfen läßt. Abgesehen davon ist bei solchen Konzentrationen, bei denen diese Bedingungen mit großer Wahrscheinlichkeit erfüllt sind ( $c < 10^{-2}$  Mol/l), der Dissoziationsgrad gewöhnlich schon so groß, daß nur lichtelektrische Präzisionsmethoden zu genügend genauen  $K$ -Werten führen (vgl. dazu Beispiel 7). Bisher ist nur ein einziges Beispiel bekannt, nämlich das System *s*-Trinitrobenzol-Anthrazen in  $\text{CCl}_4$ -Lösung, bei welchem mit Hilfe eines lichtelektrischen Kolorimeters mit veränderlicher Schichtdicke eine konzentrationsunabhängige Dissoziationskon-

<sup>1</sup> Dieselbe betrug für die größeren Extinktionen 1 bis 2%, für die kleineren 3 bis 4%.

stante der Molekülverbindung und damit die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes mit Sicherheit beobachtet werden konnte<sup>1</sup>.

### 5. Beispiel: Das Assoziationsgleichgewicht des Phenols in $\text{CCl}_4$ -Lösung.

Moleküle mit Hydroxylgruppen wie z. B. das Phenol besitzen eine im Ultrarot liegende scharfe Absorptionsbande, die der OH-Schwingung zuzuschreiben ist. Die Bande läßt sich sowohl in der

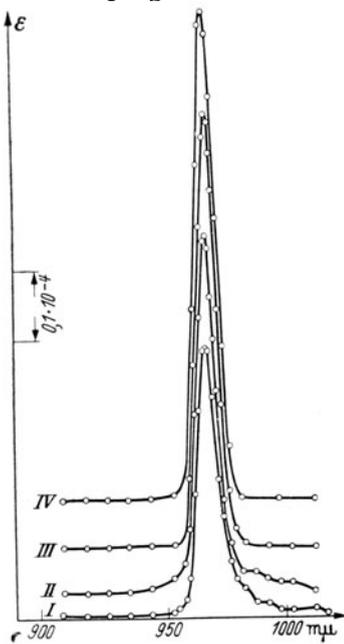


Abb. 92. OH-Schwingungsbande des Phenols in Abhängigkeit von der Konzentration.

I 0,3, II 0,15, III 0,075,  
IV 0,0375 Mol/l.

Grund- als auch in der ersten und zweiten Oberschwingung beobachten. Durch Assoziation der Moleküle zu Doppel- oder Mehrfachmolekülen bei steigender Konzentration nimmt diese Bande an Intensität ab, so daß man sie den Einzelmolekülen zuordnen kann. Die Intensitätsabnahme kann daher zur quantitativen Beschreibung der Assoziationsvorgänge benutzt werden<sup>2</sup>. Frühere Versuche in dieser Richtung scheiterten daran, daß die Messungen im Gebiet der Grund- bzw. ersten Oberschwingung ( $2,77$  bzw.  $1,44 \mu$ ) vorgenommen wurden, wo ausschließlich thermoelektrische Methoden zur Verfügung stehen (vgl. S. 130), deren Empfindlichkeit für derartige Intensitätsmessungen nicht ausreichte. Das Gebiet der zweiten Oberschwingung ( $0,97 \mu$ ) läßt sich jedoch sowohl photographisch wie lichtelektrisch erfassen, so daß die Meßbedingungen hier wesentlich günstiger liegen. Für die Auswahl zwischen diesen beiden Methoden war es

entscheidend, daß ein möglichst großer Konzentrationsbereich zu erfassen und bis zu möglichst kleinen Konzentrationen vorzudringen war. Da aber bei kleinen Konzentrationen auch die zu messenden Extinktionen klein sind, ergeben photographische Methoden keine genügende Genauigkeit [siehe Gleichung (46)], so

<sup>1</sup> Vgl. H. SELIGMAN: Diss. Zürich 1936.

<sup>2</sup> Vgl. H. KEMPTER u. R. MECKE: Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 (1940).

daß die S. 132 beschriebene lichtelektrische Methode für diesen Zweck entwickelt wurde. Mit ihr betrug die Meßgenauigkeit auch bei den kleinen Extinktionen etwa  $\mp 2\%$ . Der erfaßte Konzentrationsbereich lag zwischen 0,0375 und 6 Mol/l.

Da es sich bei diesem Problem eigentlich um eine Konzentrationsbestimmung handelt, würde es genügt haben, die Intensität der Absorption bei einer einzigen Wellenlänge zu messen. Tatsächlich wurde jedoch die ganze Bande ausgemessen, um festzustellen, ob neben der Intensitätsänderung nicht auch noch Änderungen in Lage und Form der Bande auftreten. Dies ist nicht der Fall, wie aus Abb. 92 hervorgeht, in welcher die gemessenen Extinktionskoeffizienten für die verdünnteren Lösungen wiedergegeben sind. Da die Halbwertsbreite der Bande 110 Å, die spektrale Breite des verwendeten Lichtes etwa 40 Å betrug, sind die *Absolutwerte* der gemessenen Extinktionskoeffizienten natürlich stark gefälscht (zu niedrig), da sie nur Mittelwerte darstellen (vgl. S. 36). Daß die gemessenen Intensitätswerte für verschiedene Konzentrationen trotzdem miteinander vergleichbar und zur Berechnung der Assoziationsgrade verwendbar sind, beruht in diesem (sehr günstigen) Fall darauf, daß die Halbwertsbreite der Bande für alle Konzentrationen dieselbe ist, wie deutlich aus Abb. 92 hervorgeht, so daß auch der durch das geringe Auflösungsvermögen der benutzten Meßanordnung bedingte Fehler in den Absolutwerten überall denselben prozentualen Betrag annimmt. Wie diese Überlegung zeigt, könnte die kritiklose Übertragung der Meßmethode auf ähnliche Fälle zu außerordentlich großen Fehlern führen, wenn hier die Bedingungen weniger günstig liegen würden.

### 6. Beispiel: Optische $p_H$ -Messungen.

Die optische  $p_H$ -Messung mit Hilfe von Indikatoren beruht bekanntlich darauf, daß die beiden Formen eines Indikators, die mit  $HJ$  und  $J'$  (Indikatorsäure) bzw. mit  $HJ'$  und  $J$  (Indikatorbase) bezeichnet seien, verschiedene Farbe besitzen, so daß sich ihr Konzentrationsverhältnis  $c_{J'}/c_{HJ}$  bzw.  $c_J/c_{HJ'}$  kolorimetrisch oder spektralphotometrisch in einem geeigneten Spektralgebiet messen läßt. Für das Gleichgewicht z. B. einer Indikatorsäure ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{a_H a_{J'}}{a_{HJ}} = K, \quad (55)$$

worin  $K$  die thermodynamische Dissoziationskonstante des Indikators und die  $a$ -Werte die Aktivitäten der Teilnehmer des Gleichgewichts bedeuten. Aus dieser Gleichung ergibt sich das  $p_H$  der

zu messenden Lösung zu

$$\begin{aligned} p_{\text{H}} &\equiv -\log a_{\text{H}} = -\log \mathbf{K} + \log \frac{a_{\text{J}'}}{a_{\text{HJ}}} \\ &= -\log \mathbf{K} + \log \frac{c_{\text{J}'}}{c_{\text{HJ}}} \cdot \frac{f_{\text{J}'}}{f_{\text{HJ}}}. \end{aligned} \quad (56)$$

Darin stellen  $f_{\text{J}'}$  und  $f_{\text{HJ}}$  die Aktivitätskoeffizienten der beiden Indikatorformen dar. Wenn  $\mathbf{K}$  nicht bekannt ist, geht man so vor, daß man den durch das Verhältnis  $c_{\text{J}'}/c_{\text{HJ}}$  gegebenen Farbton der Lösung mit dem Farbton einer Reihe von Pufferlösungen vergleicht, die die gleiche Menge des Indikators enthalten und deren  $p_{\text{H}}$  mit Hilfe der Wasserstoffelektrode bestimmt ist. Wenn  $\mathbf{K}$  dagegen bekannt ist, vergleicht man in der S. 30 beschriebenen Weise den Farbton der unbekanntem Lösung mit dem Farbton zweier hintereinander geschalteter Lösungen, die den Indikator ausschließlich in den beiden Grenzfarben enthalten und deren Schichtdickenverhältnis so lange variiert wird, bis sich Farbgleichheit ergibt. Dieses Schichtdickenverhältnis ist gleich dem gesuchten  $c_{\text{J}'}/c_{\text{HJ}}$  in der unbekanntem Lösung. Da sich also in diesen Fällen stets mit Vergleichslösungen messen läßt, führen *kolorimetrische* Messungen aus den mehrfach genannten Gründen zu den genauesten Ergebnissen.

Die Sicherheit solcher Messungen wird nun dadurch beeinträchtigt, daß nach Gleichung (56) gar nicht der durch das Verhältnis  $c_{\text{J}'}/c_{\text{HJ}}$  gemessene Farbton der Lösung, sondern in Wirklichkeit das Verhältnis der Aktivitäten  $a_{\text{J}'}/a_{\text{HJ}}$  der beiden Indikatorformen vom  $p_{\text{H}}$  der Lösung abhängig ist. Hierauf beruht im wesentlichen der vielfach noch immer unterschätzte „Salzfehler“ der kolorimetrischen  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung. Gleicher Farbton z. B. einer unbekanntem und einer Pufferlösung bei gleicher Konzentration des Indikators, d. h. gleiches Verhältnis  $c_{\text{J}'}/c_{\text{HJ}}$ , genügt daher nicht zur Feststellung, daß die Lösungen gleiches  $p_{\text{H}}$  besitzen, sondern es muß außerdem das Verhältnis  $f_{\text{J}'}/f_{\text{HJ}}$  in beiden Lösungen dasselbe sein. Dazu ist notwendig, daß der Salzgehalt, d. h. die gesamte ionale Konzentration die gleiche ist, und bei höheren Salzkonzentrationen, bei denen die Aktivitätskoeffizienten bereits individuelle Unterschiede zeigen, genügt selbst diese Bedingung nicht, sondern es müssen auch die gleichen Salze in den zu vergleichenden Lösungen in gleicher Konzentration vorhanden sein.

Wieviel die Vernachlässigung des „Salzfehlers“ bei der kolorimetrischen  $p_{\text{H}}$ -Messung ausmachen kann, sei an einem Beispiel gezeigt: Es sei das  $p_{\text{H}}$  einer schwach gepufferten Lösung zu bestimmen, die gleichzeitig 0,1 normal an KCl ist. Als Vergleichs-

lösung dient eine Pufferlösung, die bez. der ionalen Konzentration ( $5 \cdot 10^{-3}$ ) dem Puffergehalt der unbekanntenen Lösung entsprechen möge.  $f_J$  hat für eine ionale Konzentration von  $5 \cdot 10^{-3}$  den Wert 0,93, für eine ionale Konzentration von  $10^{-1}$  hängt der Wert bereits von individuellen Eigenschaften der Ionen ab, man kann ihn im Mittel gleich 0,8 setzen. Nimmt man weiter an, daß der Aktivitätskoeffizient der ungeladenen Indikatorform  $HJ$  bei diesen Konzentrationen noch nicht wesentlich von 1 abweicht, so ergibt sich nach Gleichung (56) eine  $p_H$ -Differenz von 0,07, um welche der  $p_H$ -Wert der KCl-haltigen Lösung zu niedrig ausfällt, wenn man auf gleichen Farbton mit Vergleichspufferlösungen einstellt, die kein KCl enthalten. Bei Verwendung eines basischen Indikators, für welchen die Gleichung (56) in der Form zu schreiben ist:

$$p_H = -\log K + \log \frac{c_J}{c_{HJ}} \cdot \frac{f_J}{f_{HJ}} \quad (57)$$

würde umgekehrt ein um den gleichen Betrag zu hohes  $p_H$  gefunden werden, da hier die geladene Grenzform des Indikators im Nenner steht. Beträgt der Gehalt an Neutralsalz (KCl) 1 Mol/l, so erhöht sich der Fehler im  $p_H$  auf etwa 0,12, wobei allerdings diese Berechnungsweise nicht mehr zulässig ist, weil bei so hohen Salzkonzentrationen die individuellen Eigenschaften der Ionen schon beträchtlichen Einfluß gewinnen, der Aktivitätskoeffizient der ungeladenen Indikatorform nicht mehr vernachlässigt werden kann und außerdem dadurch Fehler hervorgerufen werden, daß auch die Absorptionskurven des Indikators sich verändern.

Wie diese Überlegungen zeigen, ist es zwecklos, das Verhältnis  $c_J/c_{HJ}$  bzw.  $c_J/c_{HJ}$  mit zu großer Genauigkeit zu bestimmen, wenn man nicht gleichzeitig dafür sorgt, daß der Elektrolytgehalt von Versuchs- und Vergleichspufferlösungen gleich groß ist. In ähnlicher Weise wirkt sich auch ein Gehalt der Lösung an Eiweiß oder anderen Begleitstoffen aus (Proteinfehler des Indikators). Wo aus praktischen Gründen der Fremdstoffgehalt der zu vergleichenden Lösungen nicht gleich gemacht werden kann, genügt stets eine verhältnismäßig rohe Messung (z. B. mit dem S. 31 erwähnten Keilkolorimeter), wobei man sich allerdings darüber klar sein muß, daß der gefundene  $p_H$ -Wert um eine oder mehrere Einheiten in der ersten Dezimale gefälscht sein kann.

### 7. Beispiel: Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Indikatorsäuren und -basen.

Zur Bestimmung der im letzten Beispiel erwähnten thermodynamischen Dissoziationskonstanten  $K$  von Indikatorsäuren und -basen lassen sich ebenfalls mit Vorteil optische Methoden heran-

ziehen. Unter Einführung der klassischen Dissoziationskonstante  $K$  der Indikatorsäure und des mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\mp}$  ihrer Ionen ( $f_{\mp} = \sqrt{f_H \cdot f_{J'}}$ ) läßt sich die Gleichung (55) in der Form schreiben

$$K = \frac{a_H \cdot a_{J'}}{a_{HJ}} = \frac{c_H \cdot c_{J'}}{c_{HJ}} \cdot \frac{f_H f_{J'}}{f_{HJ}} = K \frac{f_{\mp}^2}{f_{HJ}}. \quad (58)$$

Führt man die Messung in einem Konzentrationsgebiet durch, in dem man  $f_{HJ} = 1$  setzen kann, und führt gleichzeitig den Dissoziationsgrad  $\alpha$  der Indikatorsäure von der Bruttokonzentration  $c_0$  ein, so wird

$$K = K \cdot f_{\mp}^2 = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \cdot f_{\mp}^2. \quad (59)$$

Da der mittlere Aktivitätskoeffizient  $f_{\mp}$  im ionalen Konzentrationsbereich der DEBYE-HÜCKELschen Grenzesetze bekannt ist, läßt sich durch Bestimmung von  $\alpha$  die thermodynamische Konstante  $K$  ermitteln.

Da es sich bei der Bestimmung von  $\alpha$  um eine Konzentrationsbestimmung handelt, sind photographische Methoden ungeeignet, obwohl sie gelegentlich für diesen Zweck herangezogen wurden (vgl. das S. 136 erwähnte Beispiel). Dagegen wird es im allgemeinen notwendig sein, die Absorptionskurven der beiden Grenzformen des Indikators spektrographisch aufzunehmen, um das Spektralgebiet zu ermitteln, in welchem die Absorption dieser beiden Formen möglichst verschieden ist. Am besten ist es natürlich, wenn man ein Spektralgebiet findet, in welchem die Absorption der einen Form praktisch vollständig vernachlässigt werden kann. Ein Beispiel ist das in Abb. 93 wiedergegebene Spektrum der beiden Grenzformen des 2,4-Dinitrophenols<sup>1</sup>. Für die  $\alpha$ -Messung dient hier am besten die blaue Hg-Linie bei 436 m $\mu$  (23000 cm<sup>-1</sup>), bei welcher der Extinktionskoeffizient des undissoziierten Indikators etwa 0,02% desjenigen des Indikatoranions beträgt, so daß er vollkommen vernachlässigt werden kann. Die Auswahl der Meßmethode richtet sich auch hier wieder im wesentlichen nach der Genauigkeit, die man erreichen will. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einer gegebenen Genauigkeit in der Messung von  $\alpha$  gewöhnlich eine wesentlich kleinere Genauigkeit im dazugehörigen  $K$  entspricht. Durch Differentiation der Gleichung (8) ergibt sich der relative Fehler in  $K$  zu

$$\frac{dK}{K} = \frac{2 - \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha}. \quad (60)$$

<sup>1</sup> KORTÜM, G.: Z. physik. Chem., Abt. B 42, 39 (1939).

Dem durch die Meßmethode gegebenen relativen Fehler  $d\alpha/\alpha$  entspricht also ein um den Faktor  $2 - \alpha/1 - \alpha$  größerer Fehler in  $K$ . Je größer daher  $\alpha$  ist, um so geringere Genauigkeit läßt sich in der Bestimmung von  $K$  erreichen<sup>1</sup>. Will man daher  $K$  und damit nach Gleichung (59) auch  $K$  mit einer Genauigkeit bestimmen, die z. B. genügt, um nach (56) das  $p_H$  einer Lösung auf 0,01 bzw. 0,05 oder 0,1 Einheiten festzulegen, so muß nach dieser Gleichung  $K$  mit einer Genauigkeit von etwa 2, 12 bzw. 25% bekannt sein. Je nach der Stärke der Indikatorsäure entspricht dies zum

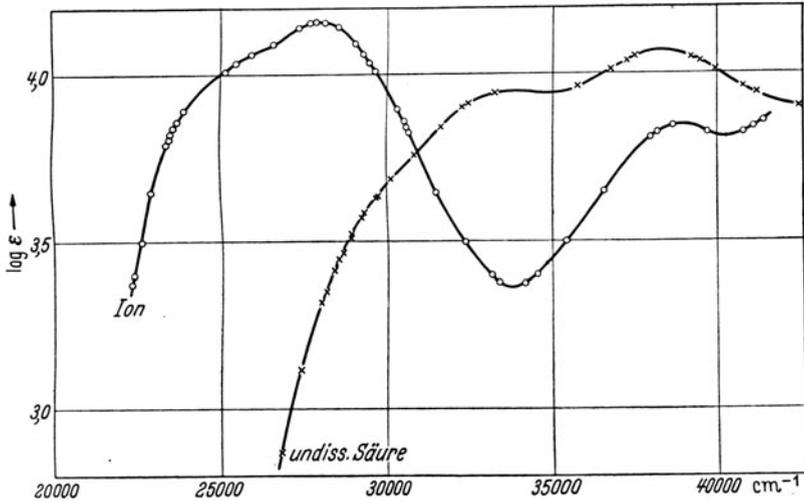


Abb. 93. Absorptionsspektrum des 2,4-Dinitrophenols und seines Anions.

Teil sehr hohen Anforderungen an die Genauigkeit der  $\alpha$ -Bestimmung, so daß man in den meisten Fällen zu lichtelektrischen Methoden greifen wird. Die Dissoziationskonstante des oben erwähnten 2,4-Dinitrophenols wurde mit Hilfe der S. 101 beschriebenen „Feinkolorimetrie“ auf etwa 0,1% genau gemessen<sup>2</sup>. Wo die Anforderungen nicht so hoch sind, lassen sich natürlich auch visuelle und weniger genaue lichtelektrische Methoden verwenden, wobei auch hier stets kolorimetrische Methoden wegen der Möglichkeit, mit Vergleichslösungen der Indikatorgrenzformen zu arbeiten, weitaus den Vorzug verdienen.

Ist die Absorption der zweiten Indikatorform im Meßgebiet

<sup>1</sup> Das ist der Grund, weswegen sehr große Werte von  $K$ , also die Konstanten starker Säuren nur größenordnungsmäßig bekannt sind.

<sup>2</sup> v. HALBAN, H., u. G. KORTÜM: Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 351 (1934); v. HALBAN, H., G. KORTÜM u. M. SEILER: ebenda **173**, 449 (1935).

nicht zu vernachlässigen, wie dies vor allem bei zweifarbigen Indikatoren in der Regel der Fall sein wird, so läßt sich der dadurch bedingte Extinktionsanteil zunächst mit Hilfe eines angenäherten  $K$ -Wertes ermitteln. Die so korrigierte Extinktion führt zur Berechnung eines neuen richtigeren  $K$ -Wertes und so fort, d. h. die Dissoziationskonstante des Indikators läßt sich auch in diesem Fall mit Hilfe eines einfachen Näherungsverfahrens berechnen. In völlig analoger Weise wie mit Hilfe der Absorption lassen sich auch mittels Fluoreszenzmessungen Dissoziationskonstanten bestimmen, wenn z. B. das Ion im Gegensatz zum undissoziierten Molekül fluoresziert, wie es häufig der Fall ist<sup>1</sup>.

### 8. Beispiel: Die Fluoreszenzauslöschung.

Die sog. Fluoreszenzauslöschung (vgl. S. 55) ist einerseits für die praktische Fluoreszenzspektroskopie von Bedeutung (vgl. S. 174) und bietet andererseits auch für eine Reihe verschiedener, insbesondere photochemischer Probleme erhebliches theoretisches Interesse. Je nachdem, ob man die Intensitätsabnahme der gesamten emittierten Strahlung beobachten will, oder ob man untersuchen will, wie sich diese Intensitätsabnahme auf die einzelnen Banden der Fluoreszenz verteilt, wird man eine verschiedene Meßmethode wählen. Im ersten Fall ist eine spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes nicht notwendig, sondern man mißt mit Hilfe eines visuellen oder lichtelektrischen Photometers die gesamte emittierte Strahlung gegen einen Standard, der aus einer Lösung des gleichen Stoffes kleinerer Konzentration bzw. ohne Zusatz besteht, je nachdem ob man die Konzentrationsauslöschung oder die Löschung durch Fremdstoffe untersucht. Nach Möglichkeit wird man dabei mit durchfallendem Licht arbeiten (vgl. S. 53) und das Sperrfilter für die erregende Primärstrahlung so wählen, daß möglichst das gesamte Fluoreszenzlicht durchgelassen wird. Im zweiten Fall muß man die quantitativen Spektren bei verschiedener Konzentration bzw. mit und ohne Zusatz von Fremdstoffen spektrographisch aufnehmen (vgl. S. 170); aus den Intensitätsunterschieden der Fluoreszenz in den verschiedenen Spektralbereichen läßt sich dann die Auslöschung in den einzelnen Teilbanden direkt ablesen.

Als Beispiel für das erstgenannte Verfahren seien Messungen über die Fluoreszenzauslöschung des Eosinians durch Zusatz verschiedener Löschesubstanzen bzw. die Fluoreszenzzunahme bei Zusatz anderer Lösungsmittel in sehr kleinen Konzentrationen er-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. J. EISENBRAND: Z. physik. Chem., Abt. A 144, 441 (1929).

wähnt<sup>1</sup>. Die Fragestellung ging dahin, ob sich die Fluoreszenzintensität  $J$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  des Lösers durch die Beziehung

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot c} \quad (61)$$

darstellen läßt, worin  $J_0$  die Intensität ohne Zusatz bedeutet, oder ob die für die Konzentrationsauslöschung gelegentlich vorgeschlagene Formel

$$J = J_0 \cdot e^{-k(c-c_0)} \quad \text{für } c > c_0 \quad (62)$$

allgemein für die Löschung durch beliebige Substanzen anwendbar ist. Die Gültigkeit der letzten Gleichung würde bedeuten, daß ähnlich wie für die Absorption (vgl. Abb. 1) auch für die Fluoreszenz unterhalb der Konzentration  $c_0$  ein Gebiet „optischer Konstanz“ existiert, innerhalb dessen keine Beeinflussung der

Fluoreszenzintensität durch die zugesetzten Stoffe stattfindet. Hierfür war es notwendig, noch sehr geringe Intensitätsdifferenzen zu erfassen, so daß eine lichtelektrische Methode verwendet wurde, wie sie S. 129 beschrieben ist und mit der sich eine Reproduzierbarkeit der Messung von 0,2% der Gesamtintensität erreichen

ließ. Ein Teil der Messungen ist in Abb. 94 wiedergegeben, aus welcher hervorgeht, daß analog den Verhältnissen bei der Beeinflussung der Lichtabsorption die Kurven bei genügend kleiner Konzentration der Lösersubstanz mit horizontaler Tangente in ein Gebiet optischer Konstanz einlaufen, in welchem eine Löschung nicht mehr stattfindet. Dadurch wurde die zweite der obigen Formeln bestätigt. Da es sich bei der verwendeten Methode um eine Kompen-

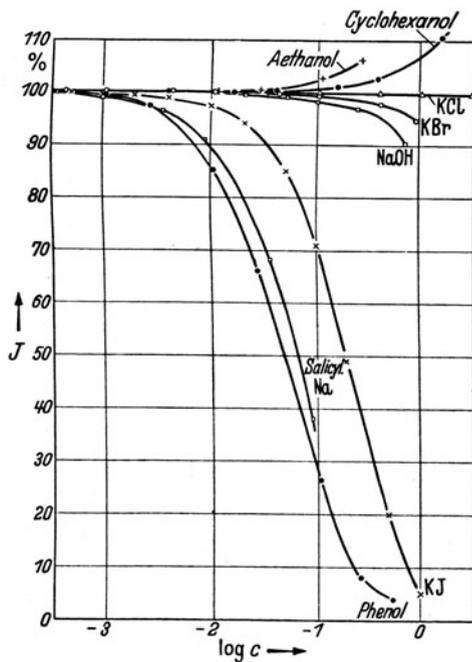


Abb. 94. Fluoreszenzauslöschung des Eosin-Anions durch verschiedene Zusätze nach lichtelektrischen Messungen.

<sup>1</sup> KORTÜM, G.: Z. physik. Chem., Abt. B 40, 431 (1938).

sationsmethode handelt, war es natürlich notwendig, die Konstanz der Lichtquelle sicherzustellen. Die Hg-Lampe brannte deshalb an einer Akkumulatorenbatterie großer Kapazität und in einem vor Luftzug geschützten Gehäuse. Ferner war es wegen der teilweisen Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch die farbige Lösung natürlich wichtig, eine kolorimetrische Methode unter Verwendung einer Vergleichslösung desselben Stoffes zu benutzen (vgl. S. 56).

Als Beispiel, wie sich die Konzentrationsauslöschung auf das gesamte Spektrum einer Verbindung verteilt, kann die Abb. 86 dienen, in welcher die photographisch aufgenommenen Fluoreszenzspektren von Anthrazen in Methanol bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt sind. Man sieht in diesem Fall, daß die Intensität sämtlicher Schwingungsbanden ziemlich gleichmäßig geschwächt wird, es kommen jedoch auch Fälle vor, wie z. B. bei Anthrazen in Cyclohexanlösung, daß die einzelnen Banden eine sehr verschieden starke Auslöschung zeigen, obwohl die Gesamtintensität in üblicher Weise nach Gleichung (62) abfällt<sup>1</sup>. Würde man derartige Messungen mit einem Spektralphotometer unter Zerlegung des Fluoreszenzlichtes mit Filtern vornehmen, so würde man Gefahr laufen, wegen der vergleichbaren spektralen Breite der Schwingungsbanden und des Meßlichtes außerordentlich große Fehler zu machen.

### 9. Beispiel: Die analytische Bestimmung des Eisens.

Die Anwendung optischer Methoden in der analytischen Chemie beschränkt sich bisher fast ausschließlich auf das sichtbare Spektralgebiet, es existieren nur ganz wenige Fälle, in denen auch Messungen im UV zu Konzentrationsbestimmungen herangezogen worden sind. Dies hat seinen Grund darin — abgesehen von der häufig noch zu geringen Empfindlichkeit der Photoelemente im kurzwelligen Spektralgebiet —, daß die Schwierigkeiten der Messung mit abnehmender Wellenlänge dauernd anwachsen, weil in diesem Gebiet schon zahlreiche Stoffe einschließlich mancher Lösungsmittel zu absorbieren beginnen, die bei der Messung im Sichtbaren nicht stören, so daß es immer schwerer wird, eine für den zu bestimmenden Stoff charakteristische und von der Absorption anderer Stoffe nicht überlagerte Absorptionsbande zu finden. Wenn es sich um die quantitative Bestimmung reiner Stoffe handelt, ist natürlich auch die Messung im UV häufig anwendbar. Hierauf beruht z. B. die Bestimmung des Eisens als  $Fe^{+++}$ -Ion im

<sup>1</sup> KORTÜM, G., u. B. FINCKH: im Druck.

nahen UV, die neuerdings vorgeschlagen worden ist<sup>1</sup>. In den meisten Fällen wird es sich aber um Messungen in Anwesenheit anderer Metallionen oder sonstiger aus der Analysesubstanz stammender Stoffe handeln, so daß die Messung im UV gestört wird.

Störungen dieser Art kommen natürlich auch bei Messungen im Sichtbaren vor, häufig auch solche indirekter Art, bei denen die störenden Stoffe nicht selbst absorbieren, aber die Absorption des zu bestimmenden Stoffes beeinflussen (Salzeffekte usw.). Man ist dann häufig gezwungen, solche Stoffe vorher chemisch zu entfernen, was fast stets eine Beeinträchtigung der Genauigkeit der Messung bedeutet. Ganz allgemein wird man in der Praxis Kompromisse schließen müssen zwischen Genauigkeitsanspruch einerseits und Einfachheit bzw. vielseitiger Verwendungsfähigkeit einer Methode andererseits. Dies hängt mit der Störung durch andere Stoffe, mit der Unbeständigkeit der durch Reagenzien hervorgerufenen Färbungen, mit den Fehlerquellen, die durch Manipulationen wie Ausschütteln mit anderen Lösungsmitteln oder Abtrennen von ausgefällten Niederschlägen usw. hervorgerufen werden, mit der mangelnden Reinheit der Reagenzien usw. zusammen. Maßgebend für die Wahl der Meßmethode bleibt auch hier die verlangte Genauigkeit. Bei Reihenuntersuchungen, bei denen keine hohe Genauigkeit gefordert wird, sind manchmal Methoden noch gut verwendbar, die in anderen Fällen völlig unzureichend sind. Die Entscheidung über die Auswahl der Meßmethode hängt daher stets von dem gerade untersuchten Fall ab.

Um an einem Beispiel zu zeigen, wie man in einem speziellen Fall vorgeht, sei kurz auf die kolorimetrische Eisenbestimmung eingegangen, für die außerordentlich zahlreiche Vorschriften gegeben worden sind<sup>2</sup>. Bewährt haben sich nach THIEL<sup>3</sup> vor allem die Farbreaktionen mit Sulfosalizylsäure, Jodoxinsulfosäure,  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl und o-Phenanthrolin. Daneben wird noch vielfach die Rhodanreaktion benutzt, die eine der ältesten kolorimetrischen Verfahren überhaupt darstellt. Liegt die zu erreichende Genauigkeit fest, so hängt die Empfindlichkeit der Reaktion, d. h. die kleinste Konzentration an  $\text{Fe}^{+++}$  bzw.  $\text{Fe}^{++}$ , die sich noch mit der verlangten Genauigkeit bestimmen läßt, vom Extinktionskoeffizienten der farbigen Verbindung und der benutzten Schichtdicke ab. Handelt es sich z. B. um visuelle Messungen und will man eine

<sup>1</sup> HAVEMANN, R.: *Biochem. Z.* **306**, 224 (1940).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei LANGE, *Lit.-Verz.* Nr. 9 und SNELL, *Lit.-Verz.* Nr. 16.

<sup>3</sup> THIEL, A., u. E. VAN HENGEL: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 2491 (1937); THIEL, A., u. H. HEINRICH: *ebenda* **71**, 756 (1938).

Genauigkeit von 1% erreichen, so ist nach Gleichung (20)

$$\frac{dc}{c} = 0,01 = \frac{-0,4343}{E} \cdot 0,01,$$

wenn man die Reproduzierbarkeit  $dJ/J$  der subjektiven Messung ebenfalls mit 1% annimmt. Daraus folgt, daß die zu messende Extinktion wenigstens den Wert 0,43 besitzen muß. Aus der allgemeinen Gleichung (5) ergibt sich daher die minimale Konzentration  $c_{\min}$ , die sich noch mit 1% Genauigkeit bestimmen läßt, zu  $c_{\min} = 0,4343/\varepsilon \cdot d$ . Je größer der Extinktionskoeffizient bei der zur Messung benutzten Wellenlänge und je größer die zur Verfügung stehende Schichtdicke ist, um so kleiner wird  $c_{\min}$ . Daher ist es erwünscht, möglichst intensive Absorptionsbanden zur Verfügung zu haben und im Maximum der Bande zu messen, weil die Länge der Schichtdicken aus meßtechnischen Gründen natürlich begrenzt ist<sup>1</sup>. Bei gegebener maximaler Schichtdicke hängt die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion von der Höhe der Absorptionsbande der entstehenden Verbindung ab.

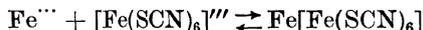
Sieht man zunächst von Komplikationen sekundärer Art, wie mangelnde Haltbarkeit der Farbe, Störungen durch andere Ionen usw., ab, so kann man die Brauchbarkeit der oben angegebenen Farbreaktionen zur Eisenbestimmung in erster Näherung nach der Höhe der für die Messung verwendeten Absorptionsbanden beurteilen. Leider sind die Absorptionskurven der verschiedenen Eisenkomplexe bisher nicht sämtlich bekannt, nach den vorhandenen Angaben über die Nachweisempfindlichkeit der verschiedenen Farbreaktionen, d. h. die eben mittels der Reaktion erkennbare kleinste Absolutmenge an Eisen, nimmt diese Empfindlichkeit in der oben angegebenen Reihenfolge zu. Für die praktische Brauchbarkeit spielen allerdings häufig die anderen oben genannten Gesichtspunkte eine wesentliche Rolle.

Sind die zu bestimmenden Konzentrationen kleiner als das für die maximal vorhandene Schichtdicke berechnete  $c_{\min}$  und will man trotzdem die verlangte Genauigkeit erreichen, so muß man eine genauere, d. h. lichtelektrische Methode verwenden. Letztere sind daher besonders für sehr kleine Konzentrationen, bei denen es noch auf größere Genauigkeit ankommt, nicht zu entbehren. Ihre Verwendung ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn nicht durch die mehrfach erwähnten Komplikationen bei der Herstellung der Farblösung oder durch vorher erfolgtes Ausfällen anderer

<sup>1</sup> Zur quantitativen Bestimmung sehr schwacher Färbungen werden von THIEL Vorsatzeinrichtungen von insgesamt 100 cm Länge zu den gebräuchlichen Kolorimetern verwendet. (Hersteller: E. Leitz, Wetzlar.)

Stoffe oder durch mangelnde Haltbarkeit der Farbe usw. diese höhere Genauigkeit wieder illusorisch gemacht wird. Im übrigen gelten natürlich für die Messung alle früher genannten Regeln und Bedingungen, insbesondere sind kolorimetrische Methoden den spektralphotometrischen stets vorzuziehen.

Als Beispiel sei die Bestimmung kleinster Eisenmengen in Reinaluminium mit Hilfe der „Feinkolorimetrie“ genannt<sup>1</sup>. Verwendet wurde das Rhodanverfahren; da die Farbe des Eisenrhodanids nicht sehr beständig ist, wurden Versuchs- und Vergleichslösung im Abstand von 2 Minuten hergestellt und sofort im gleichen Zeitintervall gemessen; zur Stabilisierung der Farbe wurde etwas Kaliumpersulfat zugesetzt. Strenggenommen läßt sich der Eisenrhodankomplex überhaupt nicht für kolorimetrische Messungen verwenden, weil in der Lösung ein Gleichgewicht



vorliegt<sup>2</sup>, bei welchem Anion und undissoziiertes Molekül etwas verschiedene Farbe besitzen sollen. Man dürfte danach nur Lösungen von annähernd der gleichen Konzentration miteinander vergleichen. Praktisch verfährt man so, daß man die zu untersuchende Lösung zwischen einer Reihe von Testlösungen verschiedener Konzentration roh „eingabelt“ und den genauen Vergleich im Kolorimeter mit einer der Nachbarlösungen ähnlicher Konzentration vornimmt, ein Verfahren, das durchaus der S. 101 beschriebenen „Feinkolorimetrie“ entspricht. Da „Reinaluminium“ höchstens 0,01 % Eisen enthält, müssen natürlich alle Reagenzien sowie die zur Auflösung des Aluminiums dienende Salzsäure völlig eisenfrei sein, was eine sehr sorgfältige Reinigung erfordert. Der große Überschuß an  $\text{AlCl}_3$  in der Lösung verlangt außerdem die Prüfung des „Salzeinflusses“ auf die Messung, d. h. es muß geprüft werden, ob man auch der Vergleichslösung  $\text{AlCl}_3$  zusetzen muß.

Zur Messung diente die S. 112 beschriebene Zweizellen-Substitutionsmethode mit Alkalimetallzellen und als Küvette ein Balyrohr veränderlicher Schichtdicke; gemessen wurde bei der blauen *Hg*-Linie 436  $m\mu$ . Da es sich somit um eine wirkliche kolorimetrische Methode handelte, sind die Ergebnisse von der Monochromasie des Meßlichtes unabhängig (vgl. S. 22). Bei einer Schichtdicke von 4 cm und einer Konzentration des Eisens von 50  $\gamma$ /Liter ergab sich eine Extinktion von 0,05, die sich auf etwa 2% genau messen ließ. Auf diese Weise konnte ein Eisengehalt von 0,0001 %

<sup>1</sup> KOFLER, M., u. H. v. HALBAN: *Helv. chim. Acta* **22**, 1395 (1939).

<sup>2</sup> SCHLESINGER, H. J., u. H. B. VAN VALKENBURGH: *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 1212 (1931).

im Aluminium noch auf etwa 5% genau bestimmt werden. Wie besondere Versuche zeigen, kann bei Lösungen, die nicht mehr als 10 g Aluminium pro Liter enthalten, der Salzfehler innerhalb der erreichten Genauigkeit vernachlässigt werden.

### 10. Beispiel: Lichtelektrische Titrationsen.

Außerordentlich genaue Konzentrationsbestimmungen lassen sich mit Hilfe lichtelektrischer Titrationsen ausführen. Auch dieses Verfahren beruht auf einem *kolorimetrischen* Vergleich zweier Lösungen gleicher Extinktion, Schichtdicke *und* Konzentration des absorbierenden Stoffes, so daß es ein Minimum an Voraussetzungen enthält und dementsprechend ein Maximum an Sicherheit und Genauigkeit des Meßresultates gewährleistet. Es sei im folgenden an einem speziellen Beispiel erläutert. Es soll die Konzentration einer ca. 0,01 normalen NaOH auf 0,01% genau ermittelt werden. Es wird mit einer gleich starken Benzoesäurelösung titriert, deren Konzentration durch Einwaage mit entsprechender Genauigkeit bekannt ist<sup>1</sup>. Als Vergleichslösung dient eine 0,01 normale Na-Benzoesäurelösung in reinem Wasser. Alle drei Lösungen werden mit der gleichen Menge eines geeigneten Indikators versetzt. Dadurch fallen alle durch „Salzeffekte“, Hydrolyse oder ähnliche Störungsquellen bedingten Fehler automatisch heraus. Man bringt eine abgewogene Menge der Säure in einem mit Rührer versehenen rechteckigen Glaskrug in den Lichtweg einer Zweizellen-Substitutionsanordnung (vgl. S. 94) und läßt unter Rühren aus einer Wägebürette die Lauge so lange zutropfen, bis die Lösung die gleiche Extinktion zeigt, wie die Vergleichslösung von Na-Benzoesäure bei gleicher Schichtdicke und gleicher Indikatorkonzentration. Auf diese Weise sind auch keine Korrekturen infolge Volumenänderungen notwendig.

Die Genauigkeit dieses Titrationsverfahrens läßt sich leicht aus der Extinktionsänderung berechnen, die in der Nähe des Äquivalenzpunktes durch eine Zugabe von 0,01% der Lauge hervorgerufen wird. Die Konzentration des (einwertigen und einfarbigen) Indikators betrage  $10^{-4}$  Mol/l. Aus Gleichung (59) ergibt sich, daß einer Änderung von  $c_H$  um  $10^{-6}$  (entsprechend 0,01% der zu titrierenden Säure) auch eine Änderung des Verhältnisses  $c_H/c_{HJ}$  um  $10^{-6}$  entsprechen muß<sup>2</sup>. Nimmt man an, daß der Indikator

<sup>1</sup> Derartig hohe Anforderungen wurden z. B. bei Untersuchungen über die Stärke der starken Mineralsäuren gestellt [vgl. H. v. HALBAN u. M. SEILER: Z. physik. Chem., Abt. A 181, 70 (1937)].

<sup>2</sup> Der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten ist in den beiden Vergleichslösungen gleich groß, so daß er nicht berücksichtigt werden muß.

beim Äquivalenzpunkt zu 50% umgeschlagen ist, so läßt sich mit Hilfe der Gleichung (59) leicht berechnen, daß sich bei einer Indikatorkonzentration von  $10^{-4}$  der Dissoziationsgrad des Indikators und damit die Extinktion um etwa 0,5% ändert<sup>1</sup>. Eine solche Extinktionsänderung ließe sich fast noch mit einer visuellen Methode bemerken, bei lichtelektrischen Messungen übersteigt sie die Empfindlichkeit der Methode natürlich um ein Vielfaches, so daß man prinzipiell unter den angegebenen Bedingungen sogar leicht auf 0,0001% genau titrieren könnte. Die Genauigkeit ließe sich weiterhin durch Erniedrigung der Indikatorkonzentration bzw. Vergrößerung der Schichtdicke weiterhin erhöhen, so daß sie fast beliebig groß gemacht werden könnte. Praktisch wird sie natürlich bereits durch Wägefehler, Temperaturschwankungen und schließlich auch dadurch begrenzt, daß man keine beliebig kleinen Mengen der Titrierflüssigkeit zutropfen kann. Bruchteile des letzten Tropfens, der Extinktionsgleichheit mit der Vergleichslösung ergibt, lassen sich dadurch ermitteln, daß man zwischen den Galvanometer- bzw. Elektrometerausschlägen vor und nach Zugabe des Tropfens auf Null interpoliert.

Man kann dieses Verfahren natürlich nicht nur auf die Titration von Säuren und Basen, sondern ganz allgemein auf die Konzentrationsbestimmung irgendwelcher Stoffe mit Hilfe von Farbreaktionen anwenden, wobei lediglich die Bedingung erfüllt sein muß, daß die Farbintensität nicht zeitabhängig ist. Die im vorigen Beispiel besprochene Bestimmung des Eisens in Aluminium ließe sich also auch so durchführen, daß man eine Lösung von bekanntem (höherem) Eisengehalt, die etwa gleichviel  $\text{AlCl}_3$  enthält wie die zu untersuchende Lösung, mit einer reinen  $\text{AlCl}_3$ -Lösung derselben Konzentration so lange tropfenweise verdünnt, bis ihre Extinktion derjenigen der unbekanntenen Lösung gleich geworden ist. Alle drei Lösungen enthalten wieder gleiche Mengen des komplexbildenden Reagenzes, so daß auch hier sämtliche durch Salzeffekte und ähnliche Störungen bedingten Fehler ebenso wie alle Volumenkorrekturen vollständig herausfallen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Daraus geht hervor, daß auch die Indikatorkonzentration in den drei Lösungen wenigstens auf 0,5% genau die gleiche sein muß. Man wird daher den Indikator im allgemeinen nicht durch Zutropfen einer konzentrierten Lösung, sondern durch entsprechend genaue Einwaage einer verdünnten Lösung zugeben müssen.

<sup>2</sup> Es muß dabei allerdings geprüft werden, ob beim nachträglichen Verdünnen eines in konzentrierterer Lösung gebildeten farbigen Komplexes das BEERSche Gesetz gilt. Dies ist z. B. beim Eisen-o-Phenanthrolin-Komplex nicht der Fall, so daß hier diese Methode nicht anwendbar ist.

## Neuere zusammenfassende Darstellungen aus gleichen und verwandten Gebieten.

1. DANCKWORTT, P. W.: Lumineszenzanalyse, 4. Aufl. Leipzig 1940.
2. DHÉRÉ, CH.: Fluorescence en Biochimie. Paris 1937.
3. HEILMEYER, L.: Spektrophotometrie und Kolorimetrie. Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940.
4. HENRICH, A., u. G. SCHEIBE: Emissionsspektralanalyse. Physik. Methoden der analyt. Chemie, 3. Teil. Leipzig 1939.
5. KORTÜM, G.: Lichtelektrische Spektrophotometrie. Z. angew. Chemie **50**, 193 (1937).
6. KORTÜM, G., u. M. SEILER: Bestimmung von Absorptionsspektren, Ramanspektren u. Fluoreszenz. Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940.
7. KREBS, W. — Zeiss: Klinische Kolorimetrie mit dem Pulfrich-Photometer. Jena 1936.
8. LANGE, B.: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 2. Aufl. Berlin 1940.
9. LANGE, B.: Kolorimetrische Analyse. Berlin 1941.
10. LÖWE, F.: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, 3. Aufl. Dresden und Leipzig 1939.
11. MOHLER, H.: Lösungsspektren. Jena 1937.
12. MÜLLER, F.: Die photoelektrischen Methoden der Analyse. Physik. Methoden der analyt. Chemie, 3. Teil. Leipzig 1939.
13. MÜLLER, R. H.: Amerikanische Apparate, Instrumente und Hilfsgeräte für das chemische Laboratorium. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 571—630 (1940).
14. RICHTER, M.: Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart. Dresden u. Leipzig 1940.
15. SCHEIBE, G., u. W. FRÖMEL: Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten. Hand- u. Jahrb. chem. Physik **9**, IV (1936).
16. SNELL, F. D., u. SNELL, C. T.: Colorimetric Methods of Analysis. London 1936.
17. THIEL, A.: Absolutkolorimetrie. Berlin 1939.
18. TWYMAN, F., u. C. B. ALLSOPP: Absorption Spektrophotometry with Hilger-Instruments. London 1934.
19. URBACH, C.: Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie. Wien 1932.
20. URBACH, C.: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien 1937.
21. WEIGERT, F.: Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.
22. WINKLER, J. — Zeiss: Literatursammlung photometrischer und kolorimetrischer Untersuchungen. Zeiss-Druckschriften Mess 431.

## Sachverzeichnis.

- Ablesefehler von Zeigerinstrumenten 87.  
Absolute Messungen 2, 36, 55, 102, 124, 130, 136.  
Absolute Trübungsstandards 67.  
Absolutkolorimetrie 27, 50  
Absolutwerte von Extinktionskoeffizienten 169.  
Absorptionskurven, Einfluß der Steilheit auf die Reproduzierbarkeit der Messung 135.  
Absorptionsspektren fester Stoffe 133.  
—, graphische Darstellung 168.  
— von Gemischen 182ff.  
Absorptionsspektrographie, verschiedene Meßverfahren 137ff.  
Abweichungen vom Beerschen Gesetz 6ff.  
Adsorption, Fehlermöglichkeiten 16.  
Aktivitätskoeffizienten 192.  
Alkalimetallzellen, Eigenschaften 69ff., 115.  
Allgemeine Fehlerquellen 14ff.  
Alterung von Glühlampen, Einfluß auf die Extinktionsmessung 99.  
Analytische Probleme 3, 179.  
Anwendungsbeispiele 181ff.  
Auflösungsvermögen von Spektrographen 144.  
Aufnahmetechnik der Absorptionsspektrographie 144ff., 164ff.  
Auschlussmethoden, lichtelektrische 89.  
Auswahl der Methoden 177ff.  
  
Balyrohre 140, 152.  
Beersches Gesetz, Ableitung 5.  
— —, Grenzgesetz für verdünnte Lösungen 5ff.  
— —, Prüfung bei konstantem Produkt  $c \cdot d$  11, 116, 119.  
— —, Ungültigkeit bei Verwendung polychromatischen Lichtes 10ff.  
Belichtungszeiten bei photographischen Aufnahmen 167.  
Blendenphotometer 41.  
Brückenschaltungen für Zweizellenanordnungen 92.  
Bürkersches Kompensationskolorimeter 28.  
Bunsen-Roscoesches Gesetz 137.  
  
Charakteristik gasgefüllter Zellen 121.  
Chromophore als Mittel zur Konstitutionsaufklärung 3.  
  
Differentialzellen 129, 161.  
Dispersion von Prismenspektrographen 145, 159.  
Dissoziationsgleichgewicht, Einfluß auf die Extinktion 7, 167.  
Dissoziationskonstanten, Bestimmung aus der Absorption 7, 193.  
Doppelspektren-Methode 137ff., 160, 166.  
Duboscq-Kolorimeter 24.  
Durchlässigkeit, Definition 4.  
  
Eichkurven, fluorometrische 55.  
—, kolorimetrische 22.  
—, spektralphotometrische 32 ff., 97.  
Einzellen-Flimmermethoden 119.  
Einzellenmethoden 89ff., 104.  
Eisenwasserstoffwiderstände 147, 149.  
Elektrometer 116.  
Elektrometerröhren 122.  
Empfindlichkeitsgrenzen von Zweizellenanordnungen mit Alkalimetallzellen 121.  
Empfindlichkeit verschiedener Methoden 12.  
—, spektrale, des Auges 19.  
Empfindlichkeitsverteilung, spektrale, photographischer Platten 156.  
— —, verschiedener Photozellen 77.  
Energieverteilung, spektrale, verschiedener Lichtquellen 58.  
Entwickler, photographische 156.

- Ermüdungserscheinungen bei Photozellen 76.  
 Extinktion, Definition 5.  
 Extinktionsbereich bei visuellen Messungen 19.  
 Extinktionskoeffizient, absoluter 137.  
 —, Absolutwerte 169.  
 —, maximale und minimale Grenzen 164.  
 —, mittlerer 11, 102.  
 —, molarer dekadischer 5.  
 Extinktionsmodul 4.
- Farbfilter, Bedeutung bei kolorimetrischen Messungen 23.  
 — zur Ausblendung von Spektrallinien 105.  
 Farbglasstandards 26.  
 Farbtemperatur von Glühlampen 58.  
 Fehler des Mittelwertes 14.  
 —, durchschnittlicher 13.  
 —, mittlerer 13.  
 —, relativer, bei Benutzung von Zeigerinstrumenten 87.  
 — —, bei Bestimmung der Schwärzungsgleichheit 135.  
 — —, bei Bestimmung von Dissoziationskonstanten 194.  
 — —, bei objektiven Messungen 82ff.  
 — —, bei photographischen Messungen 136.  
 — —, bei visuellen Messungen 20.  
 —, wahrscheinlicher 14.  
 Fehlerquellen, allgemeine 14ff.  
 — bei nephelometrischen Messungen 62.  
 — der visuellen Spektralphotometrie 44.  
 Feinkolorimetrie 101, 118, 180, 195.  
 Flimmermethoden 119.  
 Fluoreszenzauslöschung durch Fremdstoffe 55, 196.  
 — durch Konzentrationszunahme 54, 174.  
 — durch Sauerstoff 16.  
 Fluoreszenzphotometer 57, 126.  
 Fluoreszenzspektren, relative molare 174.  
 Fluoreszenzspektroskopie, photographische 170ff.  
 —, visuelle 58.  
 Fluorometrie, visuelle 52ff.
- Frequenzabhängigkeit von Photozellen 73.  
 Funken, kondensierte 148.
- Galvanometer für Photoströme 106.  
 Galvanometerverstärker 126.  
 Gasentladungslampen 104.  
 Geltungsbereich des Beerschen Gesetzes 6ff.  
 Genauigkeit, Definition 13.  
 —, maximale, lichtelektrischer Methoden 118.  
 —, maximale, photographischer Methoden 144.  
 —, maximale, visueller Methoden 20.  
 Gitterspektrographen 144.  
 Gleichgewichtsbestimmung, optische 7, 186, 190, 194.  
 Gleichstromverstärkung 122, 132.  
 Gradation photographischer Platten, Abhängigkeit von der Wellenlänge 156, 171.  
 — — —, Abhängigkeit von den Entwicklungsbedingungen 155.  
 — — —, Definition 133.  
 — — — verschiedener Emulsionsart 154.  
 Graphische Darstellung von Spektren 168ff.  
 Graukeile zur meßbaren Lichtschwächung 38.  
 Graulösungen 27, 29, 50.
- Halbwertsbreite von Farbfiltern 42.  
 Hartley-Baly-Methode der Absorptionsspektrographie 132.  
 Helligkeitsschwankungen, Einfluß auf die Extinktionsmessung 90.  
 Hochohmwiderstände 91, 122.
- Indikatoren 191ff.  
 Intensität von Absorptionsbanden, Einfluß auf die Genauigkeit analytischer Bestimmungen 200.  
 — — —, maximale und minimale 164.  
 Intermitzenzeffekt 140.
- Justierung des Strahlengangs bei der Absorptionsspektrographie 150.
- Keilkolorimeter nach Autenrieth-Königsberger 25, 31.  
 König-Martens-Spektralphotometer 45.

- Kolorimeter, einstufige 24ff.  
 —, dreistufige 31.  
 —, zweistufige 29.  
 Kolorimetrie, Definition 2, 17, 24.  
 —, Grundgesetz 21.  
 —, objektive 95ff.  
 —, relativer Fehler 84.  
 —, subjektive 20ff.  
 —, Unabhängigkeit von der Spektralreinheit des Lichts 22.  
 Komparator 159.  
 Kompensationsmethoden, lichtelektrische 90ff.  
 Kompensations und Mischfarben-Kolorimeter 27ff.  
 Konstitutionsprobleme 2, 178.  
 Kontrastempfindlichkeit des Auges 18.  
 Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz 54, 174, 198.  
 Konzentrationsbestimmungen mittels Fluoreszenz 55ff.  
 — mittels Trübungsmessungen 60ff.  
 Küvetten 151ff., 165.  
  
 Lambert-Beersches Gesetz 4.  
 Leifo-Nephelometer 66.  
 Leifo-Photometer 49.  
 Leuchtdichte, Definition 18.  
 Lichtelektrische Methoden 68ff.  
 Lichtfilter 105.  
 Lichtmarkengalvanometer 106.  
 Lichtquellen 146ff.  
 Lichtschwächungen, meßbare 37ff.  
 —, Vergleich bzgl. erreichbarer Genauigkeit 86.  
 Lichtstärke von Spektrographen 144.  
 Lösungsmittelreinigung 15.  
  
 Meßblenden 38.  
 Meßinstrumente für Photoströme 106.  
 Mischfarbenkolorimeter für  $p_H$ -Bestimmungen 30.  
 Molekülverbindungen 7, 188.  
 Multiflexgalvanometer 106.  
  
 Nephelometergleichung für Konzentrationsbestimmungen 62.  
 Nephelometer nach Kleinmann 63.  
 Nephelometrie, lichtelektrische 129.  
 —, visuelle 59ff.  
 Nernststift 147.  
  
 Oberflächenempfindlichkeit von Photozellen 72.  
 Objektive Kolorimetrie 95.  
 Objektive Methoden zur Auffindung von Stellen gleicher Schwärzung 160.  
 Objektive Spektralphotometrie 97ff.  
 Öffnungsverhältnis von Gitterspektrographen 146.  
  
 $p_H$ -Messungen, kolorimetrische 30, 192.  
 Photoeffekt, normaler und selektiver 78.  
 Photoelemente, Eigenschaften 69ff.  
 Photographische Platten, Gradation, Körnigkeit, Gesamtempfindlichkeit 154.  
 — —, photometrische Eigenschaften 134.  
 — —, spektale Empfindlichkeit 157.  
 Photozellen, Eigenschaften 69ff.  
 —, hochisolierte 122.  
 — mit Alkalimetallkathoden 69ff., 115.  
 —, mit Sekundäremission 120.  
 — mit zusammengesetzten oder durchsichtigen Kathoden 79.  
 Plattenausmessung 159ff.  
 Plattenmeßapparat, lichtelektrischer 161.  
 Polaphot 47.  
 Polarisationsphotometer 45ff.  
 Polarisationsprismen als Lichtschwächungseinrichtung 38, 112.  
 Polychromatisches Licht, Einfluß auf die Absolutwerte der Extinktionskoeffizienten 102.  
 — —, Einfluß auf die Eichkurven bei spektralphotometrischen Messungen 32, 99.  
 — —, Einfluß auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes 10ff.  
 Poolische Methode der Absorptionsspektrographie 141, 166.  
 Prismenspektrographen 145.  
 Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom 70.  
 Pulfrich-Photometer 41.  
 — mit monochromatischer Beleuchtung 43.

- Ramanlampe zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren** 176.  
**Raster** 138, 172.  
**Rayleighsche Streuformel** 60.  
**Registrierende Spektralphotometer, lichtelektrische** 125.  
 — —, visuelle 50.  
**Relative Messungen** 3, 55.  
**Relativer Fehler, Definition** 13.  
 — — bei kolorimetrischen Messungen 84.  
 — —, bei objektiven Messungen 82.  
 — —, bei spektrographischen Messungen 135.  
 — — bei visuellen Messungen 20.  
**Reproduzierbarkeit, Definition** 13.  
 — lichtelektrischer Messungen 81ff.  
 — spektrographischer Messungen 133ff.  
 — visueller Messungen 18.  
  
**Salzfehler** 9, 167, 192.  
**Scheibe-Anordnung für Absorptionsspektrographie** 139, 151.  
**Scheibescher Küvettensatz** 165.  
**Schichtdickenabstufung bei der Absorptionsspektrographie** 164.  
**Schichtdicken, Einfluß auf die Genauigkeit analytischer Bestimmungen** 200.  
**Schumannplatten** 158.  
**Schwankungen, natürliche, des Photostroms** 121.  
**Schwärzungskurve photographischer Platten** 133.  
 — — —, Bestimmung bei der Fluoreszenzspektroskopie 171.  
**Schwarzschildexponent** 138, 172.  
**Sektor nach Pool** 141.  
**Sektor, rotierender** 37, 114.  
**Selektiver Photoeffekt** 78, 80.  
**S-Filter des Pulfrich-Photometers** 42.  
**Solvolyse, Einfluß auf das Spektrum gelöster Stoffe** 167.  
**Spannungsschwankungen, Einfluß auf spektralphotometrische Messungen** 33, 99.  
**Spannungsstabilisatoren** 104, 106.  
**Spekter-Photometer** 139.  
**Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von photographischen Platten** 156.  
 — — von Photozellen 77.  
  
**Spektralphotometer, gebräuchliche lichtelektrische** 104ff.  
 —, gebräuchliche visuelle 41ff.  
 —, registrierende lichtelektrische 125.  
 —, thermoelektrische für das Ultrarot 131.  
 —, thermoelektrische für Schwärzungsmessungen 161.  
**Spektralphotometrie, Definition** 2, 17, 32.  
 —, objektive 97ff., 133.  
 —, prinzipielle Unterlegenheit gegenüber der Kolorimetrie bei relativen Messungen 35, 57, 64, 97.  
 —, subjektive 32ff.  
 —, subjektive, Eignung für absolute Messungen 36.  
**Spektralplatten** 156.  
**Spektrenatlas** 160.  
**Spektren, graphische Darstellung** 168ff.  
**Spektrodensograph** 50,  
**Spektrographen** 144ff.  
**Spektrographische Methoden** 133ff.  
 — —, Eignung für absolute Messungen 137.  
**Standardspektrum für vergleichbare Fluoreszenzspektren** 173.  
**Stellengleicher Schwärzung** 133, 160.  
**Stiles-Crawford-Effekt** 40.  
**Strom-Spannungs-Charakteristik gasgefüllter Alkalimetallzellen** 121.  
**Stufensektor** 171.  
**Substitutionsmethoden** 93ff., 107ff.  
  
**Talbotsches Gesetz** 74, 113, 140.  
**Temperaturabhängigkeit der Absorption** 14, 109.  
 — der Emission von Glühlampen 58.  
 — des Photostroms 74.  
**Temperatur des Glühfadens von Lampen, Einfluß auf Eichkurven** 33, 99.  
**Thermoelektrische Spektralphotometer für das Ultrarot** 131.  
 — — für Schwärzungsmessungen 161.  
**Thermoelemente, Verwendungsbereich im Ultrarot** 69, 130.  
**Titrationen, lichtelektrische** 202.

- Trägheitserscheinungen bei Photozellen 73.  
 Trägheit von Zweizellenanordnungen 121.  
 Trübungsmesseransatz zum Pulfrichphotometer 65.  
 Trübungsmessungen, lichtelektrische 129.  
 —, visuelle 59ff.  
 Trübungsstandard nach Kleinmann 64.  
 — nach Sauer für Absolutmessungen 67.  
 Tyndallmeter nach Mecklenburg und Valentiner 66.  
 Tyndallstreuung 60.  
 Typische Farbkurven 52.
- Übersichtsaufnahmen unbekannter Spektren 165.  
 Ultrarotempfindliche Platten 158.  
 Ultrarotmessungen, lichtelektrische 132.  
 —, photographische 167.  
 —, thermoelektrische 130.
- Ultraviolettlichtquellen 148.  
 Ultraviolettplatten 157.  
 Unterwasserfunke 148.
- Vektoreinfluß polarisierten Lichtes bei Photozellen 80.  
 Verstärkung von Photoströmen 120ff.  
 Verunreinigungen, Einfluß auf die Absorptionsmessung 15.  
 Visuelle Methoden 18ff.
- Wasserstofflampe 140, 143, 148ff.  
 Weber-Fechnersches Gesetz 18.  
 Wechselstromverstärkung von Photoströmen 124.  
 Wellenzahl, Definition 169.  
 —, Genauigkeit der Bestimmung in Abhängigkeit von der Steilheit der Absorptionskurve 136.  
 Wolframpunktlichtlampe 109, 147.
- Zweizellenmethoden 92ff., 106.