

Eine Methode zur Auswertung photometrischer Messungen bei Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes

VON HEINZ HOLZAPFEL

Mit 12 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die bei der Auswertung einer Eich-Meßreihe zur photometrischen Bestimmung von Nitrit beobachtete angenäherte Linearität des mittleren Extinktionskoeffizienten als Funktion der Konzentration wird bei der Prüfung zahlreicher in der Literatur veröffentlichter Meßwertreihen — zumindest in Konzentrations-Teilbereichen — in weit überwiegender Zahl der Fälle bestätigt. Bei Vorliegen „scheinbarer“ Abweichungen vom BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetz gelingt die Erklärung des angenähert linearen Verlaufs auf Grund der bekannten Theorie der Absorption nicht-monochromatischen Lichts. In einem theoretisch besonders einfachen Fall konnte nachgewiesen werden, daß die Absorption nicht nur einer endlichen Zahl von Spektrallinien, sondern auch kontinuierlichen Lichts zu angenähert linearen Kurven führen kann. Nach Mitteilung der Formeln für die Grenzwerte des Extinktionskoeffizienten und seiner Ableitung nach der Konzentration für $c \rightarrow 0$ wird auf die Bedeutung des ersteren zur Gewinnung der „wahren BEERSchen Tangente“ hingewiesen. — Bei Vorliegen „wahrer“ Abweichungen vom BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetz läßt sich zeigen, daß die Annahme von Assoziationsgleichgewichten in gewissen Fällen ebenfalls zu quasi-linearer Abhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten von der Konzentration führt. — Schließlich wird die praktische Anwendung der Methode beschrieben.

Auf die Bedeutung der Photometrie als apparativ relativ einfacher physikalischer Analysenmethode braucht an dieser Stelle nicht besonders hingewiesen zu werden. Die oft hohe Empfindlichkeit macht sie besonders für die immer mehr an Interesse gewinnende Spurenanalyse wertvoll. Gerade für letztere ist auch die Genauigkeit photometrischer Methoden, die man — natürlich je nach Aufwand — mit etwa drei relativen Prozent anzugeben pflegt, durchaus ausreichend. Bildet doch bei der Spurenanalyse die Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen aus den verwandten Chemikalien oft größere Fehlermöglichkeiten. Andererseits läßt sich aber die Genauigkeit photometrischer Messungen durch Anwendung sogenannter Präzisionsmethoden noch weitgehend steigern.

Gilt für eine photometrische Bestimmungsmethode das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz (in der Folge abgekürzt „BEERSches Gesetz“ genannt), so ist auch die Auswertung der Messung höchst einfach. Schwierigkeiten ergeben sich aber bei Abweichungen vom BEERSchen Gesetz. Handelt es sich um sogenannte „scheinbare“, also physikalisch begründete, so kann bei Verwendung von Spektralphotometern durch geeignete Wahl der Wellenlänge (die Wellenlänge des verwandten Lichts soll der eines möglichst flachen Absorptionsmaximums entsprechen!) oft Abhilfe geschaffen werden. Manchmal stehen aber nur einfache Photometer zur Verfügung (Verwendung durch Farbfilter gefilterten Glühlampenlichts), gelegentlich handelt es sich auch um „wahre“ Abweichungen, die chemische Ursachen (Dissoziation, Assoziation, Mediumeffekte usw.) haben. In solchen Fällen muß man dann zu Eichkurven Zuflucht nehmen. Da sie in diesen Fällen jedoch nicht mehr linear verlaufen, ist ihr Verlauf zwischen den Meßwerten einer ziemlichen Willkür ausgesetzt. Diese läßt sich auch nicht ohne weiteres durch Vergrößerung der Anzahl der Meßwerte beheben, da die natürliche Streuung der Meßwerte diesen Versuch sehr behindert. Ausgleichsrechnung setzt die Kenntnis der Funktion der Eichkurve voraus. Für die Auswertung wäre es in solchen Fällen also ein sehr großer Vorteil, wenn man zwischen den einzelnen Meßwerten liegende Punkte der Eichkurve berechnen könnte.

Als bei der Auswertung der Eich-Meßreihe für die photometrische Bestimmung des Nitrits nach der Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Methode

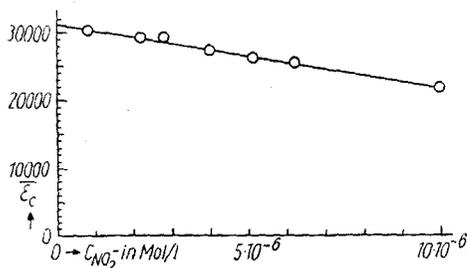


Abb. 1. Mittlerer Extinktionskoeffizient \bar{k} als Funktion der Nitritkonzentration bei der photometrischen Nitritbestimmung (Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Methode)

(LANGE-Kolorimeter, Glühlampenlicht, mit Farbfilter gefiltert) der mittlere Extinktionskoeffizient als Funktion der Nitritkonzentration dargestellt wurde, ergab sich eine fallende Gerade (Abb. 1).

Mit Ausnahme eines einzigen liegen die Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten recht gut auf der gezeichneten Geraden. Da eine solche lineare Beziehung zwischen Extinktionskoeffizienten und Konzentration ein einfaches Verfahren zur Berechnung der Extinktion als Funktion der Konzentration zu liefern versprach, interessierte uns, ob das genannte Verhalten des Extinktionskoeffizienten rein zufällig zustande gekommen war, oder ob es von allgemeinerer Gültigkeit sei. Da uns zur Zeit der Messungen lediglich

ein LANGE-Kolorimeter zur Verfügung stand, wir aber wissen wollten, wie sich Meßreihen verhielten, die mit Licht stärker monochromatischen Charakters erhalten worden waren, so prüften wir zahlreiche photometrische Meßreihen, deren Zahlenwerte in der Literatur verfügbar waren.

Um Willkür bei der Auswahl der zu prüfenden Meßreihen, die ein für die gefundene Beziehung zu günstiges Bild hätte ergeben können, auszuschließen, prüften wir alle in der „Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)“ von Band 130 bis 149 veröffentlichten photometrischen Arbeiten¹⁾. Lediglich solche Meßreihen wurden ausgelassen, bei denen sich das BEERSche Gesetz als streng gültig erwies, da in diesem Fall die Linearität des Extinktionskoeffizienten selbstverständlich ist. Zwei weitere Meßreihen mußten deshalb unberücksichtigt bleiben, weil die mittleren Extinktionskoeffizienten so stark streuten, daß durch ihre Werte als Funktion der Konzentration keine sinnvolle, stetige (auch nicht einmal nicht-lineare) Kurve gelegt werden konnte²⁾.

Da die mittleren Extinktionskoeffizienten je nach Empfindlichkeit der zu prüfenden Methoden in ihrer Größenordnung sehr unterschiedlich sind, und demgemäß auch die Konzentrationsbereiche, in denen Messungen möglich sind, war es notwendig, eine reduzierte Darstellung anzuwenden, um die Kurven verschiedener Arbeiten vergleichen zu können. Zu diesem Zweck wurde der Grenzwert des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$, der graphisch mit Hilfe des linearen Teils der Kurve ermittelt wurde, willkürlich gleich hundert gesetzt. Der dadurch festgelegte Reduktionsfaktor a :

$$a = 100/\bar{\epsilon}_0 \quad (1)$$

diente dann sowohl zur Berechnung des reduzierten mittleren Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}_{c, \text{red.}}$:

$$\bar{\epsilon}_{c, \text{red.}} = \bar{\epsilon}_c \cdot a \quad (2)$$

als auch zur Berechnung der zugehörigen, reduzierten Konzentration $c_{\text{red.}}$:

$$c_{\text{red.}} = c/a. \quad (3)$$

Die Abb. 2 bis 6 zeigen die bei der Prüfung erhaltenen reduzierten mittleren Extinktionskoeffizienten als Funktion der reduzierten Konzentration dargestellt. Das Ergebnis der Prüfung ist etwa in folgender Weise zu interpretieren: Bei geringen Abweichungen vom BEERSchen Gesetz (geringe Neigung der Kurven (Abb. 2)) liegen die Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten fast ausnahmslos auf einer Geraden. Bei größeren Abweichungen (stärkere Neigung der Kurven Abb. (3–5))

¹⁾ Literatur siehe Text der Abb. 2–6.

²⁾ Wir konnten bei der Prüfung dieser beiden Meßreihen nicht entscheiden, ob die starke Streuung darauf beruht, daß die mitgeteilten Extinktionswerte aus Messungen bei verschiedener (aber nicht mitgeteilter) Schichtdicke berechnet worden waren, oder darauf, daß die Messungen an sich sehr fehlerhaft sind.

treten auch, besonders bei niedrigen Konzentrationen, Abweichungen von der Linearität auf. Trotzdem kann man aber feststellen, daß wenig-

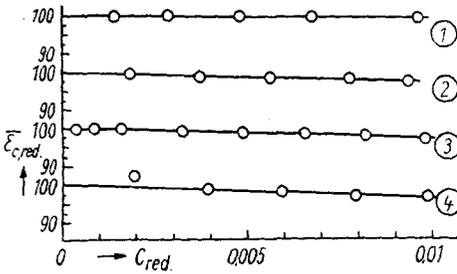


Abb. 2

- (1) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **143**, 168 (1954). (2) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **143**, 86 (1954). (3) S. GERICKE u. B. KURMIES, Z. analyt. Chem. **137**, 15 (1952). (4) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **143**, 91 (1954).

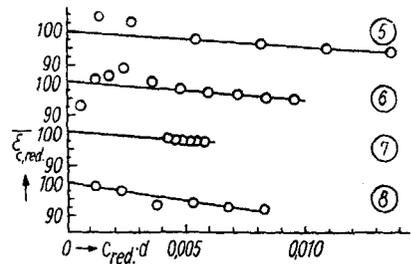


Abb. 3.

- (5) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **144**, 401 (1955). (6) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **143**, 161 (1954). (7) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **141**, 321 (1954). (8) W. NIELSCH, Z. analyt. Chem. **142**, 30 (1954).

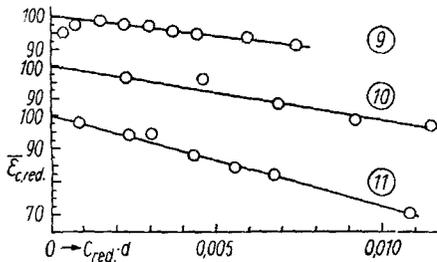


Abb. 4.

- (9) W. NIELSCH u. G. BÖLTZ, Z. analyt. Chem. **143**, 13 (1954). (10) W. NIELSCH u. L. GIEFER, Z. analyt. Chem. **145**, 347 (1955). (11) Eigene Bestimmungen von Nitrit, vgl. Abb. 1.

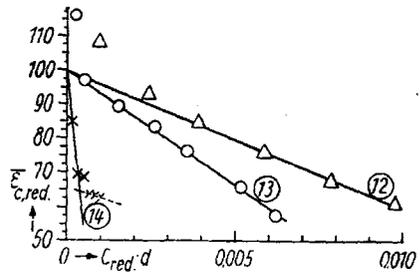


Abb. 5.

- (12) Eigene Bestimmungen von Nickel, nach dem Nickel(IV)-Dimethylglyoxim-Verfahren von P. WULFF und A. LUNDBERG, Beih. Z. Ver. Deutsch. Chemiker Nr. 48, 76 (1944) in der Ausführungsvorschrift von VEB Carl Zeiss Jena, „Absolutkolorimetrische Metallanalysen mit dem PULFRICH-Photometer“, Kommissionsverlag von Gustav Fischer, Jena 1950. (13) G. JANTZSCH u. P. ZEMEK, Z. analyt. Chem. **139**, 249 (1953). (14) M. SVACH, Z. analyt. Chem. **149**, 325 (1956).

stens in Konzentrations-Teilgebieten die Linearität recht gut erfüllt ist. Abb. 6 enthält zwei Meßreihen, bei denen die mittleren Extinktionskoeffizienten mit der Konzentration ansteigen. Die Abbildung zeigt aber, daß unabhängig vom Vorzeichen des Richtfaktors die Linearität, besonders bei der Meßreihe (16), recht gut gilt.

Die Kurven der Abb. 2 bis 5 wurden nach dem Grad ihrer Neigung geordnet. Wir fanden nun, daß für die ersten Meßreihen moderne Geräte mit weitgehend monochromatischen Lichtquellen verwandt worden waren, während bei den Arbeiten, denen wir die für die letzten Kurven dienenden Werte entnahmen, meist einfache Photometer, die mit durch Farbfilter gefiltertem Glühlampenlicht arbeiten, Verwendung gefunden hatten. Diese Beobachtung führt sofort zu der Vermutung, daß in den genannten Fällen die Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten durch die Nicht-Monochromasie des verwandten Lichts bedingt wird.

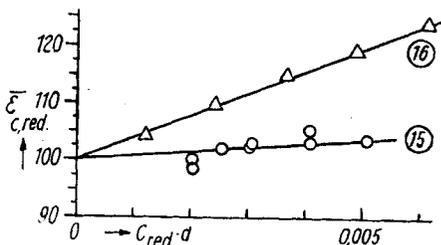


Abb. 6.

(15) W. DIEMAIR u. K. BOEKHOFF, Z. analyt. Chem. **139**, 352 (1953). (16) HEINZ POHL, Z. analyt. Chem. **133**, 322 (1951).

Die Abhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten von der Konzentration bei der Absorption polychromatischen Lichts ist von G. KORTÜM und H. v. HALBAN³⁾, TH. W. SCHMIDT⁴⁾ und E. ASMUS⁵⁾ bereits erschöpfend theoretisch behandelt worden.

Die Formel für diese Abhängigkeit lautet:

$$\bar{E} = \bar{\epsilon}_c \cdot c \cdot s = \log \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{0\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{0\lambda} \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot s} d\lambda} \quad (4)$$

Hierin bedeutet E die Extinktion, ϵ den Extinktionskoeffizienten (mittlere Werte sind überstrichen), c die Konzentration des farbigen Stoffs in Mol/l, s die Schichtdicke in cm, λ die Wellenlänge und Φ_0 die Intensität des in die Küvette eintretenden Lichts.

Zur Auswertung der Formel ist Voraussetzung, daß man die Funktionen der Wellenlängen-Abhängigkeit sowohl der Intensität des verwandten Lichts als auch des Extinktionskoeffizienten des farbigen Stoffs kennt. Auch dann ist sie meist nur durch Reihenentwicklungen möglich und daher recht umständlich.

Verwendet man Licht von Spektrallampen und blendet man mittels Filter alle Spektrallinien bis auf einige, wenige heraus, dann kann man in erster Näherung Intensität und Wellenlänge dieser Linien wie auch die

³⁾ G. KORTÜM u. H. v. HALBAN, Z. physik. Chem. A **170**, 212 (1934).

⁴⁾ TH. W. SCHMIDT, Z. Instrumentenkunde **55**, 336, 357 (1935).

⁵⁾ E. ASMUS, Optik **9**, 108 (1952).

Extinktionskoeffizienten bei den gleichen Wellenlängen als konstant ansehen. Formel (4) läßt sich dann schreiben:

$$\bar{E} = \bar{\epsilon}_c \cdot c \cdot s = \log \frac{\sum_1^n \Phi_{0,1}}{\sum_1^n \Phi_{0,1} \cdot 10^{-\epsilon_1 \cdot c \cdot s}} \quad (5)$$

Noch einfacher wird die Auswertung, wenn man sich auf lediglich zwei Spektrallinien beschränkt. Da man bei analytischen, photometrischen Messungen die Intensitäten nur als relative Werte anzugeben pflegt, wobei z. B. die Intensität des in die Küvette eintretenden Lichts mit der relativen Intensität „100 Skalenteile“ bezeichnet wird, so vereinfacht sich die Formel schließlich zu:

$$\bar{E} = \bar{\epsilon}_c \cdot c \cdot s = \log \frac{100}{I_{r,h} \cdot 10^{-\epsilon_h \cdot c \cdot s} + (100 - I_{r,h}) \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot c \cdot s}} \quad (6)$$

Hierin gelten die gleichen Bezeichnungen, außerdem bedeutet $I_{r,h}$ die relative Intensität der Hauptlinie (in Skalenteilen), h ist der Index der Haupt-, n der Nebenlinie.

Es interessierte nun die Frage, inwieweit sich Linearität des mittleren Extinktionskoeffizienten als Funktion der Konzentration ergeben würde, wenn man in Gleichung (6) den Meßbedingungen möglichst entsprechende Werte einsetzt.

Die relativen Intensitäten der Haupt- und Nebenlinie wurden beide gleich 50 Skalenteile gesetzt. Der Grenzwert des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$ wurde zu 22857 (entsprechend dem bei der Nitritbestimmung nach dem Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Verfahren erhaltenen Wert) angenommen. Das Verhältnis V der Größen der Extinktionskoeffizienten der Haupt- und Nebenlinie wurde variiert (V ist als Parameter angegeben). Die Konzentration c wurde in einem Bereich variiert, der ebenfalls für die Nitritbestimmung nach dem genannten Verfahren gilt.

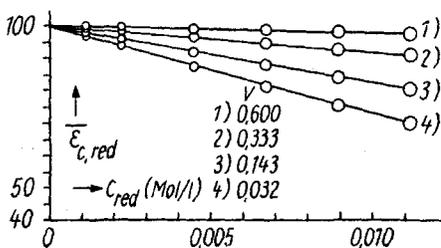


Abb. 7.

Abb. 7 zeigt die erhaltenen Ergebnisse in graphischer, reduzierter (vgl. S. 525) Darstellung. Zur besseren Beurteilung der Linearität wurde der Anfangswert des mittleren Extinktionskoeffizienten ($c_{red.} = 0$) mit dem jeweiligen Endwert ($c_{red.} = 0,0112$) durch eine Gerade verbunden.

Man erkennt leicht, daß bei geringen Abweichungen vom BEERSchen Gesetz ($V = 0,600$) die Linearität so gut erfüllt ist, daß die eingezeichneten Werte auf der Geraden zu liegen scheinen. Bei größerer Neigung der Kurven (d. i. bei größeren Abweichungen vom BEERSchen Gesetz) dagegen liegen die Werte bei mittleren Konzentrationen deutlich unterhalb

der entsprechenden Geraden. Für die quantitative Beurteilung der Fehler, die man macht, wenn man statt der exakt berechneten Werte der mittleren Extinktionskoeffizienten solche verwendet, die unter der Annahme völliger Linearität berechnet wurden, diene Tab. 1.

Tabelle 1

Die bei Anwendung der „Näherungsbeziehung“ begangenen Fehler in Prozent der exakt berechneten Werte als Funktion der Konzentration und der beiden Extinktionskoeffizienten als Parameter

c (Mol/l)	Fehler in % der exakt berechneten Werte für			
	$\epsilon_1 = 28571$	34285	39999	44285
	$\epsilon_2 = 17143$	11428	5714	1429
$4,0 \cdot 10^{-7}$	+ 0,115	+ 0,068	+ 0,122	+ 0,249
$8,0 \cdot 10^{-7}$	- 0,005	- 0,006	+ 0,217	+ 0,415
$1,6 \cdot 10^{-7}$	+ 0,015	+ 0,071	+ 0,333	+ 0,863
$2,4 \cdot 10^{-6}$	+ 0,008	+ 0,083	+ 0,422	+ 1,050
$3,2 \cdot 10^{-6}$	+ 0,010	+ 0,067	+ 0,323	+ 0,822
$4,0 \cdot 10^{-6}$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$	$\pm 0,000$

Der ungünstigste in Tab. 1 auftretende Fehler beträgt + 1,05%. Er liegt also noch innerhalb der bei photometrischen Bestimmungen ohnehin zu erwartenden Fehlergrenze. Man muß aber außerdem bedenken, daß die Geraden in Abb. 7 absichtlich nicht ausgleichend durch die Werte gelegt wurden, um gerade die Abweichungen von der Linearität deutlich zu zeigen. Bei der praktischen Anwendung der „Näherungsbeziehung“, wie die Gleichung:

$$\bar{\epsilon}_c = \bar{\epsilon}_0 - m \cdot c \tag{7}$$

in der Folge abgekürzt bezeichnet werden soll, wird man aber natürlich bestrebt sein, die Gerade möglichst ausgleichend durch die Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten im $\bar{\epsilon}_c/c$ -Diagramm zu legen, bei hohen Ansprüchen sogar mittels der Ausgleichsrechnung. Der Fehler würde in obigem Beispiel dann wesentlich kleiner als 1% ausfallen.

Als Ergebnis der in Abb. 7 wiedergegebenen Berechnungen darf man aussprechen, daß die Quasi-Linearität der Abhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten von der Konzentration bei der Absorption zweier Spektrallinien gleicher Intensität eine Eigenschaft der Funktion:

$$y = \frac{1}{x} \log \frac{2 I}{I \cdot 10^{-ax} + I \cdot 10^{-bx}} \tag{8}$$

darstellt, sofern gewisse Bedingungen hinsichtlich der Wahl der Größe der Konstanten I, a und b sowie des Bereichs, in dem x variiert wird, eingehalten werden.

Daß Gleichung (8) keine exakt lineare Funktion sein kann, ersieht man unmittelbar aus der Tatsache, daß ihre Ableitung y' nach x wiederum eine Funktion von x ist, und keine Konstante. Auch ergeben sich bereits untragbare Abweichungen von der Linearität, wenn man in Gleichung (6) die Konstanten einsetzt, die für die Kurve 3 der Abb. 7 gelten, den Konzentrationsbereich aber um das Zehnfache vergrößert.

Die Ergebnisse der Abb. 7 sollten nun auch für die Verwendung kontinuierlichen Lichts erweitert werden. Es wurde bereits bemerkt, daß die Anwendung der Formel (4) sehr umständlich ist. Wir beschränkten sie daher auf einen sehr einfachen Fall. Nach G. KORTÜM⁶⁾ kann eine einfache Absorptionsbande recht gut mit Hilfe der Funktion $\bar{\epsilon}_\lambda = \epsilon_{\max} \cdot 10^{-\beta (1/\lambda_0 - 1/\lambda)^2}$ wiedergegeben werden. Abb. 8 zeigt eine mit Hilfe dieser Funktion berechnete Absorptionsbande. Durch ihre „Kante“ wurde tangential eine Gerade gelegt. Man erkennt, daß innerhalb eines recht breiten Wellenlängengebietes die Abweichungen der Absorptionsbandenkante von der Linearität so gering sind, daß sie sich in der Zeichnung nicht bemerkbar machen.

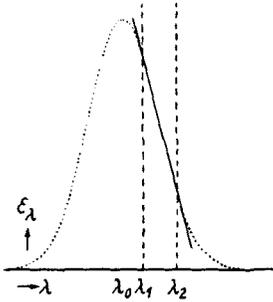


Abb. 8.

Wir dürfen also für unsere Berechnung die Wellenlängenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten in erster Näherung als linear ansehen. Der für die Rechnung in Betracht kommende Wellenlängenbereich λ_1 bis λ_2 ist durch zwei gestrichelte Senkrechte in Abb. 8 gekennzeichnet. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde weiterhin angenommen, daß die Intensität des zur Messung verwandten Lichts unabhängig von der Wellenlänge sei. Da die Berechnung einen Vergleich mit

den Ergebnissen der Abb. 7 zulassen sollte, wurde sie für $n = 1, 2, 4$ und ∞ Spektrallinien durchgeführt. „Unabhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge“ konnte dabei interpretiert werden durch die Forderung, daß alle jeweils für eine Berechnung verwandten Linien intensitätsgleich sein sollten, d. h.:

$$\Phi_g = \Phi_e \cdot n. \tag{9}$$

Hierin bedeutet Φ_g die Gesamtintensität des sich aus n Linien zusammensetzenden Lichts, Φ_e die Intensität der einzelnen Linie und n deren Anzahl.

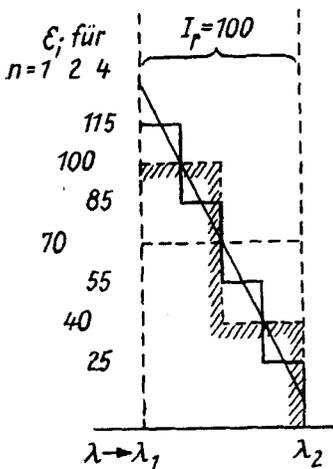


Abb. 9.

⁶⁾ G. KORTÜM, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 3. Auflage, 1955, S. 431.

Abb. 9 verdeutlicht die Wahl der Extinktionskoeffizienten für die Berechnung der mittleren Extinktionskoeffizienten mit n -Linien. Es ergibt sich eine Treppenkurve, deren Stufenhöhe mit wachsender Linienzahl abnimmt, und die schließlich für $n = \infty$ in die durch die Stufen gelegte Gerade übergeht.

Für die Berechnung der mittleren Extinktionskoeffizienten dienen die Formeln (4) und (5). Für die Berechnung der Grenzwerte des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$ wurden die leicht ableitbaren Formeln:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \bar{\epsilon}_c = \bar{\epsilon}_0 = \frac{\sum_1^n I_{r,i} \cdot \epsilon_i}{100} \quad (10)$$

und

$$\lim_{c \rightarrow 0} \epsilon_c = \bar{\epsilon}_0 = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{r,\lambda} \cdot \epsilon_\lambda \cdot d\lambda}{100} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) g(\lambda) d(\lambda)}{100} \quad (11)$$

verwandt.

Beide Formeln gelten unter der Bedingung, daß $\sum_1^n I_{r,i}$ bzw. $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{r,\lambda}$ gleich 100 gesetzt wird.

Ebenso leicht ließen sich die Formeln für den Grenzwert der Ableitung des mittleren Extinktionskoeffizienten nach der Konzentration für $c \rightarrow 0$ gewinnen, worauf nicht näher eingegangen werden kann:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \bar{\epsilon}'_c = \epsilon'_0 = -\frac{\ln 10}{2} \left(\frac{\sum_1^n \epsilon_i}{n} - \frac{\left(\sum_1^n \epsilon_i \right)^2}{n^2} \right) \quad (12)$$

bzw.

$$\epsilon'_0 = -\frac{\ln 10}{2} \left(\left(\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon_\lambda^2 d\lambda \right) - \left(\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon_\lambda d\lambda \right)^2 \right) \quad (13)$$

Abb. 10 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Bei Verwendung einer einzigen Linie erscheint das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz erfüllt. Das erklärt sich natürlich aus der Verwendung nur einer Spektrallinie (monochromatisches Licht!); andererseits kann man eben in vorliegendem Modellfall die Absorption kontinuierlichen Lichts nicht mit einer einzigen Linie beschreiben. Bei Verwendung von zwei Linien ergibt sich bereits eine recht erhebliche Neigung der Geraden, die mit dem Grenzwert der Ableitung des

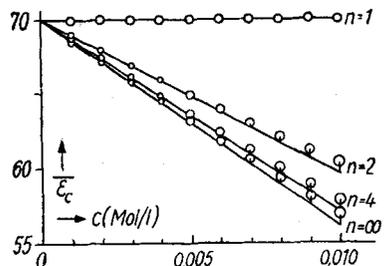


Abb. 10.

mittleren Extinktionskoeffizienten (Formel (12)) gezeichnet wurde. Außerdem weichen bei höheren Konzentrationen die Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten bereits recht merklich von der Linearität ab. Bei Verwendung von vier Linien wird die Neigung der Geraden noch beträchtlich größer. Geht man dagegen von vier Linien zu unendlich viel Linien über, so wird die Neigung nur noch verhältnismäßig wenig vergrößert. Auch sind die Abweichungen von der Linearität nicht merklich größer geworden. Zur quantitativen Beurteilung der Verhältnisse dient folgende Tab. 2. Man darf also wohl feststellen, daß Berechnungen der Absorption kontinuierlichen Lichts, wenigstens in dem gewählten, einfachen Beispiel, bei denen man zur Vereinfachung nur wenige Linien mit diskreter Intensität und diskreter Größe der zugehörigen Extinktionskoeffizienten verwendet, die Verhältnisse hinsichtlich der Ableitung des mittleren Extinktionskoeffizienten nach der Konzentration wenigstens qualitativ richtig wiedergeben. Die Abweichung des mittleren Extinktionskoeffizienten von der Linearität ändert sich dagegen kaum, wenn man statt mit unendlich vielen mit nur wenigen Linien rechnet.

Tabelle 2

Vergleich der mittels der „Näherungsbeziehung“ berechneten Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten für die Konzentration $c = 0,01$ mit den nach Formeln (4) u. (5) exakt berechneten

Linienzahl n	Mittlerer Extinktionskoeffizient m. d. „Näherungs- beziehung“ berechnet		Fehler	
		exakt berechnet	Differenz	Prozent
2	59,638	60,372	0,734	— 1,22
4	57,048	57,832	0,784	— 1,36
∞	56,184	56,970	0,786	— 1,38

Es sei nun noch ganz kurz auf die Bedeutung des Grenzwertes des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$ für das Zeichnen der „Eichkurven-Gerade“ im E/c -Diagramm bei analytisch-photometrischen Messungen eingegangen. Leider ist es bei der Auswertung solcher Messungen ziemlich allgemein üblich, an die durch die Extinktionswerte gehende, gedachte Kurve im Ursprung eine Tangente so anzulegen, daß möglichst viele Meßwerte, vor allem bei niedrigen Konzentrationen auf dieser zu liegen kommen. Man pflegt dann, ebenso willkürlich, eine obere Konzentrationsgrenze anzugeben, bis zu der das BEERSche Gesetz angeblich noch gültig sein soll.

Bereits G. KORTÜM⁷⁾ wies darauf hin, daß Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz sehr viel deutlicher zum Ausdruck kommen, wenn man den mittleren Extinktionskoeffizienten statt der mittleren Extinktion gegen die Konzentration aufträgt.

Der Grenzwert des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$, der nach Formel (10) bzw. (11) berechenbar ist, läßt sich bei analytisch-photometrischen Messungen, falls der mittlere Extinktionskoeffizient bis herab zu sehr kleiner Konzentration linear von dieser abhängt, leicht graphisch bestimmen. Mit seiner Hilfe kann man dann eine Eichkurven-Gerade zeichnen, auf der die Extinktionswerte liegen müßten, wenn das LAMBERT-BEERSche Gesetz streng gültig wäre (genauer gesagt, wenn der Grenzwert des mittleren Extinktionskoeffizienten für $c \rightarrow 0$ im gesamten, dargestellten Konzentrationsbereich gültig wäre. Wir bezeichnen diese Gerade daher als „wahre BEERSche Tangente“.

Erklärung ansteigender Kurven im ϵ/c -Diagramm

Bisher wurden die mit der Konzentration fallenden Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten durch die Ungültigkeit des BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetzes bei Verwendung nicht-monochromatischen Lichtes erklärt. Die beiden ansteigenden Kurven der Abb. 6 dagegen ließen eine solche Erklärung nicht zu. Die Formeln (4), (5) und (6) ergeben stets bei Konzentrationserhöhung eine Abnahme des mittleren Extinktionskoeffizienten. Aus der Tatsache, daß bei beiden ansteigenden Kurven der Abb. 6 Farbstoffe photometriert wurden, vermuteten wir im Hinblick auf die Arbeiten von G. HOLST⁸⁾ und E. RABINOWITCH und L. F. EPSTEIN⁹⁾, die am Methylenblau-Kation Dimerisation nachgewiesen haben, daß es sich um „wahre“ Abweichungen vom BEERSchen Gesetz handeln müsse.

Nimmt man für einen solchen Dimerisationsvorgang Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes an, dann kann man den Anstieg des „mittleren Extinktionskoeffizienten“ mit der Konzentration erklären.

Nennt man das monomere Farbstoffmolekül oder -ion F und das dimere entsprechend F_2 , macht man weiter die Einschränkung, daß

$$c_{F_2} < c_F, \quad (14)$$

so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz angenähert:

$$c_{F_2} \sim K_c \cdot c_F^2 \quad (15)$$

⁷⁾ G. KORTÜM, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 3. Auflage, 1955, S. 49.

⁸⁾ G. HOLST, Z. physik. Chem. **182**, 321 (1938).

⁹⁾ E. RABINOWITCH u. L. F. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 69 (1941).

Weiterhin kann man bei verdünnten Lösungen die Gesamt-Extinktion additiv aus den Einzelextinktionen erhalten:

$$E_c = \varepsilon_F \cdot c_F + \varepsilon_{F_2} \cdot c_{F_2} \quad (16)$$

Aus Gleichung (15) und (16) ergibt sich:

$$E_c \sim \varepsilon_F \cdot c_F + \varepsilon_{F_2} \cdot K_c \cdot c_F^2 \quad (17)$$

Nennt man $\varepsilon_F = \varepsilon_1$, $\varepsilon_{F_2} \cdot K_c = \varepsilon_2$ und $c_F = c$ und kürzt man schließlich noch mit c , so wird erhalten:

$$E_c/c = \varepsilon_c \sim \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cdot c \quad (18)$$

Diese Formel entspricht der einer linearen Gleichung, womit eine Erklärung des nahe linearen Anstiegs der Kurven (15) und (16) der Abb. 6 gegeben ist.

Praktische Anwendung der „Näherungsbeziehung“

Hat man sich bei der Auswertung einer Meßreihe davon überzeugt, daß der Extinktionskoeffizient von der Konzentration abhängt, das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz also nicht gültig ist, so muß, das sei an dieser Stelle besonders dringlich betont, zunächst eine Prüfung erfolgen, inwieweit die Abhängigkeit des mittleren Extinktionskoeffizienten von der Konzentration linear ist. Man zeichnet zu diesem Zweck am besten ein ε_c/c -Diagramm. Liegen die Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten in einem genügend großen Konzentrationsbereich auf einer (eventuell durch Ausgleichsrechnung festgelegten) Geraden, dann kann man die Methode der Näherungsbeziehung anwenden.

Welche der folgenden Methoden man vorteilhaft einschlägt, hängt von der Anzahl der auszuführenden Bestimmungen und von der Haltbarkeit der Reagenzlösungen ab. Will man z. B. nur eine einzige Bestimmung vornehmen, für die man eine eigene Eichmeßreihe aufgestellt hat, so ist es am praktischsten, für die Gerade im ε_c/c -Diagramm die Gleichung der „Näherungsbeziehung“ (Gleichung (7)) aufzustellen, indem man ε_0 und m graphisch bzw. rechnerisch ermittelt, und diese Werte sowie die bei der Messung der Analysenlösung gefundene Extinktion E in die Formel:

$$c = \pm \sqrt{(\varepsilon_0/2m)^2 - E/m + \varepsilon_0/2m} \quad (19)$$

einzusetzen, wobei man unmittelbar zur gesuchten Konzentration c gelangt. Größere Bedeutung dürfte die Methode aber für diejenigen Fälle besitzen, bei denen die Reagenzlösungen haltbar sind und die betreffende Bestimmung sehr häufig angewandt wird. Man stellt zunächst eine Tabelle auf, indem man in die erste Spalte die Konzentrationswerte einträgt, wobei die von Wert zu Wert konstante Zunahme genügend klein gewählt werden sollte und trägt in die zweite Spalte die zugehörigen Werte des mittleren Extinktionskoeffizienten ein, die man entweder aus dem ε_c/c -Diagramm entnehmen oder auch mittels der „Näherungsbeziehung“ (Gleichung (7)) berechnen kann. In die Spalte drei trägt man

dann die Extinktionswerte ein, die sich als Produkt zugehöriger Werte der Konzentration und des mittleren Extinktionskoeffizienten ergeben (hierzu sollte eine einfache Rechenmaschine dienen, um den Zeitbedarf zu verkleinern!). Für besonders häufig vorkommende Bestimmungen ist es praktisch, in die vierte Spalte die delogarithmierten Extinktionswerte, also deren Numeri, die dem Wert $1/(1 - \alpha)$ ($\alpha = \text{Absorptionsgrad}$) entsprechen, einzutragen, und nach einfacher Umformung den Absorptionsgrad selbst zu berechnen und in die letzte Spalte einzutragen. Mit Hilfe der gewählten Konzentrationswerte und der berechneten Werte der Extinktion bzw. des Absorptionsgrades kann man dann mühelos die entsprechende Eichkurve zeichnen. Hat man die Konzentrationsschritte genügend klein gewählt, so daß man die Konzentrations-Koordinaten-Abstände kleiner oder gleich 0,5 cm wählen kann, dann genügt es nach unserer Erfahrung durchaus, zwei jeweils benachbarte, mit einem gutgespitzten Bleistift eingezeichnete Werte mittels Lineal und sehr

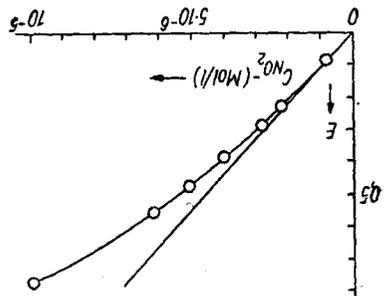


Abb. 11.

fein eingestellter Ausziehfeder geradlinig zu verbinden. Die Winkel zwischen den aneinandergrenzenden Geraden weichen dann nur so wenig von 180° ab, daß das menschliche Auge eine zusammenhängende Kurve empfindet. Abb. 11 zeigt ein E/c-Diagramm, dessen Kurve aus Werten der Nitrit-Meßreihe (vgl. Abb. 1) mit Hilfe der „Näherungsbeziehung“ berechnet wurde. In die berechnete Kurve sind die gemessenen Extinktionswerte eingetragen. Bis auf den Wert mit der dritthöchsten Konzentration (dessen entsprechender Wert in Abb. 1 von der Geraden ebenfalls abweicht) liegen alle Extinktionswerte recht gut auf der Kurve. Die eingezeichnete Gerade ist die „wahre BEERSche Tangente“ (vgl. S. 333). Abb. 12 zeigt die gleiche Nitrit-Meßreihe als c/ α -Diagramm dargestellt. Für sie gilt das bei Abb. 11 Gesagte sinngemäß.

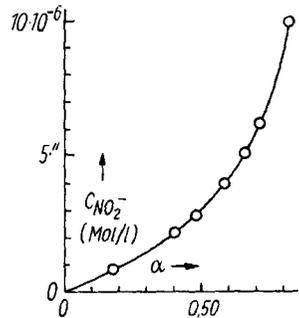


Abb. 12.

Es sei darauf hingewiesen, daß Maßnahmen, wie sie bei der Photometrie angewandt werden, von der Methode der Näherungsbeziehung nicht berührt werden. So kann man z. B., falls das Reagens absorbiert, die Blindextinktion vor Aufstellung der Eichkurve von der jeweiligen Extinktion abziehen usw.

Wir haben die Methode der „Näherungsbeziehung“ in zahlreichen Fällen mit recht viel Erfolg für das Zeichnen von Eichkurven heranziehen können. Die Möglichkeit, zwischen den Eichwerten liegende Punkte der Eichkurve berechnen zu können, erhöht zweifellos die Sicherheit der Auswertung.

Nach Abschluß unserer Berechnungen erschien eine Arbeit von H. GOLDENBERG¹⁰⁾, die sich mit dem gleichen Problem befaßt. Während wir aber den mittleren Extinktionskoeffizienten als Funktion der Konzentration auffassen und unsere Methode auf die bekannte Theorie der Absorption nicht-monochromatischen Lichts aufbauen, betrachtet H. GOLDENBERG den Extinktionskoeffizienten als Funktion der Extinktion. Eine Erklärung für das Zustandekommen seiner Beziehung gibt er nicht. Da die Näherungsbeziehung mit der Methode GOLDENBERGS nicht identisch ist und auf der bekannten Theorie der Abweichungen von BEERSchen Gesetz aus physikalischen und chemischen Gründen basiert, hielten wir die Mitteilung unserer Beziehung trotz der Ähnlichkeit mit der GOLDENBERGS nicht für unnötig.

¹⁰⁾ H. GOLDENBERG, *Analytic. Chem.* **26**, 690 (1954).

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Herrn Professor Dr. L. WOLF, möchte ich an dieser Stelle nochmals herzlichen Dank für die Überlassung von Geräten und Institutsmitteln aussprechen.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1961.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 236/61