

Gleichwohl wurden bei der Destillation unter 2 mm Stickstoff-Druck nur 3.8 g reines Diäthyl-rhodanamin erhalten; dieses zeigte alle von Lecher und Speer (l. c.) angegebenen Eigenschaften und Reaktionen und wurde überdies durch Analyse identifiziert. Der Destillations-Rückstand war ein leichtbewegliches, orangefarbenes Öl, das auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar war. Es enthielt Spuren von Diäthylamin-Hydrorhodanid und gab — nach deren Entfernung — mit verd. Salzsäure weder Schwefelsäure noch Rhodanwasserstoff, wie es Diäthyl-rhodanamin tut. Es war praktisch chlor-frei, Analysen ergaben kein klares Resultat.

Mit *N*-Dimethyl-anilin tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein: 1.9 g „Chlorrhodan“ wurden mit einer Lösung von 4.9 g (wie berechnet) *N*-Dimethyl-anilin in 80 ccm Chloroform 18 Stdn. geschüttelt; keine Umsetzung. Zur Durchführung der Reaktion in der Wärme wurden 2 g „Rhodanmonochlorid“ mit 15 g (Überschuß) *N*-Dimethyl-anilin im Ölbad vorsichtig erhitzt. Bei 70° trat Reaktion ein; es wurde dann 1 Stde. auf 80° erwärmt, wobei Lösung erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammoniak versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst unverändertes *N*-Dimethyl-anilin, dann 3.2 g (ca. 84% d. Th.) Rhodan-4-[*N*-dimethyl-anilin]⁵⁾ übergingen, Reinigung durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol, Schmp. 73—74° (unkorr.).

0.1862 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₈H₁₀N₂S (178.17). Ber. C 60.62, H 5.66. Gef. C 60.67, H 5.77.

418. G. Rößler: Bemerkungen zur Technik der photographischen Spektrophotometrie.

[Aus d. Phys.-chem. Abteil. d. Instituts für angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 4. September 1926.)

Unter den spektrophotometrischen Meßmethoden, die für das Wellenlängen-Gebiet von 200—1000 m μ geeignet sind, ist die photographische Spektrophotometrie für die Zwecke des Chemikers die bequemste.

Gegen die Grundlagen dieser Methoden sind, insbesondere soweit sie den rotierenden Sektor zur Lichtschwächung benutzen, auf Grund theoretischer Überlegungen Einwände erhoben worden¹⁾. Da die Methode in letzter Zeit besonders von G. Scheibe und Mitarbeitern²⁾ benutzt wurde, war, bei der noch keineswegs geklärten theoretischen Grundlage der Methode, eine experimentelle Prüfung der Berechtigung dieser Einwände und der Genauigkeit der Methode erwünscht. Ley³⁾ hat bereits die Methoden nach Henri und nach Winther einer Prüfung unterworfen; wir haben den rotierenden Sektor noch besonders in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Unsere Anordnung benutzt nur eine Lichtquelle im Gegensatz zur Schäferschen, die von der Gleichheit der beiden Lichtquellen in ihrer Genauig-

¹⁾ siehe z. B. H. M. Kellner, Ztschr. wiss. Photogr. **24**, Heft 2/3; Scientif. Papers Bureau of Standards, Nr. 440.

²⁾ B. **57**, 1330 [1924], **58**, 586 [1925], **59**, 1321 [1926].

³⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924].

keit abhängt, und ist im Gegensatz zu der Methode nach V. Henri nicht auf eine längere Zeit andauernde Konstanz der Lichtquelle angewiesen. Das von einer Lichtquelle, Lichtbogen oder Funkenstrecke kommende, durch einen Quarz-Kondensator parallele Strahlenbündel wird in zwei Äste geteilt, von denen der eine die Cuvette mit der zu untersuchenden Lösung, der andere eine gleiche Schicht Lösungsmittel durchsetzt. Die beiden Strahlenbündel werden dann mit Hilfe eines Hüfner-Rhombus oder Doppelprismas mit scharfer Trennungslinie auf den Spalt gelenkt. Zur meßbaren Lichtschwächung benutzt man bisher zwei Methoden, die eine, die mit zwei rotierenden Sektoren, aber von verschiedenem Öffnungswinkel arbeitet (Hilger-Sektorphotometer¹⁾) und die andere, von uns benutzte, mit nur einem rotierenden Sektor im Strahlengang des die Lösungsmittel-Cuvette durchsetzenden Bündels.

Daß, entgegen der ursprünglichen Ansicht, das für subjektive Beobachtung gültige Talbotsche Gesetz $\frac{I}{I_0} = \frac{t}{t_0} = \frac{a}{a_0}$ und $\frac{P}{P_0} = \frac{a}{a_0}$ (wo I und I₀ die Intensitäten der beiden Strahlenbündel, t und t₀ die aus den Sektor-Öffnungen a und a₀ resultierenden Belichtungszeiten und P und P₀ die zugehörigen Effekte auf der photographischen Platte sind) nicht für die photographische Photometrie gilt, ist schon lange bekannt. Abney⁴⁾ fand, daß, wenn man eine Platte einer konstanten Strahlung einmal für die Zeit s kontinuierlich und dann für die gleiche effektive Zeit s, die aber durch einen rotierenden Sektor intermittierend gemacht wurde, aussetzt, die im zweiten Fall erzeugte Schwärzung geringer ist als im ersten. Weber⁵⁾ und Schwarzschild⁶⁾ finden, daß die Differenzen in den Schwärzungen zunehmen, mit dem Abnehmen des Verhältnisses $\frac{\text{Expositions-Intervall}}{\text{Dunkelheits-Intervall}}$. Je kleiner also der Sektor-Ausschnitt ist, je kleiner also a/a₀, desto größer müßten die Schwärzungsfehler werden. Andererseits steigt aber die photometrische Ablesegenauigkeit mit der Abnahme des Sektoren-Ausschnittes, da die zu messende Kurve steiler angeschnitten wird⁷⁾. Bei den praktisch in Gebrauch gekommenen Methoden werden meist Vereinfachungen gemacht. So wird bei der Methode nach V. Henri $\frac{P}{P_0} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n$ nach Schwarzschild gesetzt, wo n eine Konstante ≈ 1 und t und t₀ nicht-intermittierende Belichtungszeiten sind. Nach Howe⁸⁾ ist beim Sektor-Photometer mit zwei rotierenden Sektoren n fast genau 1. Größer soll die Abweichung von 1 bei der Verwendung von nur einem Sektor werden. Nach verschiedenen Autoren ist n aber auch noch abhängig von der Wellenlänge (vergl. dagegen die Befunde Leys zwischen 250 und 400 mμ³⁾), von der Öffnung des Sektors und von seiner Tourenzahl⁹⁾. H. M. Kellner¹⁾ berechnet, daß bei der Sektoren-Methode unter den ungünstigsten Verhältnissen Fehler bis zu 126% vorkommen können.

⁴⁾ Journ. Photogr. Soc. 1893/94. ⁵⁾ Ann. d. Phys. 45, 801 [1914].

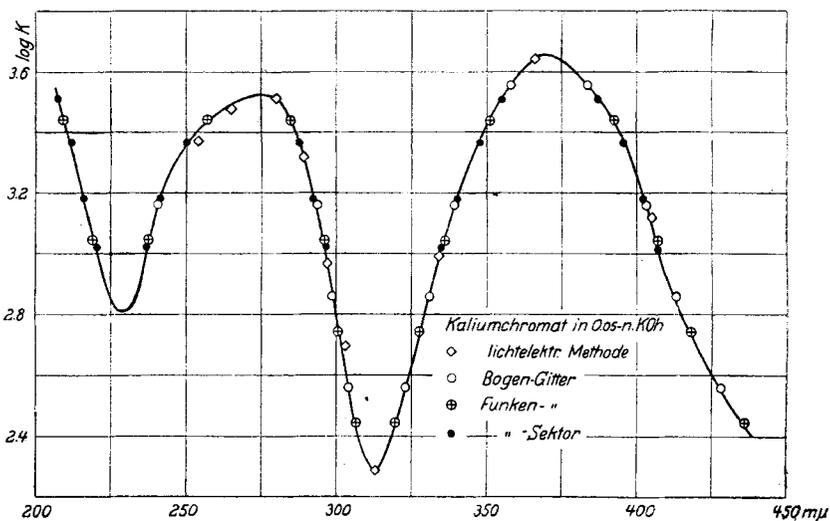
⁶⁾ Astrophys. Journ. 11, 91 [1900].

⁷⁾ Ostwald-Luther, 4. Aufl., S. 716; G. Scheibe, F. May, H. Fischer, B. 57, 1332 [1924].

⁸⁾ Phys. Rev. [2] 8, 674 [1916].

⁹⁾ Literatur-Angaben bei H. M. Kellner, vergl. Anm. 1.

Diese Verhältnisse scheinen nun die Sektoren-Methode so kompliziert zu machen, daß sie für den Gebrauch des Chemikers nicht mehr geeignet zu sein scheint. Da aber über die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit einer Methode letzten Endes ein praktischer Vergleich mit anderen, als einwandfrei betrachteten Methoden entscheidet, haben wir 5 Methoden einander gegenübergestellt.



Als Meßobjekt diente uns das Kaliumchromat in 0.05-n. KOH, dessen Absorption für die Hg-Linien von v. Halban¹⁰⁾ festgelegt wurde. Neben diesen Halbanschen Zahlen benutzten wir die nach folgenden Methoden erhaltenen Werte: 1. Sektoren-Methode (B. 57, 1330 [1924]) a) mit Lichtbogen, also kontinuierlicher Lichtquelle, b) mit Funken, also intermittierender Lichtquelle; 2. modifizierte Methode nach Winther (Ztschr. wiss. Photogr., 22, 33, 125 [1923]), a) mit Lichtbogen, b) mit Funken; 3. Methode Henri (Phys. Ztschr. 14, 516 [1913]; B. 46, 1304 [1913]), mit Funken (der Bogen ist für diese Methode zu inkonstant).

A. Sektoren-Methode mit Lichtbogen.

Über die Methode siehe weiter oben und Anm. 2. Als Spektrographen benutzen wir den Zeißschen Spektrographen für Chemiker. Als Lichtquelle dient der Lichtbogen zwischen Eisen- oder Eisen-Kupfer-Elektroden. Die Lichtschwächung des die Lösungsmittel-Cuvette durchsetzenden Strahlenbündels erfolgt durch rotierende Sektoren (2000 ts bis herab zu 120 ts) von 4.17—25.0% Durchlaß. Das Aneinanderbringen der beiden Strahlenbündel erlaubt ein Hüfnerscher Rhombus in Anordnung nach Löwe.

Die folgende Tabelle gibt eine Reihe von Zahlen, mit denen die in der Figur ausgezogene Kurve gezeichnet wurde.

¹⁰⁾ Ph. Ch. 100, 208 [1922].

Tabelle I.

lgK	2.4022	2.4923	2.5531	2.6230	2.6478	2.6639	2.7101
λ	(439.0)	(431.5)	(428.5)	(424.3)	(422.5)	(421.5)	(419.0)
	318.5	321.4	323.0	325.0	325.5	325.7	327.3
	307.2	305.0	303.7	303.1	302.5	302.3	301.5
lgK	2.7638	2.8528	2.9636	3.0631	3.1521	3.2629	3.2983
λ	(416.5)	(413.0)	(408.5)	(406.2)	(403.5)	(400.0)	(398.5)
	328.6	330.4	333.5	336.0	338.2	343.0	344.5
	300.4	298.8	297.0	295.0	292.9	290.5	289.5
			235.9	238.3	240.4	244.5	246.0
		lgK	3.4752	3.5790			
		λ	(390.3)	(381.5)			
			325.5	359.5			
			283.0				
			262.5				

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen von Halbins¹⁰⁾ fallen, wie die Figur zeigt, in der Hauptsache gut auf unsere Kurve. Die Abweichungen der Punkte gleicher Extinktion von den Halbinschen betragen, aus einer größeren Zahl in der Nähe liegender Punkte graphisch interpoliert:

Tabelle II.

lgK	3.1232	3.6450	2.9930	2.2867	2.6970
λ Halban	405	366	334	313	303
λ interpol.	404.2	366.0	334.2	Min.	301.6
Diff. in $m\mu$...	0.8	0.0	0.2	—	1.4
lgK	2.9671	3.3193	3.5168	3.4776	3.3703
λ Halban	297	289	280	265	254
λ interpol.	297.0	289.0	280.0	262.7	251.8
Diff. in $m\mu$...	0.0	0.0	0.0	2.3*	2.2*

*) Zu den Abweichungen dieser Punkte siehe die auf S. 2616 anschließende Bemerkung von G. Scheibe.

Wegen der geringen Dispersion des von uns benutzten Prismas besitzen die Punkte oberhalb 380 $m\mu$ nicht den gleichen Grad von Genauigkeit wie die anderen, wohingegen unterhalb 300 $m\mu$ unseren Punkten größeres Gewicht zugeschrieben werden darf als denen von Halbins (s. S. 2616). Die Wellenlängen sind bei v. Halban in ganzen $m\mu$ angegeben, die oft nur Mittel aus einigen nahe beieinander liegenden Linien sind. Der Meßspalt der Halbinschen Apparatur blendet also manchmal keine reine Linie aus, sondern ein Intervall von oft 1 $m\mu$. Der gefundene Wert von K ist deshalb der Mittelwert für dieses Wellenlängen-Intervall. Damit wird der hohe Grad der Genauigkeit der Bestimmung von K verringert, und zwar an den Steilstellen der Kurve mehr als an den flachen, bzw. sind die Werte nicht direkt vergleichbar.

Über die Reproduzierbarkeit der Werte gibt Tabelle III Rechenschaft: Die mit Tabelle I gezeichnete Kurve (ausgezogene Kurve der Kurventafel) wurde als Bezugskurve benutzt, mit deren Hilfe für die bei einer zweiten Messung, bei einmaliger Ausmessung der Platte, erhaltenen Wellenlängen

die zugehörigen $\log K$ graphisch bestimmt wurden, die dann mit den nach Formel $\log K = \log \left(\frac{\log \frac{I_0}{I}}{c \cdot d} \right)$ aus der genau bekannten Konzentration c berechneten $\log K$ verglichen wurden.

Tabelle III.

logK ber.	Abweichungen d. gef. Extinktionen in %			
	1. Bande		2. Bande	
2.5179	-2.9	-0.2	-0.7	
2.6486	-3.2	-2.0	+0.2	
2.8784	+2.8	+1.6	-1.8	+0.5
3.0887	+2.6	+0.2	-2.5	+0.2
3.2885	+0.2	-0.9	-0.9	+0.2

Wegen der geringen Dispersion im Gebiet des Anstieges der ersten Bande sind die Abweichungen hier größer als bei den anderen Ästen.

Es ergibt sich so ein mittlerer Fehler im K von $\pm 2\%$; ein Fehler, der sich bei mehrmaliger Ausmessung der Platte noch bedeutend verringern läßt.

B. Sektoren-Methode mit Funken.

Der Ersatz des Lichtbogens durch eine Funkenstrecke zwischen geeigneten Elektroden, für die wir in der Regel Aluminium-Messing benutzen, in Sonderfällen, wenn es sich darum handelt, noch bis zur Linie 186 $m\mu$ zu kommen, nur Aluminium, ist notwendig, wenn man im Gebiet unter 220 $m\mu$ messen will. Der Abstand der Elektroden beträgt 2 mm. Die Hochspannungs-Anlage besteht aus einem Funken-Induktor, der aus der Stadtleitung mit 220 Volt 5 Amp. Gleichstrom betrieben wird. Der Primärstrom wird mit einem Tesla-Motor-Unterbrecher unterbrochen. Parallel zur Funkenstrecke sind 6 untereinander parallel geschaltete Leydener Flaschen (ca. 12000 cm) angeschlossen. Um eine möglichst starke Konzentration der kürzerwelligen unter Zurückdrängung der längerwelligen Strahlen zu erzielen, befindet sich die Funkenstrecke innerhalb der Brennweite ($f = 160$ mm) des einfachen Quarz-Kondensors. In letzter Zeit haben wir die Anordnung etwas geändert, indem wir statt des Kondensors von 160 mm Brennweite einen solchen von 80 mm benutzen. Die Funkenstrecke kommt dann im Abstand von 60 mm innerhalb der Brennweite des Kondensors zu stehen. Ferner wurden zur Schonung des Induktors zwischen Sekundärklemmen und Leydener Flaschen 2 Drosselspulen eingeschaltet, was sich in einem bedeutend gleichmäßigeren Gang des Funkens bemerkbar machte.

Wenn nun die Lichtschwächung mit normaler Drehzahl des Sektors (ca. 2000 ts./min.) bewirkt wurde, dann ergaben sich Unstimmigkeiten in der Absorptionskurve, weil die Drehzahl des Sektors größer als die Funkenzahl war. Der Sektor konnte also manchmal die Cuvette freigeben, ohne daß eine Exposition erfolgte. Als die Drehzahl durch ein Vorgelege auf ca. 120 ts./min. verringert wurde, verschwanden die Unstimmigkeiten. Die Meßpunkte der Kurventafel zeigten die gute Übereinstimmung mit der Normalkurve.

C. Modifizierte Methode Winther mit Lichtbogen.

Die optische Anordnung war die gleiche wie bei der Sektoren-Methode. Das von Winther benutzte Gitter aus Drahtgeflecht wurde ersetzt durch ein von Zeiß-Jena hergestelltes Gitter auf versilberter Quarzplatte (Durchlaß

10%), das sich in seiner Handlichkeit bestens bewährte. Das Gitter wurde direkt vor dem Rhombus befestigt, wo sonst die Cuvetten hängen, die hier auf einem besonderen Stativ unmittelbar vor dem Gitter angebracht waren. Zur Kompensation der Reflexions- und Absorptions-Verluste der Quarzplatte des Gitters wurde im Strahlengang des die Lösung durchsetzenden Strahlenbündels ebenfalls am Rhombusrohr eine gleich dicke Quarzplatte befestigt.

Die Übereinstimmung der so erhaltenen Punkte mit der Kurve ist evident und der beste Beweis für die Brauchbarkeit der Sektoren-Methode, da die Gitter-Methode in dieser Anordnung — eine einzige Lichtquelle — theoretisch einwandfrei ist. (Gleiche Belichtungszeit mit gleicher Lichtstärke.)

D. Modifizierte Methode Winther mit Funken.

Um aber auch die mit der Sektoren-Methode und Funken erhaltenen Punkte unterhalb 220 μ zu kontrollieren, wurde die Winthersche Anordnung auch mit Funken benutzt. Da sich bei der ersten Anordnung Unstimmigkeiten ergaben, wurden Gitter und Kompensations-Quarzplatte nicht mehr zwischen Cuvetten und Rhombus, sondern vor den Cuvetten am Kondensator angebracht.

Wie die Kurventafel zeigt, fallen die so erhaltenen Punkte mit der Kurve vollständig oder nahe zusammen. Systematische Abweichungen sind nicht festzustellen.

Die von uns benutzte Methode hält also sehr wohl einen Vergleich mit einwandfreien Methoden aus. Die mit ihr erhaltenen Absorptionswerte lassen sich jederzeit reproduzieren. Und ein Fehler von 2%, der sich, wie bemerkt, durch mehrmaliges Nachmessen wesentlich verringern läßt, ist für Absorptions-Untersuchungen des Chemikers, mag es sich nun um die optische Untersuchung von Molekülverbindungen handeln oder um die Aufklärung konstitutioneller Verschiedenheiten, in den allermeisten Fällen zulässig und kann keinesfalls ein Verwerfen der raschen und bequemen Methode rechtfertigen. Die photographische Spektrophotometrie hat noch den Vorteil, daß sie eine Absorptionskurve in allen Einzelheiten verfolgen läßt und nicht wie die licht-elektrische auf die starken Linien linienärmerer Spektren beschränkt bleibt.

E. Methode nach V. Henri.

Als Lichtquelle diente der Funken zwischen Messing-Aluminium-Elektroden, wie weiter oben angegeben. Um eine größere Konstanz des Funkens zu erzielen, wurde die Funkenstrecke nur 1 mm lang genommen. In 145 mm Abstand vom Funken befand sich ein Quarz-Kondensator von 160 mm Brennweite. Die Cuvetten wurden unmittelbar vor dem Spalt auf einem besonderen Stativ, das auf der optischen Bank stand, aufgehängt. Mit dieser Anordnung war eine bedeutende Helligkeit zu erreichen. Mit ganz engem Spalt (0.03 mm) war die Al-Linie 185.7 μ mit guter Schwärzung in 5 Sek. zu bekommen. Zur sukzessiven Aufnahme von Lösungsmittel- und Lösungs-Spektrum wurde eine Spaltblende mit 3 gegeneinander versetzten Löchern benutzt, und zwar wurde zuerst das Lösungs-, dann das Lösungsmittel- und dann nochmals das Lösungs-Spektrum, aber mit anderer Belichtungszeit, aufgenommen. Diese Anordnung erspart für zwei Werte von K je eine Aufnahme des Lösungsmittels. Gleichzeitig ist diese Anordnung auch praktisch zur Kontrolle der Konstanz des Funkens, indem man oben und unten Lösungsmittel mit gleicher Belichtungszeit und dazwischen die Lösung aufnimmt. Wenn der Funken am

Ende der Aufnahme noch dieselbe Intensität (und Lage) besitzt wie am Anfang, dann muß die Stelle gleicher Helligkeit oben und unten auf einer Linie liegen. Das Ausmessen der so erhaltenen Spektren erfolgt besonders leicht; durch genaues Abpassen der Löcher der Spaltblende ist die Trennungslinie kaum bemerkbar zu erhalten.

Die derart für Kaliumchromat in Wasser erhaltenen Extinktionswerte wurden auf die mit der Sektoren-Methode erhaltene Kurve bezogen und damit die Schwarzschildsche Konstante n berechnet. Die folgende Tabelle ergibt die betreffenden Werte:

Tabelle IV.

$m\mu$	207.5	213.5	217.7	221.8	234.8	240.0	246.0	288.7
n	0.804	0.832	0.832	0.813	0.861	0.813	0.795	0.813
$m\mu$	293.4	298.0	396.0	402.0	408.0	Mittel 0.83		
n	0.851	0.832	0.804	0.841	0.822			

Analog den Befunden von Ley ist ein deutlicher Gang der Konstante mit der Wellenlänge nicht festzustellen.

Bei Benutzung der Henrichschen Methode ist selbstverständlich auf äußerste Konstanz des Funkens auf möglichst große Zeit zu achten. Bei einem Funken, bei dem eine Inkonzanz mit dem Auge kaum wahrnehmbar war, ergaben sich bei längeren Belichtungszeiten (Verhältnis 1 : 20) Fehler im K bis zu 100 %. Diese Inkonzanz ist zum Teil auch auf Resonanz zwischen der Zahl der Unterbrechungen und dem Schwingungskreis der Funkenstrecke zurückzuführen. Ein anderer Fehlergrund liegt in der mangelnden Genauigkeit der Zeitbestimmung bei geringen Belichtungszeiten (5 Sek.).

Die Kompensation der Absorption des Lösungsmittels.

Da man bei Absorptionsmessungen an Lösungen nicht die Summe der Absorption von gelöstem Stoff und Lösungsmittel, sondern nur die des ersteren haben will, müssen die Fehler, die durch die Eigenabsorption des Lösungsmittels entstehen, ausgeschaltet werden.

Das meistbenutzte Verfahren dazu besteht darin, daß man das meßbar geschwächte zweite Lichtbündel erst nach Durchgang durch eine Cuvette mit Lösungsmittel in derselben Schichtdicke durch den Spalt treten läßt. Diese Methode ist bequem und genau, aber nur dann, wenn entweder die Absorption des Lösungsmittels gegenüber der des gelösten Stoffes kleiner ist als die Empfindlichkeitsgrenze der Methode (also kleiner als 1 %). Oder wenn bei stärkerer Absorption des Lösungsmittels das Volumen des gelösten Stoffes, um das die Schichtdicke des Lösungsmittels verringert wird, minimal ist, so daß also die wirksamen Schichtdicken des Lösungsmittels in der Lösungs- und Kompensations-Cuvette nicht wesentlich verschieden sind, d. h. nicht mehr als um 1–2 %. Nehmen wir z. B. an, der Extinktionskoeffizient K eines Stoffes (in CCl_4) betrage bei 242.5 $m\mu$ 8.4 und die Konzentration des Stoffes im Lösungsmittel sei zweifachmolar (sein Volumenanteil in der Lösung sei 10 %). Die Konzentration des CCl_4 ist dann ca. 9.3-molar, während sie in der Lösungsmittel-Cuvette ca. 10.4 ist. Die molare Extinktion des Tetrachlorkohlenstoffes bei 242.5 $m\mu$ beträgt rund 2.8. Die Extinktion in der Lösungs-Cuvette ist also $(2.8 \times 9.3) + (8.4 \times 2) = 42.8$, die der Lösungs-Cuvette (2.8×10.4)

= 29.1. Zieht man also die Extinktion der Lösungsmittel-Cuvette = 29.1, was die Kompensation bedeutet, von der der Lösungs-Cuvette = 42.8, ab, so erhält man für die molare Extinktion des gelösten Stoffes $13.7 : 2 = 6.85$, während sie tatsächlich 8.4 beträgt, was einem Fehler von ca. 18.4% entspricht, der sich nach kürzeren Wellenlängen noch mehr vergrößert, wenn die Absorption des CCl_4 rascher ansteigt als die des gelösten Stoffes. Je stärker also die Extinktion des gelösten Stoffes im Verhältnis zu der des Lösungsmittels ist, desto geringer wird auch der Einfluß einer Volumendifferenz. Kennt man die Absorption des Lösungsmittels, so läßt sich auf rechnerischem Wege der Fehler ausschalten, unter der Voraussetzung, die ja zumeist hinreichend erfüllt ist, daß das Volumen des gelösten Stoffes in der Lösung das gleiche ist wie im reinen Zustand.

Ist die Konzentration des gelösten Stoffes beträchtlich, und absorbiert das Lösungsmittel bereits wesentlich, so ist besonders bei geringer Extinktion des gelösten Stoffes eine andere Methode vorzuziehen, die der Kompensation mit effektiver Schichtdicke. Dazu muß, was leicht möglich ist, wenn der gelöste Stoff eine Flüssigkeit ist, sein Volumen in der Lösung genau bekannt sein. Dann kann man, unter Benutzung von Mikrometer-Cuvetten, die Schichtdicke der Lösungsmittel-Cuvette um das diesem Volumen entsprechende Schichtelement verringern.

Wenn andernfalls die Absorption des Lösungsmittels bekannt ist, kann man auch so verfahren, daß man statt Lösungsmittel die Lösung selbst, aber in geringerer Schichtdicke, einschaltet. Hier handelt es sich also nicht mehr darum, die Absorption des Lösungsmittels automatisch auszuschalten — das geschieht hier rechnerisch —, sondern nur die durch Reflexion eintretenden Verluste, über die weiter unten Näheres folgt. Die Anordnung entspricht dem Gebrauch des Schulzschens Glaskörpers.

Wichtiger und die einzig mögliche ist diese Methode der verschiedenen Schichtdicken zur Messung reiner, unverdünnter Flüssigkeiten. Wie das vielfach geschieht, gegen die Lösungs-Cuvette einfach eine leere zu schalten, ist falsch, weil die Reflexionsverluste an der gefüllten und leeren Cuvette zu verschieden sind und die Fehler, je weiter man ins Ultraviolett kommt, wegen der steigenden Brechungsindices größer werden. Dieser Fehler verringert sich, wenn man nicht eine leere, sondern eine Cuvette mit einem Stoff von ähnlichem Brechungsindex einschaltet. Dabei wird aber, was wohl meistens der Fall ist, die Eigenabsorption dieses Mediums beträchtliche Fehler verursachen.

Die beiden Fehler werden behoben, wenn man eine Cuvette mit der gleichen unverdünnten Flüssigkeit wie in der Meß-Cuvette, aber in möglichst geringer Schichtdicke, einschaltet und für die Extinktions-Berechnung dieses Schichtelement in Abzug bringt.

Die folgende Tabelle bringt die Extinktionen für Tetrachlorkohlenstoff in Hexan als Lösungsmittel a) gegen Hexan in gleicher Schichtdicke und b) gegen die gleiche Lösung in geringerer Schichtdicke geschaltet. Die Konzentration des CCl_4 ist beträchtlich (0.54-molar), aber die Extinktionen sind in einem Gebiet gemessen, wo die Absorption des Hexans noch zu vernachlässigen ist. Daher sind beide Methoden vergleichbar und müssen die gleichen Werte ergeben, was auch tatsächlich der Fall ist. (Die Werte von b sind direkte Meßwerte, die von a aus der Kurve interpoliert.)

Tabelle V.

$\lambda m\mu$...	247.3	244.5	239.8
K a)	1.2450	2.0420	4.5500
K b)	1.2485	2.0375	4.5730
Diff. ...	-0.32 %	+0.20 %	-0.50 %

Die obenerwähnten Reflexionsverluste berechnen sich nach der Fresnel'schen Gleichung $R = \frac{(1-n)^2}{(1+n)^2}$. Für CCl_4 und Wasser erhält man so unter Benutzung der für ca. 250 $m\mu$ annähernd extrapolierten Brechungsindices (n_{CCl_4} ca. 1.525 und $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ca. 1.377) bei dieser Wellenlänge Reflexionsverluste von approximativ 8.6 und 5.0%.

Schaltet man also gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff zur Kompensation Wasser, so läßt das Wasser an die 4% mehr Licht eintreten als Tetrachlorkohlenstoff. Es ergibt sich also schon ein merklicher Fehler. In diesem Falle müßte die Absorptionskurve mehr nach Rot liegen, als die unter Gegenschaltung von CCl_4 in geringerer Schichtdicke erhaltene.

Cuvetten.

Die Cuvetten müssen möglichst für alle Lösungsmittel verwendbar sein. Cuvetten mit aufge kitteten Platten sind z. B. für Messungen in konz. Schwefelsäure unbrauchbar. Die von uns benutzten¹¹⁾ erfüllen diese Bedingung vollkommen und haben sich gut bewährt. Sie bestehen aus paarweise geschliffenen Glasringen von auf 0.01 mm bekannter Höhe, auf die mittels eines passenden, verstellbaren Halters mit Federn Quarzplatten aufgepreßt werden. Die Lösungen kommen so nur mit Glas und Quarz in Berührung. Durch Benutzung von Quarz-Einlegeplatten lassen sich mit diesen Cuvetten noch ganz geringe Schichtdicken erzeugen. Wir benutzen solche bis 0.2 mm herunter.

Praktisch sind auch die von verschiedenen Firmen hergestellten Mikrometer-Cuvetten, die, da die Quarzplatten aufge kittet sind, allerdings nicht für Schwefelsäure brauchbar sind, aber jede Schichtdicke zwischen 50 und 0.01 mm herzustellen erlauben. Für die mit allen Kombinationen zwischen den von uns benutzten Schichtdicken und Sektoren erzielbaren Extinktionen

haben wir nach der Gleichung $\log e = \log \left(\frac{\log \frac{I_0}{I}}{d} \right)$ eine Tabelle berechnet, die die Arbeit sehr erleichtert.

Sensibilisierung.

Die gewöhnlichen Platten sind nur bis etwa 220 $m\mu$ empfindlich. Um, vor allem unter Benutzung des Funkens, weiter ins Ultraviolett zu kommen, ist Sensibilisierung nötig, oder man muß gelatine-ärmere Platten anwenden.

Die Herstellung von Schumann-Platten ist zu umständlich; auch sind sie zu empfindlich in der Behandlung. Ebenso ist das von J. Duclaux und P. Jantet¹²⁾ angegebene Verfahren der Schwefelsäure-Behandlung von gewöhnlichen Platten bei dem großen Plattenverbrauch für Absorptions-

¹¹⁾ B. 57, 1331 [1924]; s. a. Hüttig, Z. El. Ch. 31, 394 [1925]. — Hersteller: C. Zeiß, Jena.

¹²⁾ Journ. de Physique et le Radium [6] 2, 156 [1921].

messungen unbequem. Gut anwendbar ist das von Th. Lyman¹³⁾ empfohlene Verfahren, gewöhnliche Platten mit Lösungen von fluorescierenden Stoffen, z. B. blau fluorescierendem Maschinenöl, zu behandeln. Nach einer Reihe von Versuchen kamen wir auf die Benutzung von Vaseline albiss. zum Sensibilisieren. Weniger gut hat sich Paraffinöl bewährt. Wir reiben die Vaseline mit einem Wattebausch in die Schicht ein. Der Überschuß wird mit Watte soweit abgerieben, daß die Platte schwachen, aber ganz gleichmäßigen Glanz besitzt. Vor dem Entwickeln wird die Vaseline durch Baden in Aceton entfernt und die Platte noch unter Wasser sanft abgerieben, um ein möglichst gleichmäßiges Eindringen des Entwicklers zu erreichen. So behandelte Platten neigen auch bei langem Quälen im Entwickler nicht zum Schleiern. Mit dieser Sensibilisierung erhält man die Aluminiumlinie 186 μ bei solcher Belichtungszeit, daß das blaue Gebiet noch nicht übermäßig überstrahlt ist.

Für das sichtbare Gebiet und das kurzwellige Ultrarot bis 800 μ hat sich folgende Vorschrift bewährt: Gewöhnliche, klar arbeitende Platten werden 4 Min. bei 18—20° in nachstehendem Bad behandelt. Man mischt:

50.0 ccm destilliertes Wasser,
 25.0 ccm 96-proz. Alkohol,
 2.0 ccm 0.1-proz. alkohol. Lösung von Äthylrot,
 1.5 ccm 0.1- „ „ „ „ Pinacyanol,
 1.5 ccm 0.1- „ „ „ „ Dicyanin.

Nach dem Bad wird die Platte, ohne vorheriges Abspülen, mit einem Ventilator möglichst rasch getrocknet.

Für Sensibilisierung über 800 bis gegen 950 μ benutzt man das von G. Scheibe¹⁴⁾ synthetisierte Lepidin-Dicyanin. Man arbeitet damit wie mit Dicyanin.

Zum Schluß noch eine einfache Einstellmethode für die Photometrier-Einrichtung in Verbindung mit dem Zeißschen Spektrographen für Chemiker mit Quarz-Fluorit-Achromaten.

Man dreht die Camera in die optische Achse, klappt das Rhombusrohr hoch und entfernt Prisma, Kondensator und Matt-Quarzplatte. Dann bringt man die Lichtquelle genau in die optische Achse, was an dem aus der Kollimator-Linse austretenden Lichtbündel und an dem Spaltbild auf der Mattscheibe der Kamera festzustellen ist. Nun setzt man die Kondensator-Linse wieder ein und stellt auf größtmögliche Helligkeit, die über das ganze Spaltbild vollständig gleichmäßig verteilt sein muß, durch Heben und Senken des Kondensators ein. Dann klappt man das Rhombusrohr wieder ein und stellt durch Drehen des Rhombus um seine horizontale Achse auf gleiche Helligkeit der beiden Hälften des Spaltbildes ein. Hierauf setzt man das Prisma wieder ein und bringt die Camera wieder in Normalstellung. Die Trennungslinie wird mit Hilfe der Stellschraube unter der Camera genau in die Mitte der Blende gebracht.

¹³⁾ Nature **112**, 202 [1923].

¹⁴⁾ G. Scheibe, Dissertat., Erlangen 1918; B. **57**, 1331 [1924].