

nächst mit Benzin, dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde, bestätigt die Stellung des Schwefelkohlenstoffs hinter Benzin in

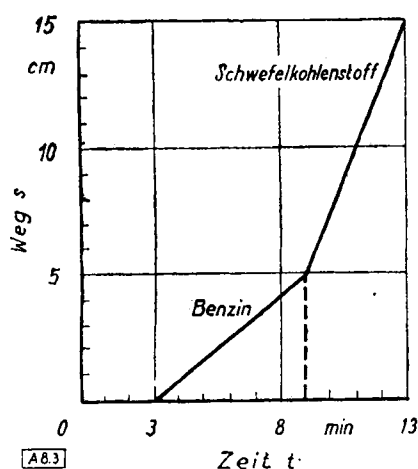


Bild 3  
Weg-Zeit-Diagramm  
für den Durchgang von Azobenzol-Lösungen  
durch die Adsorptionssäule.

der Lösungsmittelreihe (Bild 3). Die Geraden sind in diesem Schaubild bereits sehr steil und weniger gut reproduzierbar (schlechte Ablesemöglichkeit infolge unscharfen Randes der Zone). Für Tetrachlorkohlenstoff war die Linie nicht mehr zu ermitteln. Azobenzol ist also als Testfarbstoff in diesem Bereich d. Lösungsmittelreihe bei Anwendung von Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel nicht mehr zu empfehlen. So läßt sich in einfacher Weise die

Stellung jedes Lösungsmittels in der Reihe festlegen. Voraussetzung ist jedoch, daß bei konstanter Durchlaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit, gleicher Temperatur (s. a. Cremer<sup>4)</sup>) und gleichmäßiger Säulenfüllung und Säulengröße gearbeitet wird. Ein genaues Maß für die relative Stellung des Lösungsmittels in der Reihe ist durch die Neigung (s/t) der einzelnen Geraden der Flüssigkeiten gegeben. Diese beträgt in Bild 1 für Benzin 0,07, für Schwefelkohlenstoff 0,22, für Tetrachlorkohlenstoff 0,4, für Trichloräthylen 0,98 und für Benzol 1,39; in Bild 2 für Benzin 0,075, für Schwefelkohlenstoff 0,21 und für Tetrachlorkohlenstoff 0,42; in Bild 3 (mit Azobenzol als Testfarbstoff) für Benzin 0,82, für Schwefelkohlenstoff 2,5. Da Azobenzol bei den Voraussetzungen unseres Versuches etwa 11,5 mal schwächer adsorbiert wird als Sudanrot, erhalten wir denselben tg (0,07) für Benzin und (0,22) für Schwefelkohlenstoff, wenn wir 0,82 und 2,5 durch 11,5 dividieren. Nach diesem Prinzip ließe sich also auch

die Adsorptionsstärke verschiedener Substanzen genau definieren. Über Versuche zur genauen Messung der Adsorptionsaffinitäten der Lösungsmittel und der Substanzen zu den Adsorptionsmitteln soll nächsteris berichtet werden.

Bei einem vierten Versuch ließen wir die verschiedenen Flüssigkeiten ohne Benutzung einer Saugpumpe jeweils durch eine Säule laufen. Die sich hier ergebenden Geraden lassen den Schwefelkohlenstoff zwar wieder zwischen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu liegen kommen, allein die Neigungswinkel sind stets doch andere als bei eingestellter Sauggeschwindigkeit. Die Ursache ist wohl in der Verschiedenheit der Filtrationsgeschwindigkeiten und zum geringen Teil vielleicht auch in den Viskositätsunterschieden der Flüssigkeiten zu suchen. Bei konstanter Durchlaufgeschwindigkeit unter Anwendung von Sog oder Druck, wie bei den vorangegangenen Versuchen, geht man diesen Schwierigkeiten nicht nur aus dem Wege, sondern es ist nur so allein eine einwandfreie Messung der Adsorptionsaffinitäten der Lösungsmittel zum Adsorptionsmittel möglich, weil wie aus der oben angeführten Formel hervorgeht ein gleichbleibendes v zur Messung von x verlangt wird. Auch bei der Tswett-Analyse selbst wird ohnehin häufig mit der Saugpumpe gearbeitet.

Systematische Versuche über die Rangordnung der Aktivität der Adsorptionsmittel ließen sich in ähnlicher Weise durchführen. Man arbeitet mit ein und demselben Lösungsmittel und unter sonst gleichen Voraussetzungen wie oben angegeben, variiert dagegen die Adsorptionsmittel. Man wird auf diese Weise den Aktivitätsgrad der verschiedenen Adsorptionsmittel genauestens zahlenmäßig messen können. Auch über Versuche in dieser Richtung soll demnächst berichtet werden. Ebenso wie bei der Bestimmung der Lösungsmittelreihe wird man auch hier in bestimmten Bereichen der Adsorptionsmittelreihe zu verschieden stark adsorbierbaren Testsubstanzen greifen. Auf die hervorragende Bedeutung, die gerade einer feinen Abstufung verschiedener Aktivitätsgrade der Adsorptionsmittel beizumessen ist, weisen H. Brockmann u. H. Schodder<sup>6)</sup> hin, die nach einem anderen Verfahren Aktivitätsmessungen von Aluminiumoxyden mit abgestuftem Adsorptionsvermögen durchgeführt haben.

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 73 [1941]. Eingeg. 11. Dezember 1944. [A 8]

## Eine photometrische Fluor-Bestimmung mit Eisensalicylat

Von Dr. M. KORTÜM-SEILER, aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Die bisher bekannten photometrischen Fluor-Bestimmungsmethoden beruhen auf der Tatsache, daß das Fluorion mit einer Reihe von Schwermetallsalzen Komplexe bildet und dadurch Farbreaktionen der betreffenden Metallionen beeinflußt. Auf diesem Prinzip beruhen die Verfahren mit Zirkonalizarinfarblack<sup>1)</sup>, mit Aluminium-Eriochromcyaninfarblack<sup>2)</sup>, mit den Komplexen aus Ferrisalzen mit Rhodanid<sup>3)</sup>, mit Acetyl-Aceton<sup>4)</sup> und mit Ferron (7-Jod-8-Oxychinolin-5-sulfonsäure)<sup>5)</sup>. Auf die gleiche Art läßt sich die Komplexbildung der Eisen<sup>III</sup>-Ionen mit Salicylsäure verwerten, wie dies schon zur Phosphat-Bestimmung vorgeschlagen worden ist<sup>6)</sup>.

Eisen<sup>III</sup>-Ionen bilden mit Salicylsäure in einem bestimmten pH-Bereich (pH ~ 2,7) einen violetten Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei ~ 550 mμ. Fluorionen verhindern bis zu einem gewissen Grade die Ausbildung dieses Komplexes, da sie ihrerseits komplex an die Eisenionen gebunden werden. Unter geeigneten Untersuchungsbedingungen wird bei Zugabe der zweifach äquivalenten Fluorid-Menge (bezogen auf die Eisen<sup>III</sup>-Konzentration) die Farbintensität der Eisensalicylat-Verbindung um nahezu 70% herabgesetzt. Mit Hilfe einer Eichkurve, wie sie in Bild 1 gezeigt ist, kann somit aus der Farbintensität einer Eisensalicylat-Lösung bekannter Konzentration auf die Konzentration anwesender Fluorionen geschlossen werden.

Die Methode spricht auf SiF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen ebenso an, wie auf F<sup>-</sup>-Ionen. Sie hat gegenüber den bisher bekannten Methoden den

Vorteil, daß sie rasch und einfach durchzuführen ist (die Farbintensität ist sofort nach Herstellung der Lösungen konstant und

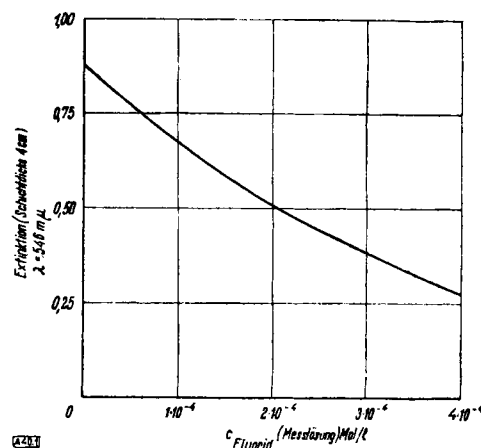


Bild 1  
Eichkurve der Extinktionsabnahme des Eisensalicylatkomplexes durch Fluorionen.  $C_{Fe^{3+}}$  (Messlösung) =  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l;  $C_{Salicylat}$  (Messlösung) =  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l;  $C_{HCl}$  (Messlösung) = 0,01 Mol/l.

bleibt tagelang unverändert), und daß die notwendigen Reagenzien wohl in jedem Laboratorium vorhanden sind. Die pH-Abhängigkeit, d. h. der Fehler, der sich bei der Konzentrationsbestimmung auf Grund der Unsicherheit der pH-Einstellung mit Hilfe eines Indikators ergibt, ist etwa gleich groß, wie z. B. bei der Eriochromcyaninmethode unter Verwendung gepufferter Lösungen. Dagegen ist der Einfluß von Fedsalzen relativ groß und

<sup>1)</sup> F. Nölke, Z. analyt. Chem. 121, 81 [1941].

<sup>2)</sup> Th. Millner, ebenda 113, 83 [1938]. F. Richter, ebenda 126, 426 [1944]; 127, 113 [1944].

<sup>3)</sup> M. D. Foster, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 5, 234 [1933]; N. K. Smit, Chem. Trade J. 71, 325 [1922].

<sup>4)</sup> W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 5, 300 [1933].

<sup>5)</sup> J. Fahey, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 11, 362 [1939]; P. Urech, Helv. Chim. Acta 25, 1115 [1942].

<sup>6)</sup> G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler u. B. Finckh, diese Ztschr. 58, 37 [1945].

muß nach Möglichkeit vermieden oder durch entsprechende Zusätze in der Vergleichslösung kompensiert werden. Der Einfluß von Al-Ionen und von löslicher Kieselsäure ist nicht größer als der anderer Neutralsalze. Phosphationen dürfen nicht anwesend sein. Über Einzelheiten bei der Wahl der Versuchsbedingungen sowie über die Leistungsfähigkeit der Methode (Empfindlichkeit und Genauigkeit, pH-Einstellung, Einfluß von Fremdzusätzen, Temperatureinfluß) sei auf die frühere Arbeit verwiesen<sup>6)</sup>.

**Meßvorschrift:** Zur Aufstellung der Eichkurve werden in einen 250 cm<sup>3</sup>-Meßkolben 2 — 50 cm<sup>3</sup> einer 2 · 10<sup>-3</sup> norm. HF-Lösung gegeben, mit Wasser auf etwa 50 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit 5 Tropfen einer 0,04 % Bromphenolblau-Lösung (in Alkohol) versetzt. Dann wird verdünnte Salzsäure zugegeben, bis die Lösung schwach blau ist (Vergleich mit einem Standard). Darauf werden 25 cm<sup>3</sup> einer 2 · 10<sup>-3</sup> norm. Natriumsalicylat-Lösung und 25 cm<sup>3</sup> einer 2 · 10<sup>-3</sup> molaren Eisen(III)-chlorid-Lösung in 0,1 norm. HCl zugegeben und auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Danach wird sofort gemessen. Die Extinktion dieser Lösungen bleibt tagelang konstant. Ebenso werden Lösungen unbekannten Fluorid-Gehaltes behandelt.

Als Vergleichslösung kann an Stelle von Wasser auch eine Eisensalicylat-Lösung ohne Fluorid-Zusatz verwendet werden. Man mißt auf diese Weise direkt den Extinktionsunterschied, der durch den Fluorid-Gehalt bedingt ist und erhält eine entsprechende Eichkurve.

**Standardlösungen:** Die 2 · 10<sup>-3</sup> molare Eisen(III)-chlorid-Lösung in 0,1 norm. HCl wird am besten durch Verdünnen einer 10mal konzentrierteren Lösung hergestellt, die man durch Auflösen von 5,406 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Merck pro anal. im Liter norm. HCl erhält. Nach Neuherstellung der konzentrierten Lösung kann ihr Eisengehalt durch eine Messung ohne Fluorid-Zusatz kontrolliert werden. Eisenchlorid-Lösung soll, um Hydrolyse zu vermeiden, in Salzsäure aufbewahrt werden. Einmal eingetretene Hydrolyse wird durch späteren Säurezusatz nur langsam rückgängig gemacht und gibt daher Anlaß zu fehlerhaften Meßergebnissen. In 0,1 norm. HCl halten sich 2 · 10<sup>-3</sup> molare Eisenchlorid-Lösungen monatelang unverändert.

2 · 10<sup>-3</sup> norm. Natriumsalicylat-Lösung = 0,3200 g pro Liter. — Die Flusssäure-Lösung wird durch Verdünnen reiner Flusssäure pro anal. hergestellt u. der Gehalt durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator festgestellt. Die Lösungen werden in paraffinierten Flaschen aufgehoben.

Eingeg. 8. Mai 1947.

[A 40]

## Die Genauigkeit visueller Extinktions-Messungen an den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches

Von G. KORTÜM\*)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Die Genauigkeit visueller colorimetrischer und photometrischer Messungen ist bekanntlich grundsätzlich in allen Fällen durch das *Weber-Fechnersche* Gesetz begrenzt, nach welchem in einem gewissen Helligkeitsbereich die vom Auge eben noch wahrnehmbare Änderung der relativen Leuchtdichte  $dJ/J$  beim Vergleich zweier beleuchteter Flächen konstant ist. Sieht man von systematischen Fehlern ab, wie sie etwa bei photometrischen Messungen durch den immer unvermeidlichen Anteil an Mischlicht oder bei Blendenphotometern durch die *Stiles-Crawford*-Effekte bedingt sind, so kann man auf Grund zahlreicher Untersuchungen annehmen, daß  $dJ/J$  unter optimalen Bedingungen für weißes Licht ein Minimum von etwa 1 % besitzt. Damit ist die Einstellstreuung visueller Messungen allgemein festgelegt. Aus ihr ergibt sich die relative Streuung der gemessenen Extinktion nach der bekannten Gleichung

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

Die Abhängigkeit der Größe  $dJ/J$  von der Gesichtsfeldhelligkeit wurde vor kurzem eingehend untersucht<sup>1)</sup>. Es blieb dabei die Frage offen, inwieweit  $dJ/J$  in dem physiologisch günstigen Leuchtdichtebereich von etwa 20 bis 10000 asb noch von dem zur Messung verwendeten Spektralbereich abhängt<sup>2)</sup>. Die Frage ist gleichbedeutend mit einer Diskussion der Gültigkeit des *Weber-Fechnerschen* Gesetzes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Zur endgültigen Klärung dieser Frage wurden von uns jetzt Meßreihen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt werden.

Es bestand die Möglichkeit, daß das in der Praxis häufig beobachtete Ansteigen der relativen Streuung der gemessenen Extinktionen nach den beiden Enden des sichtbaren Spektrums nicht im direkten Zusammenhang mit der Wellenlänge des verwendeten Lichtes steht, sondern der geringeren Leuchtdichte zuzuschreiben ist, die sich in diesen Spektralbereichen durch die geringere Emission der normaler Weise verwendeten Glühlampen sowie den Verlauf der Augenempfindlichkeitskurve ergibt. Es wurden deshalb Serienmessungen mit dem *Pulfrich*-Photometer unter Benutzung der S-Filter bei angenähert gleicher Gesichtsfeldhelligkeit gemacht. Da im hiesigen Laboratorium eine Apparatur zur genauen vergleichenden Messung heterochromer Lichtquellen (wie Flimmerphotometer u. ä.) nicht zur Verfügung stand, wurden unseren Messungen die Werte zu Grunde gelegt, die in der oben genannten Veröffentlichung von *Keck*<sup>3)</sup> für die mit den einzelnen Filtern erreichbaren Helligkeiten angegeben sind:

Filter	asb m. Nitra-Lampe	asb m. HQE (Quecksilberlampe)
S 75	19	—
S 72	121	—
S 61	59	—
S 57	223	455
S 53	1100	1250
S 50	166	—
S 47	240	—
S 43	5	210

Tabelle 1

Es kann mit Sicherheit angenommen werden, daß diese Werte jedenfalls größenordnungsmäßig gültig sind, wenn mit neuer Glühlampe (zur Ausschaltung des recht erheblichen Alterungseinflusses) bei genau eingestellter und konstant gehaltener Lampenspannung sowie exakter Zentrierung gearbeitet wird. Die teilweise erheblichen Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Filtern (Faktor 250) wurden mit Hilfe eines für diesen Zweck hergestellten Satzes geschwärzter Photoplatten ausgeglichen, die in den Strahlengang eingeführt wurden. Die Extinktion dieser Platten wurde für jedes Filter gesondert mit dem Stufenphotometer bestimmt, wobei ein merklicher Gang festzustellen war. Außerdem wurde bei jeder Platte die Gleichmäßigkeit der Extinktion über die ganze Schicht kontrolliert. Die Notwendigkeit, die Helligkeiten dem „dunkelsten“ Filter anzupassen, führte dazu, daß sämtliche Messungen in einem an sich physiologisch ungünstigen Bereich der Leuchtdichte durchgeführt werden mußten. Die dadurch bedingte Erhöhung der Einstellstreuung stört jedoch beim Vergleich der einzelnen Filter untereinander nicht, läßt vielmehr eventuelle Unterschiede zahlenmäßig um so deutlicher hervortreten.

Zur Vermeidung von Farbtonunterschieden der Gesichtsfeldhälften wurden zur Messung keine absorbierenden Lösungen verwendet, sondern es wurde die Extinktion der einen, auf einen bestimmten Wert eingestellten Meßblende mit Hilfe der anderen Meßblende im zweiten Strahlengang bestimmt. Auf diese Weise sind auch die Öffnungen der beiden Meßblenden stets annähernd gleich, sodaß der *Stiles-Crawford*-Effekt ebenfalls wegfällt. Die jeweils eingestellte Extinktion betrug etwa 0,3 entsprechend einer Trommeleinstellung von 50 %. Diese verhältnismäßig kleine Extinktion mußte trotz der dadurch bedingten großen relativen Streuung gewählt werden, damit bei den geringen Leuchtdichten noch einigermaßen ausreichende Gesichtsfeldhelligkeit erzielt wurde. Die Messungen selbst wurden von vier verschiedenen Personen, an vier verschiedenen Tagen unter Beachtung der üblichen Voraussetzungen (ausgeruhte Augen und gute Adaption) ausgeführt, um möglichst unabhängig von zufallsbedingten Ergebnissen zu sein. Die sich so (bei je 10 Messungen für beide Trommeln an einem Tage) ergebenden 320 Einzelmessungen für jedes Filter wurden nach der bekannten Formel für die Streuung  $\sigma$  der Meß-

werte  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\Delta^2)}{n-1}}$  ausgewertet. Bei S 43 wurde statt mit der

\*) Unter Mitarbeit von Dipl. chem. J. Grambow

1) Eine Fläche hat die Leuchtdichte 1 Apostilb (asb), wenn 1 cm<sup>2</sup> in senkrechter Richtung die gleiche Intensität ausstrahlt wie eine punktförmige Lichtquelle von der Lichtstärke 1 Kerze.

2) P. H. Keck, Optik 1, 449 [1946].