

zur Klärung biochemischer und petrogenetischer Probleme von großer Bedeutung sein dürfte<sup>21)</sup>. Neben den Kalkspaten, welche ihre Rotfluoreszenz dem Mangan verdanken, konnten in letzter Zeit auch Calcite gefunden werden, welche gleichfalls rot fluoreszieren, jedoch einen ganz anderen Farbton zeigen als die manganhaltigen. Ihre Fluoreszenz ist auf einen Gehalt an Porphyrin zurückzuführen, das durch die Tätigkeit von Purpurschwefelbakterien, wie sie in H<sub>2</sub>S-haltigen Thermalwässern vorkommen, entstanden sein dürfte<sup>22)</sup>.

In diesen Bericht ist natürlich nicht alles aufgenommen, was in dem Gebiet der Fluoreszenzanalyse an neueren Arbeiten erschienen ist. So wurde grundsätzlich vermieden, Arbeiten auf dem Gebiet der Intravitalmikroskopie aufzunehmen, die namentlich von A. Hirt in hervorragender Weise ausgebildet

<sup>21)</sup> H. Haberlandt u. A. Köhler, Naturwiss. 27, 275 [1939].

<sup>22)</sup> H. Haberlandt, ebenda 27, 613 [1939].

und zu glänzenden Erfolgen geführt wurde, weil auf diesem Gebiete keine persönlichen Erfahrungen vorliegen. Dieser kurze Bericht dürfte aber gezeigt haben, wie vielseitig die Anwendungsmöglichkeiten der Fluoreszenzanalyse und namentlich Fluoreszenzmikroskopie sind und wieviel Arbeit noch auf jedem der Einzelgebiete zu leisten ist.

#### Schrifttum.

Sammelwerke mit Literaturangaben.

- (1) P. W. Danckwört: Die Fluoreszenzanalyse im filterierten ultravioletten Licht, 3. Aufl., Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H., 1934. — (2) Ch. Dhéré: Die Fluoreszenz in der Biologie, Monographie biolog. Probleme; Paris, Les Treises Univ. d. France 1937. — (3) M. Hattinger: Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Wien, Julius Springer, 1937. — (4) M. Hattinger: Fluoreszenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie, Leipzig: Akadem. Verlagsges. m. b. H., 1938. — (5) E. Haschek u. M. Hattinger: Farbmessungen, Theoretische Grundlagen und Anwendungen, Wien, Julius Springer, 1935. — (6) M. Hattinger: Fluoreszenzanalyse im Ergänzungsband der Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, herausg. von J. D'Ans, Berlin, Julius Springer, 1939. — (7) M. Hattinger, Fluoreszenzmikroskopie im Handbuch der Virusforschung von R. Doerr u. G. Hallauer, Wien, Julius Springer, 1938.

Eingeg. 15. Januar 1940. [A. 20.]

## Colorimetrie und Spektralphotometrie als analytische Methoden

Von Doz. Dr. G. KORTÜM und Dipl.-Chem. J. GRAMBOW

Phys.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Tübingen

### Grundsätzliches zur Unterscheidung der Meßverfahren.

Die Anwendung optischer Methoden in der modernen analytischen Chemie erfreut sich stetig steigender Beliebtheit, besonders seit man Apparate entwickelt hat, die bei relativ leichter Handhabung schnelle und sichere Konzentrationsbestimmungen ermöglichen. Man unterscheidet zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren:

1. Colorimeter können unter Verwendung von Testlösungen ausschließlich zu Konzentrationsbestimmungen benutzt werden.
2. Spektralphotometer, bei denen an Stelle der „Vergleichslösung“ eine meßbar veränderliche Lichtschwächungseinrichtung verwendet wird, können deshalb auch zur Extinktionsmessung dienen.

Der Vorteil spektralphotometrischer Methoden 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. Außerdem läßt sich bei der spektralphotometrischen Messung der störende Einfluß einer u. U. vorhandenen und von Fall zu Fall wechselnden Eigenfärbung der Lösung (z. B. Harnmessungen) leicht ausschalten, was bei colorimetrischen Methoden nicht möglich ist. Diese Vorteile sind unbedingt anzuerkennen.

Dagegen wurde in einem kürzlich erschienenen Bericht<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß die weitverbreitete Ansicht, spektralphotometrische Verfahren ermöglichten auch eine wesentlich größere Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung, keineswegs zutrifft. Spektralphotometrische Verfahren besitzen vielmehr gegenüber den colorimetrischen den grundsätzlichen Nachteil, daß das Ergebnis der Messung von der Monochromasie des verwendeten Lichtes abhängt, während colorimetrische Verfahren von der Spektralreinheit des Lichtes völlig unabhängig sind. Dieser Unterschied der beiden Methoden ist auch allein für ihre Unterscheidung und für die Beurteilung der mit ihnen erreichbaren Ergebnisse maßgebend.

Für die Praxis bedeutet dies, daß die mit dem Spektralphotometer aufgestellte „Eichkurve“, die die Grundlage der Konzentrationsbestimmungen bildet, nur dann für richtige Messungen Gewähr bietet, wenn sich die Zusammensetzung des Lichtes inzwischen nicht geändert hat. Daß diese Bedingung nicht nur für lichtelektrische Präzisionsmessungen eine Rolle spielt<sup>2)</sup>, sondern auch für die üblichen spektralphotometrischen Bestimmungen der analytischen Praxis, soll an Hand einiger Beispiele gezeigt werden:

Es wurden Messungen mit folgenden Apparaten ausgeführt:

1. mit einem zweistufigen Eintauchcolorimeter<sup>3)</sup>,
2. mit dem Stufenphotometer von Zeiss, und

<sup>1)</sup> G. Kortüm u. M. Seiler, diese Ztschr. 52, 687 [1939].

<sup>2)</sup> Vgl. G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem. Abt. A 170, 212 [1934].

<sup>3)</sup> Das Instrument wurde uns in entgegenkommender Weise von der Firma Leitz, Wetzlar, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

3. mit dem lichtelektrischen „Colorimeter“ von Dr. B. Lange, das nach der oben gegebenen Definition eigentlich ebenfalls ein Spektralphotometer darstellt.

Dabei wurde zur Prüfung des Einflusses wechselnder Zusammensetzung des Lichtes auf die Eichkurven die Spannung an der Lichtquelle variiert, u. zw. wurde jede untersuchte Lösung bei drei verschiedenen Lampenspannungen gemessen, wie sie auch im praktischen Betrieb vorkommen können. Die einzelnen Spannungsstufen wurden unter steter Kontrolle mit einem empfindlichen Voltmeter während der Messungen in engen Grenzen konstant gehalten. Die zu untersuchenden Lösungen wählten wir so aus, daß jeweils in einem Fall Absorptionsmaximum und Filterschwerpunkt annähernd zusammenfielen, während im andern Fall der Filterschwerpunkt auf den ansteigenden Ast der Absorptionsbande der Substanz fiel. Auf diese Weise erhält man Meßergebnisse unter optimalen und unter weniger günstigen Bedingungen, was beides für die Praxis wichtig ist.

Sämtliche Einzelmessungen wurden mehrmals wiederholt und aus den Ablesungen das Mittel genommen. Der mittlere Einstellfehler betrug zwischen 0,5 und 5,0 % der Extinktion, je nach dem verwendeten Apparat und Filter. Die Temperatur der Lösungen wurde auf  $\pm 1^\circ$  konstant gehalten. Als Beispiel sei eine Beobachtungsreihe aus Messungen mit dem Stufenphotometer angegeben für Benzopurpurin in der Konzentration von  $c = 1,95 \cdot 10^{-5}$  Mol/l bei einer Lampenspannung von 7 V und mit Filter S 50.

Tabelle 1.

Ablesung an der Trommel	Extinktion E	Abweichung vom Mittel $\Delta E \cdot 10^3$	Fehler in % der mittl. Extinktion $\Delta E \%$
20,8	0,682	-6	-0,9
20,3	0,693	+5	+0,7
20,8	0,682	-6	-0,9
21,0	0,678	-10	-1,4
20,2	0,695	+7	+1,0
20,6	0,686	-2	-0,3
20,2	0,695	+7	+1,0
20,9	0,680	-8	-1,2
20,1	0,697	+9	+1,3
20,5	0,688	$\pm 0$	$\pm 0$
Mittel: 20,54	0,688	Die mittleren Abweichungen der Einzelmessungen von der mittleren Extinktion absolut und in % der Extinktion ergeben sich aus der Formel für den mittleren Fehler der Einzelmessung.	
		$m. F. d. E = \sqrt{\frac{\Delta^2}{n-1}}$	
		$\pm 0,007 \quad   \quad \pm 1,0$	

In der Benzopurpurinkurve ist an entsprechender Stelle das Mittel aus dem hier angeführten mittleren Extinktionswert und demjenigen aufgetragen, der sich aus einer zweiten Meßreihe nach Vertauschen der Untersuchungscuvetten ergibt.

### Messungen mit dem Stufenphotometer von Zeiss.

Abb. 1 zeigt die Eichkurven für Kaliumchromatlösungen in  $n_{1000}^{NaOH}$  im Konzentrationsbereich von 0,4 bis  $4,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, u. zw. für die drei Spannungen an der Niedervoltlampe: 8,5 V, 7,0 V und 5,5 V. Die Schichtdicke betrug 1 cm, das verwendete Filter war S 43. Der Filterschwerpunkt liegt auf dem ansteigenden Ast der Absorptionsbande, die ihr Maximum bei etwa

<sup>4)</sup> Zur Vermeidung der Entstehung von Bichromat.

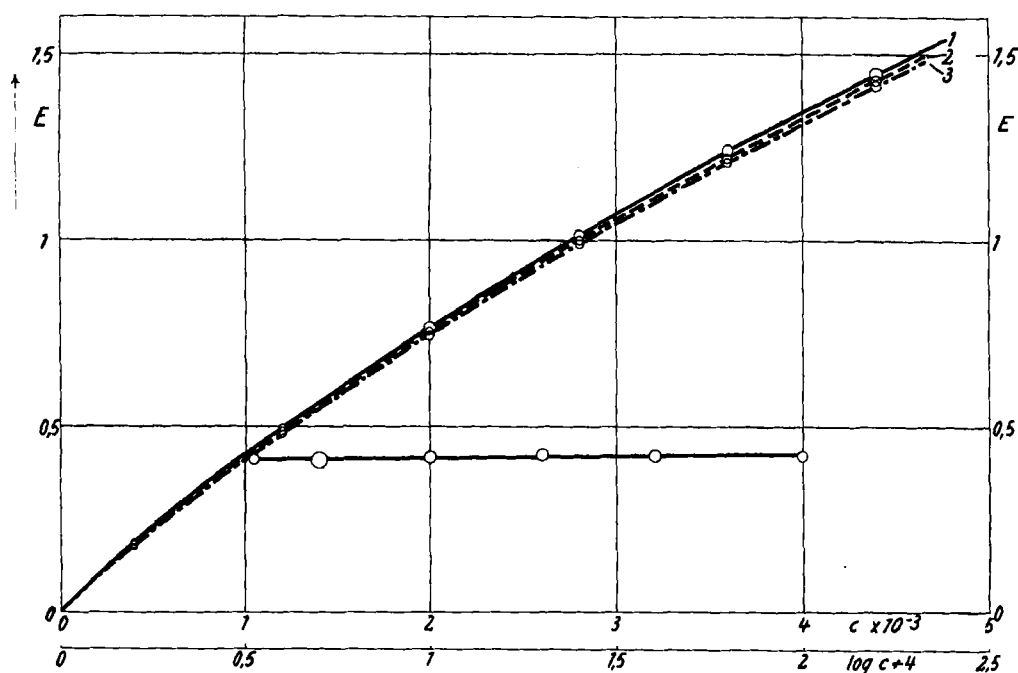


Abb. 1. Eichkurven für Kaliumchromat mit dem Stufenphotometer ( $c = 0,4$  bis  $4,4 \cdot 10^{-3}$  Mol/l in  $1 \cdot 10^{-3}$  n-NaOH) bei verschiedenen Lampenspannungen (Filter S 43): 1. 8,4 V, 2. 7,0 V, 3. 5,5 V, 4. Gültigkeit des Beerschen Gesetzes im  $c$ -Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l.

360 m $\mu$  hat. Die Kurven zeigen die gemessene Extinktion in Abhängigkeit von  $c$ . Die Größe der eingezeichneten Meßpunkte ist ein Maß für den mittleren Fehler der Messungen.

Obwohl das Beersche Gesetz in diesem Konzentrationsbereich streng gültig ist<sup>5)</sup>, erhält man keine Geraden, sondern stark gekrümmte Kurven, was durch die mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingt ist<sup>6)</sup>. Diese Erscheinung würde an sich die Methode nicht beeinträchtigen, da sie ja in der Eichkurve festgelegt ist, wenn sie nicht, wie die drei verschiedenen Kurven zeigen, von äußeren Bedingungen wie

<sup>5)</sup> Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B **33**, 243 [1936], siehe auch die untere Kurve in Abb. 1.

<sup>6)</sup> Daraus ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, stets eine „Eichkurve“ aufzustellen, auch wenn das Beersche Gesetz gültig ist.

in diesem Fall von der Lampenspannung abhängen würde. Die Änderung der spektralen Energieverteilung der Lampe mit der Belastung bedeutet auch eine Änderung in der Zusammensetzung des vom Filter durchgelassenen Lichtes und damit eine Verschiebung der Eichkurve. Man kann aus den Kurven leicht ablesen, wie groß der Fehler der Konzentrationsbestimmung ist, wenn Eichung und Bestimmung bei derartig verschiedenen Spannungen durchgeführt werden. Er beträgt bei einem Sprung von 7 zu 8,5 V in diesem Fall etwa 2% und liegt damit bereits außerhalb der Fehlergrenze der Methode. Solche Spannungsunterschiede entsprechen Netzschwankungen von  $\pm 10\%$ , liegen also durchaus im Bereich der üblichen Toleranz des Netzes.

Vor allem aber zeigen diese Messungen, daß es durchaus unzulässig ist, die Gesamthelligkeit des Gesichtsfeldes beliebig durch Spannungsänderungen an der Lampe zu regeln, wie es gelegentlich empfohlen wird.

Die mangelnde Monochromasie des Lichtes macht sich in diesem

Fall bereits durch eine verschiedene Färbung der beiden Gesichtshälften bemerkbar. Die allgemein bekannte Tatsache, daß die Einstellgenauigkeit in einem solchen Falle wesentlich unter der durch das Weber-Fechnersche Gesetz gegebenen von etwa 1% liegt, fanden auch wir bestätigt. Dieser Fehler läßt sich hier nicht vermeiden; denn da das Maximum der Chromatkurve bereits im UV liegt, kann man kein Filter benutzen, dessen Schwerpunkt mit dem Absorptionsmaximum zusammenfällt, und man ist stets gezwungen, im ansteigenden Ast der Kurve zu messen. Diese Fehlerquelle fällt natürlich bei Benutzung eines Colorimeters fort.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, sobald Filterschwerpunkt und Bandenmaximum sich annähernd

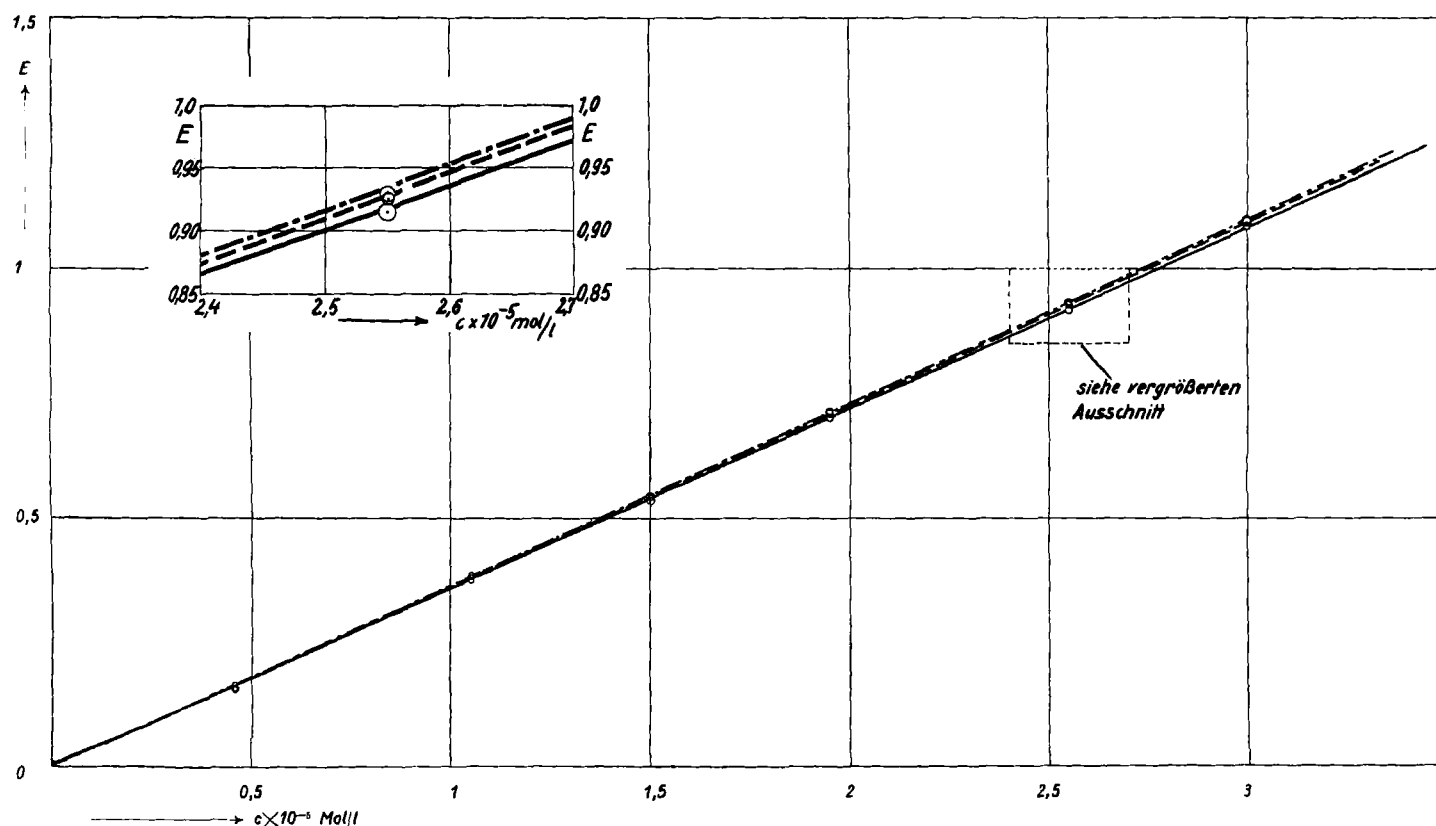


Abb. 2. Eichkurven für Benzopurpurin mit dem Stufenphotometer ( $c = 0,5$  bis  $3,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l in  $n_{200}$  NaOH) bei verschiedenen Lampenspannungen (Filter S 50) von 5,5, 7,0 und 8,5 V.

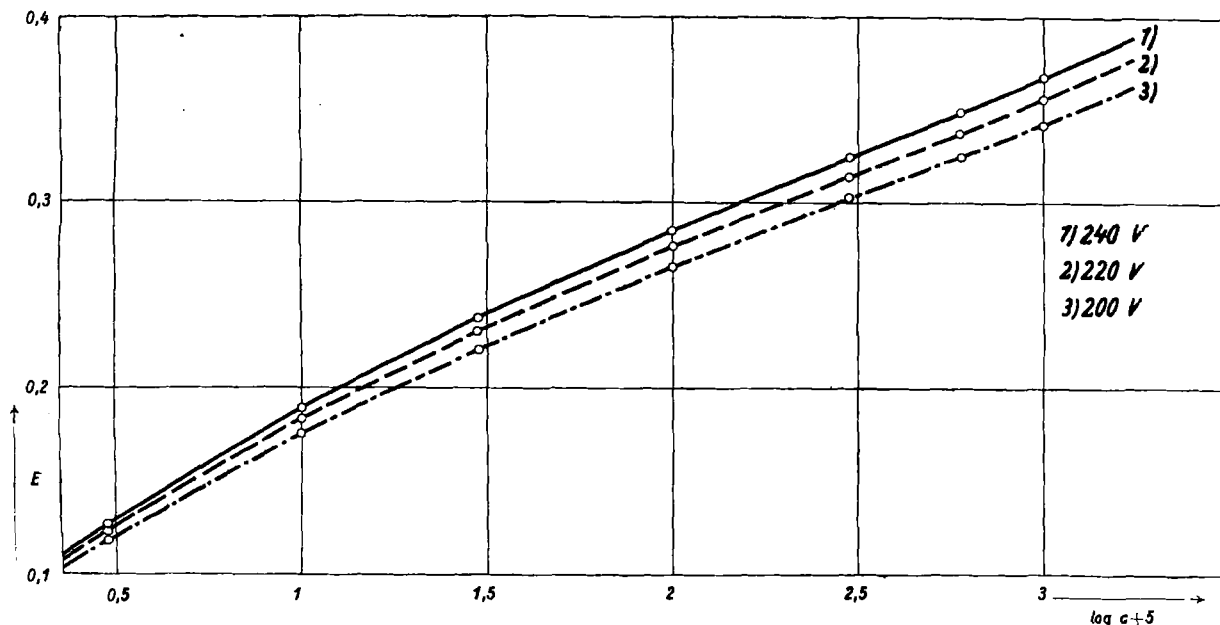


Abb. 3. Eichkurven für Naphtholgelb mit dem elektrischen „Colorimeter“ nach Lange ( $c = 3 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l in  $n_{200}$  NaOH) bei verschiedenen Lampenspannungen mit „Blaufilter“.

decken. Einen solchen Fall haben wir in Abb. 2 vor uns. Es ist die Eichkurve für Benzopurpurin in  $n_{200}$  NaOH im Bereich von  $0,5$  bis  $3,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l<sup>7)</sup>, gemessen bei  $1$  cm Schichtdicke mit Filter S 50, also im Blaugrün. Die Eichkurve wird hier durch eine Gerade dargestellt, und die durch verschiedene Spannung, also anders zusammengesetztes Licht, hervorgerufene Verschiebung ist zwar noch deutlich bemerkbar, aber doch schon so klein, daß sie praktisch in die Fehlergrenze fällt. Diese ist außerdem in Anbetracht des für das Auge besonders günstigen Spektralbereiches im Grün und der Farbgleichheit der Vergleichsfelder kleiner als in Abb. 1. In diesem besonders günstigen Fall spielt also die mangelnde Monochromasie des verwendeten Lichtes praktisch keine Rolle.

#### Messungen mit dem lichtelektrischen Spektralphotometer.

Die Meßergebnisse mit diesem Gerät zeigen in besonders interessantem Maße den Einfluß, den mangelnde Monochromasie des Lichtes ausübt.

Zur Messung wurde die Kompensationsmethode benutzt. Die Spannung der Lampe wurde über einen Schiebewiderstand in drei Stufen geregelt:  $200$ ,  $220$  und  $240$  V, d. h. sie variierte damit in den üblichen Grenzen einer schwankenden Netzspannung. Die Gesamtänderung war also halb so groß wie im Fall des Stufenphotometers.

<sup>7)</sup> Auch in diesem Fall ist das Beersche Gesetz gültig; vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 255 [1936].

Die einzelnen Spannungen wurden auch hier wieder unter dauernder Beobachtung eines empfindlichen Voltmeters konstant gehalten. Die Einstellung des Nullpunktes geschah mit der Lupe, wobei die Meßstrommel immer nur von einer Seite aus eingestellt wurde, um bei dem vorhandenen toten Gang keine Fehler zu machen. Es war auf diese Weise eine Reproduzierbarkeit von  $0,1$  Skalenteilen der Meßstrommel erreichbar. Es sei noch hinzugefügt, daß die Konstanz des Nullpunktes bei der oben angegebenen Variation der Spannungen innerhalb derselben Genauigkeitsgrenzen lag. Die großen,  $100$  cm<sup>3</sup> fassenden Cuvetten wurden stets mit derselben Flüssigkeitsmenge gefüllt, um die durch Änderung der Reflexion an der Flüssigkeitsoberfläche gegebene Fehlerquelle auszuschalten.

Die Messungen an Naphtholgelb in  $n_{200}$  NaOH mit Blaufilter sind in Abb. 3 wiedergegeben. In diesem Fall ist die Extinktion nicht gegen  $c$ , sondern gegen  $\log c$  aufgetragen. Dies war deshalb notwendig, weil die Absorption des Lichtes so gering ist, daß für den Extinktionsbereich  $0,1 < E < 0,4$  die Konzentration über 3 Zehnerpotenzen variiert werden mußte. Kaliumchromat läßt sich mit diesem Filter praktisch kaum messen. Wie unten gezeigt wird, hängt dies mit der großen spektralen Breite des Filters zusammen.

Der durch die Breite des Filters bei Veränderung der Spannung verursachte Fehler wird hier außerordentlich groß. Es ist wieder leicht aus den Eichkurven abzulesen, daß man bei einem Sprung von  $20$  V zwischen Eichung und späterer Messung einen Fehler von  $30\%$  (!) in der Konzentrationsbestimmung macht. Abb. 4 zeigt die mit dem gleichen Blaufilter aufgenommenen Eichkurven von Benzopurpurin. Wie man sofort erkennt, ist der Fehler hier zwar kleiner als beim Naphtholgelb, beträgt aber immerhin noch  $5\%$  bei  $20$  V Spannungsdifferenz.

Es ist nun auffallend, daß der mit demselben Filter erfaßte Konzentrationsbereich beim Naphtholgelb viel größer ist als beim Benzopurpurin, obwohl dessen Absorptionsmaximum weit mehr vom Filterschwerpunkt abweicht als das des Naphtholgelbs<sup>8)</sup>. Dies erklärt sich folgendermaßen: Das starke Absinken sowohl der Strahlungsenergie der Lampe als auch der Empfindlichkeit einer Selenzelle im Blau hat im Zusammenwirken beider einen sehr geringen Photostrom in diesem Spektralbereich zur

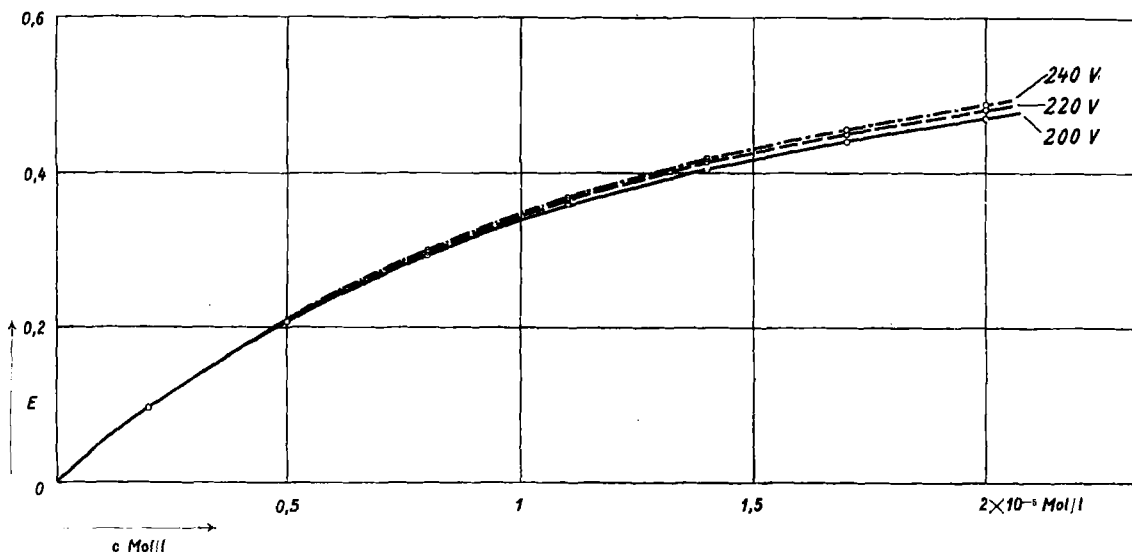


Abb. 4. Eichkurve für Benzopurpurin mit dem elektrischen „Colorimeter“ nach Lange ( $c = 0,2$  bis  $2,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l in  $n_{200}$  NaOH) bei verschiedenen Lampenspannungen mit „Blaufilter“.

<sup>8)</sup> Über die Absorptionskurve im kurzwelligen Spektralbereich siehe G. Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 255 [1936].

Folge. Bei Verwendung des Blaufilters wird dieser daher in erster Linie durch die längerwelligen Anteile des vom Filter hindurchgelassenen Lichtes geliefert. Im Falle des Naphtholgelbs wird aber auf Grund des Absorptionsspektrums nur der kurzwellige Teil des vom Filter hindurchgelassenen Lichtes von der Lösung absorbiert, während der langwellige Anteil ungehindert passiert. Es bedarf also einer sehr großen Konzentrationsänderung, damit man einen einigermaßen brauchbaren Zeigerausschlag erhält. Die Folge ist, daß die E-c-Kurve sehr flach verläuft, so daß man gezwungen ist, die Konzentration logarithmisch aufzutragen, um den gemessenen Extinktionsbereich graphisch darstellen zu können. Ganz anders dagegen beim Benzopurpurin: Hier „schneidet“ die Absorptionsbande gerade den langwelligen Teil des Filters „heraus“. Jede Konzentrationsänderung wirkt sich praktisch auf das gesamte auf die Zelle fallende Licht aus und macht die Messung damit wesentlich empfindlicher. Dem entspricht der steilere Verlauf der E-c-Kurve, so daß die logarithmische c-Darstellung nicht mehr notwendig ist. Auf das verschiedene Zusammenwirken von Filterschwerpunkt, Absorptionsmaximum der Substanz und spektraler Empfindlichkeitsverteilung der Selenzelle ist natürlich auch die unterschiedliche Verschiebung der Kurven beim Naphtholgelb und Benzopurpurin bei Spannungsänderung zurückzuführen. Der günstigste Fall liegt auch hier vor, wenn alle Schwerpunkte und Maxima zusammenfallen.

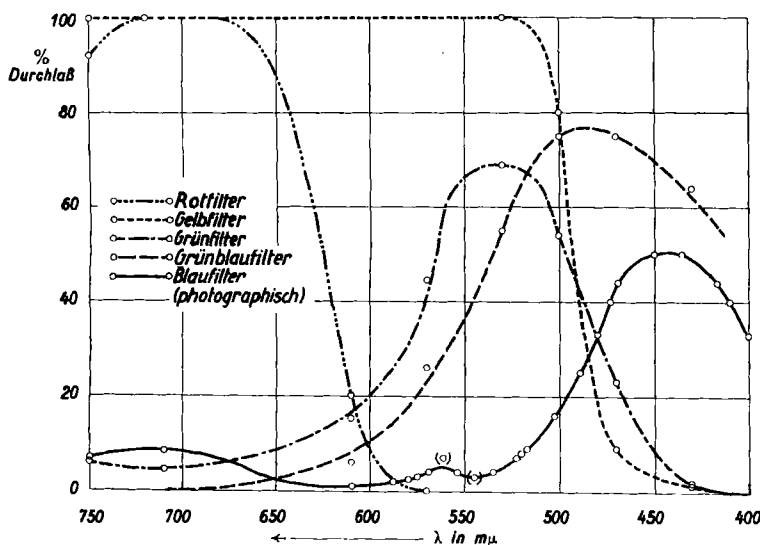


Abb. 5. Durchlässigkeit der Filter vom Lange-„Colorimeter“ (mit Stufenphotometer ermittelter annähernder Verlauf!).

Um einen annähernden Überblick über die teilweise enormen Halbwertsbreiten der Filter des Spektralphotometers von Lange zu geben, haben wir in Abb. 5 die mit dem Stufenphotometer gewonnenen Durchlässigkeitskurven wiedergegeben. Nur der Kurvenverlauf des zu den Messungen benutzten Blaufilters wurde zwischen 400 und 600 mμ auf spektrophotographischem Wege ermittelt.

Für den praktischen Gebrauch dieses Instrumentes erhebt sich danach die unerläßliche Forderung, bei Verwendung dieser Filter nur mit stabilisierter Lampenspannung zu arbeiten. Die mit einem Eisenwasserstoff-Widerstand erreichbare Konstanz von  $\pm 1\%$  dürfte das Maximum sein, was an Schwankungen zulässig ist; denn bei Messungen im kurzwelligen Gebiet treten unter ungünstigen Umständen dann immer noch etwa 3% Fehler auf! Die Stabilisierung der Lampenspannung ist also nicht nur für die Ausschlagsmethode, sondern auch für die Kompensationsmethode grundsätzlich notwendig. Eine wesentliche Verbesserung des Instrumentes wäre natürlich dadurch möglich, daß man selektive Lichtquellen oder engere Spektralfilter verwendet, wie sie auch beim Stufenphotometer gebräuchlich sind; das würde dann allerdings ein beträchtlich empfindlicheres Galvanometer erfordern.

#### Messungen mit dem Colorimeter.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Colorimeter. Hier hat ja das Filter nur die grundsätzlich andere Aufgabe zu erfüllen, den außerhalb der Absorptionsbande einer zu untersuchenden Lösung liegenden „Lichtballast“, der sonst

die Empfindlichkeit der Methode stark herabsetzen würde, vom Auge bzw. der Photozelle fernzuhalten (vgl. oben den Fall des Naphtholgelbs). Da im übrigen aber jeweils auf gleiche Extinktion der Vergleichs- und Untersuchungslösung eingestellt wird, bleiben alle durch mangelnde Monochromasie des Filters hervorgerufenen Extinktionsänderungen ohne Einfluß auf die Messungen! Dies zeigen auch die beiden Eichkurven für Benzopurpurin (Filterschwerpunkt: 494 mμ) und Kaliumchromat (Filterschwerpunkt: 450 mμ) sehr deutlich. (Vgl. Abb. 6 u. 7.) In diesem Fall sind sämtliche Messungen

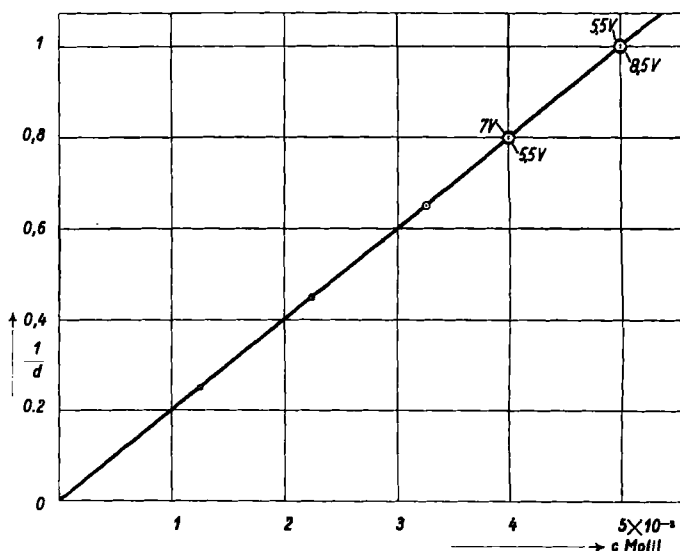


Abb. 6. Eichkurve für Kaliumchromat mit dem Eintauchcolorimeter ( $c = 1,25$  bis  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Mol/l in  $n/200$  NaOH) (Filter 450 mμ) bei verschiedenen Lampenspannungen.

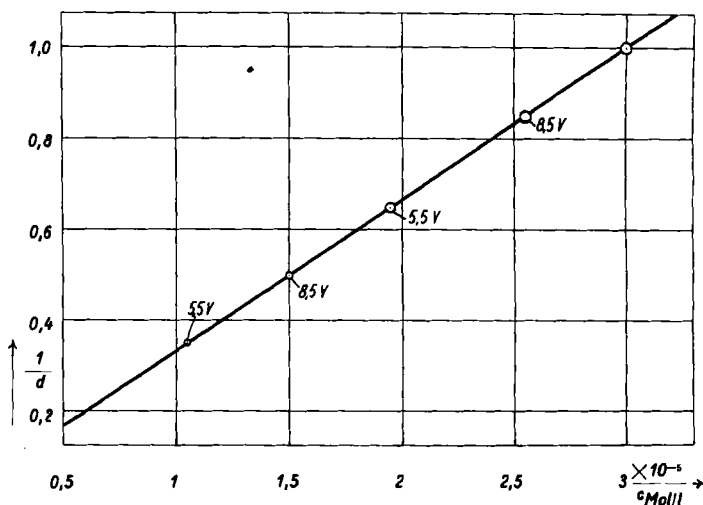


Abb. 7. Eichkurve für Benzopurpurin mit dem Eintauchcolorimeter ( $c = 1,05$  bis  $3,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l in  $n/200$  NaOH) (Filter 494 mμ) bei verschiedenen Lampenspannungen.

auf die konzentrierteste Lösung  $c_1$  bezogen, für welche eine bestimmte Schichtdicke  $d_1$  gewählt wurde. Dann ist für Extinktionsgleichheit

$$c_x = \frac{c_1 \cdot d_1}{d_x} = \text{prop. } \frac{1}{d_x}$$

Trägt man also die Konzentration gegen die reziproke Schichtdicke auf, so ist bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes eine Gerade zu erwarten, unabhängig von der Zusammensetzung des Lichtes. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Die geradlinige „Eichkurve“ ist allen verschiedenen Spannungen an der Lampe gemeinsam. Es wurde auch hier wieder bei 5,5, 7,0 und 8,5 V gemessen. Einzelne bei großmaßstäblicher Auftragung hervortretende Abweichungen bei verschiedenen Spannungen zeigen keinen systematischen Verlauf. Es sei auch betont, daß die Messungen wegen der völlig gleichen Farbe der zu vergleichenden Felder bedeutend angenehmer und sicherer sind als im entsprechenden Fall beim Stufenphotometer. Leider geht die Einstellgenauigkeit bei

subjektiver Messung über die durch das *Weber-Fechnersche* Gesetz gegebene von etwa  $\pm 1\%$  nicht hinaus. Erst bei Anwendung objektiver Meßverfahren wäre man in der Lage, den Vorteil völliger Unabhängigkeit von der Monochromasie des verwendeten Lichtes zugunsten einer größeren Meßgenauigkeit auszunutzen.

### Allgemeine Schlußfolgerungen.

Die angestellten Versuche zeigen, daß der durch mangelnde Monochromasie des Lichtes hervorgerufene Fehler auch bei den in die Praxis eingeführten spektralphotometrischen Methoden durchaus eine Rolle spielt, während man ihn bei colorimetrischen Messungen völlig vermeidet. Daraus folgt die prinzipielle Überlegenheit der colorimetrischen Methode gegenüber den spektralphotometrischen. Zu letzteren sind natürlich, worauf schon hingewiesen wurde<sup>9)</sup>, auch alle Verfahren zu rechnen, die an Stelle der Vergleichslösung des gleichen Stoffes andere Lösungen, z. B. Graulösungen, verwenden, weil dadurch die Unabhängigkeit des Meßergebnisses von der Zusammensetzung des Lichtes verlorengeht. Auch die von *Thiel* eingeführte „Absolutcolorimetrie“ ist deshalb ein spektralphotometrisches Verfahren und sollte zur Vermeidung unrichtiger Vorstellungen auch so bezeichnet werden. Die vorliegenden Messungen zeigen deshalb auch, daß der von *Thiel*<sup>10)</sup> gegen diese Unterscheidung erhobene Einwand, die Wirkung unvollkommener Monochromasie falle bei der

„Absolutcolorimetrie“ ebenso heraus wie bei der gewöhnlichen Colorimetrie und für die praktische Bedeutung des Verfahrens sei die Namensgebung völlig belanglos, nicht haltbar ist.

Man kann natürlich den durch die mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingten Fehler der Konzentrationsbestimmung auch bei spektralphotometrischen Methoden sehr klein machen, wenn man mit Licht von sehr schmalen Spektralbereich arbeitet. Es bedeutet deshalb einen wesentlichen Fortschritt, daß z. B. in neuerer Zeit auch das Stufenphotometer von *Zeiss* mit einem Monochromator ausgerüstet geliefert wird<sup>11)</sup>, der bei wesentlich geringerer Halbwertsbreite des Wellenlängenbereichs die gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes liefert wie die bisher gebräuchlichen S-Filter. Völlig vermieden wird diese Fehlerquelle natürlich bei Benutzung von Linienspektren, wie z. B. der Hg-Lampe, und geeigneten Sperrfiltern. Dies gilt aber nur, wenn die Ansprüche an die Genauigkeit des Verfahrens die durch das *Weber-Fechnersche* Gesetz bedingte Grenze von  $\pm 1\%$  nicht überschreiten. Wird — unter Benutzung objektiver Methoden — eine größere Genauigkeit verlangt, so genügen selbst selektive Lichtquellen in Verbindung mit einem Monochromator nicht, um den Einfluß spektral unreinen Lichtes völlig auszuschalten, wie früher eingehend gezeigt wurde<sup>12)</sup>. Für solche Fälle ist deshalb die Entwicklung eines objektiven „Colorimeters“ in dem oben definierten Sinne sehr aussichtsreich.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 52, 693 [1939].

<sup>10)</sup> Ebenda 53, 192 [1940].

<sup>11)</sup> Vgl. *Zeiss-Nachr.* 3, 158 [1939].

<sup>12)</sup> G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem. Abt. A 170, 212 [1934].

Eingeg. 26. Februar 1940. [A. 24.]

## Über das Verhalten der Chinhydronelektrode in Pflanzenflüssigkeiten

Von Prof. Dr. YRJÖ KAUKO und Mag. LAINA KNAPPSBERG

Aus dem propädeutisch-chemischen Institut der Universität Helsinki.

In einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> haben wir an Hand von Messungen darauf aufmerksam gemacht, daß das Redoxpotential der Pflanzenflüssigkeiten bei pH-Bestimmung mit Chinhydronelektrode u. U. falsche Ergebnisse verursachen kann.

*Jørgensen* hat anläßlich dieser Arbeit das Resultat nochmals geprüft und seine Ergebnisse in einem Vortrage: „Giver Kinhydronelektrode falske Vaerdier for pH i Frugtsafter, Ensilage etc.“<sup>2)</sup> veröffentlicht. Seine Messungen zeigen, daß die Chinhydronelektrode auch in Pflanzenflüssigkeit richtige pH-Werte gibt, wenn man genügend Chinhydronelektrode zusetzt.

*Blair*<sup>3)</sup> hat das Verhalten der Chinhydronelektrode ebenfalls eingehend untersucht; die Ergebnisse stehen mit den unsrigen in Einklang, die Arbeit bezieht sich aber auf Konserven, wogegen wir uns mit frischen Pflanzenflüssigkeiten befaßt hatten. Die Vermutung lag deswegen nahe, daß die Konservierung der Pflanzen das Redoxpotential oder wenigstens die Reaktionsfähigkeit der reduzierenden bzw. oxydierenden Stoffe der Pflanzen beeinflussen würde. Aus diesem Grunde haben wir einige unserer früheren Messungen prüfend wiederholt; die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle wiedergegeben.

Frische Früchte wurden zermahlen und der so hergestellte Saft, ohne zu filtrieren oder zu verdünnen, als solcher zur Ausführung der Messungen angewandt. — Der Chinhydronelektrodenzusatz war in der Reihe pH<sub>I</sub> von der normal üblichen Größe. In der Reihe pH<sub>II</sub> wurde die in



Abb. 1 wiedergegebene Elektrode mit der überschüssigen Chinhydronelektrode angewandt. In diesem letzteren Falle wurde also das Chinhydrongefäß der Elektrode mit Chinhydronelektrode beinahe ganz gefüllt, und es kam nur wenig Pflanzenflüssigkeit hinzu.

Die angewandte Glaselektrode war die sog. *Beckman*-Elektrode. Als Potentiometer wurden das dänische Röhrenpotentiometer: Radiometer, Type PHM 1 und *Beckman*-pH-Meter (Laboratoriumsmodell) angewandt.

Das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeit ist mit einer Pt-Elektrode, geschaltet gegen Glaselektrode, ermittelt und gegen 1 at H<sub>2</sub>-Elektrode in derselben Pflanzenflüssigkeit berechnet worden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 51, 65 [1938].

<sup>2)</sup> Nordischer Chemikerkongress, III. Sektion, Kopenhagen 1939.

<sup>3)</sup> Trans. elektrochem. Soc. 74, 567 [1938].

Versuch	Zeit in min	pH <sub>G</sub>	pH <sub>I</sub>	pH <sub>II</sub>	Redoxpotential
1. Rote Johannisbeeren ...	0 20 45 85 115 155 195 22 h	2,47 2,47 2,47 2,47 2,48 2,49 2,49 2,47	2,95 3,06 3,13 3,18 3,17 3,18 3,18 3,35	2,97    3,13  3,18 3,39	
2. Stachelbeeren .....	0 70 120	2,34 2,32 2,32	2,81 3,01 3,04	2,68 2,93 2,93	
3. Tomaten .....	0 30 53 76	4,23 4,20 4,20 4,20	4,28 4,28 4,28 4,28		-570 mV 484 mV 465 mV 454 mV
4. Preiselbeeren .....	0 23 34  Chinhydronelektrode zugesetzt 2 5 32 56 120 150	2,62 2,62 2,62  2,61  2,62	   2,58 2,76 2,84 2,94		
5. Äpfel .....	0 2 5 7  Chinhydronelektrode zugesetzt 3 8 12 14 18 25	3,22 3,22 3,21 3,21  3,21 3,21	   3,19 3,16 3,16 3,16		
6. Zitronen .....	0 2 18 21  Chinhydronelektrode zugesetzt 4 6 8 17 33 38 40 50	2,33 2,32 2,30 2,30  2,29	   2,91 2,60 2,58 2,44 2,40 2,40 2,40		

pH<sub>G</sub>, mit der Glaselektrode ermittelt;

pH<sub>I</sub>, mit einer Chinhydronelektrode ermittelt, die einen normalen Chinhydronelektrodenzusatz enthält;

pH<sub>II</sub>, mit einer Chinhydronelektrode ermittelt, die eine anormal hohe Chinhydronelektrodenmenge enthält.