

Über die Genauigkeit der colorimetrischen Analysenmethoden I.

Von
Anders Ringbom.

[Eingegangen am 5. November 1938].

Infolge der raschen Entwicklung der apparativen Technik haben in der letzten Zeit die colorimetrischen Analysenmethoden an Bedeutung sehr gewonnen. Es wird hier von colorimetrischen Methoden im weiteren Sinn des Wortes gesprochen, d. h. alle diejenigen Methoden werden als colorimetrische bezeichnet, die die Farbe einer Lösung zu analytischen Zwecken ausnutzen, einerlei ob die Messung der Farbintensität mit dem Auge oder photometrisch mit einer lichtelektrischen Zelle erfolgt. Besonders durch die Einführung verschiedener lichtelektrischer Apparate hat das Anwendungsgebiet der Colorimetrie sich erweitert, und es werden colorimetrische Methoden verwendet nicht nur für die Bestimmung von überaus kleinen Konzentrationen, sondern auch für die Analyse von verhältnismäßig großen Gehalten, die früher fast nur gewichtsanalytisch oder maßanalytisch mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen waren. Der geringe Zeitaufwand bei der Ausführung einer colorimetrischen Bestimmung bedingt, daß im Wettkampf mit den alten Methoden die colorimetrische Arbeitsweise in bezug auf Schnelligkeit einen Vorsprung hat; wie verhält es sich aber mit ihrer Genauigkeit? Kann man die Fehlergrenze der fraglichen Methoden wirklich so weit herabsetzen, daß z. B. die üblichen gravimetrischen Methoden in ihrer Stellung bedroht werden?

Die Antwort auf diese Frage wird selbstverständlich für verschiedene Apparate und Methoden verschieden ausfallen. Hier sei nur — um die Beantwortung in Einzelfällen zu erleichtern — die theoretische Grundlage der colorimetrischen Analyse etwas näher besprochen. Dies scheint um so mehr berechtigt, als die Genauigkeit der in der Literatur beschriebenen photoelektrischen Methoden gewöhnlich sehr willkürlich festgestellt wird; höchstens wird der mittlere Fehler von einigen einzelnen Versuchen erwähnt. Eine objektive Angabe der Fehlergrenze und eine auf dieser Grundlage vorgenommene Besprechung der optimalen Versuchsbedingungen fehlen fast immer. Will man aber die Empfindlichkeit eines Apparates voll ausnutzen und die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit kennen, so ist es unbedingt nötig, gewisse im folgenden näher erläuterte Umstände zu beachten.

Zuerst einige Worte über die subjektiven Instrumente, die die Bestimmung mehr oder weniger direkt auf einen Helligkeitsvergleich mittels des Auges zurückführen. Es scheint, als wären diese Instrumente schon nahe an der Grenze ihrer Vollendung. Das bedeutet, daß man auf

diesem Wege eine Extinktion bestimmen kann mit der Genauigkeit, die das Weber-Fechnersche Gesetz zuläßt. Dieses Gesetz aus der Physiologie sagt bekanntlich aus, daß innerhalb gewisser Intensitätsgrenzen zwei Lichtströme, deren Intensitäten in demselben Verhältnis stehen, den gleichen Empfindungsunterschied hervorrufen. Unter sehr günstigen Verhältnissen (keine Störungen durch fremdes Licht, günstiger Zustand des Auges, Gewohnheit des Beobachters usw.) kann das menschliche Auge einen Unterschied der Helligkeit feststellen, wenn das eine Vergleichsfeld etwa 1% heller ist als das andere.

Setzt man die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon s c = E \quad (1)$$

(I_0 = Intensität des eingestrahlenen Lichtes, I = Intensität des durchgelassenen Lichtes, ϵ = Extinktionskoeffizient, c = Konzentration, s = Schichtdicke, E = Extinktion) voraus, so kann man durch Differenzieren

leicht die Abhängigkeit des relativen Analysenfehlers $\frac{dc}{c}$ vom photometrischen Einstellfehler $\frac{dI}{I}$ feststellen. Es wird

$$\frac{dc}{c} = - \frac{1}{\epsilon s I}, \quad (2)$$

oder, wenn man mit dekadischen Logarithmen rechnet und die Gleichung etwas umformt:

$$\frac{dc}{c} = - \frac{0,434}{E} \frac{dI}{I} \quad (3)$$

Ein photometrischer Einstellfehler von 1% bedeutet in dieser Gleichung, daß $\frac{dI}{I} = 0,01$ wird. Man sieht, daß die Fehler um so kleiner werden,

je größer die Extinktion und damit die Lichtabsorption der Lösung ist. Es wäre mit andern Worten vorteilhaft, immer entweder mit sehr stark gefärbten Lösungen oder mit einer großen Schichtdicke zu arbeiten. Indessen gilt das Gesagte nicht unbeschränkt, weil das Weber-Fechnersche Gesetz bei kleiner Helligkeit des Gesichtsfeldes nicht mehr gültig ist. Außerdem macht es bei sehr kleinen Lichtdurchlässigkeiten apparative Schwierigkeiten, den photometrischen Einstellfehler bei 1% zu halten. Die besten visuellen Colorimeter geben die genauesten Werte, wenn die Lichtdurchlässigkeit etwa zwischen 10 und 20% liegt¹⁾, und nach

¹⁾ Die Genauigkeit einiger subjektiver Instrumente ist unter diesen Gesichtspunkten früher auseinandergesetzt worden. Vgl. z. B. für das Pulfrich-Photometer (Zeiss) C. Urbach: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse (1937); vgl. diese Ztschrft. 111, 441 (1937/38) oder C. Du Rietz: Svensk Kemisk Tidskrift 49, 285 (1937). Vgl. auch F. Weigert, Optische Methoden der Chemie (1927). F. Twyman u. G. Lothian: Proc. Physic. Soc. 45, 643 (1933).

der Gleichung (3) wird der entsprechende Analysenfehler rund $\pm 0,5\%$. Wenn es gelingen würde, Lichtintensitäten mit derselben Genauigkeit noch bei 1% Lichtdurchlässigkeit zu bestimmen, so würde der Analysenfehler jedoch $\pm 0,2\%$ übersteigen. Zu bemerken ist, daß die angegebenen Genauigkeiten nur unter außerordentlich günstigen Verhältnissen und unter Voraussetzung großer Übung des Beobachters zu erreichen sind; für die Mehrzahl der colorimetrischen Bestimmungen muß man auch bei der Verwendung der feinsten optischen Apparate mit erheblich größeren Fehlern rechnen. Auch wenn die Analysengenauigkeit $0,5-1\%$ wäre, sind die Fehler übrigens zu groß für die genaue Bestimmung von größeren Gehalten, und die Mangelhaftigkeit des menschlichen Auges setzt, wie schon gesagt wurde, eine Grenze für die weitere Entwicklung der subjektiven Instrumente.

Betrachten wir jetzt die objektiven Methoden, so ist zunächst ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem menschlichen und dem lichtelektrischen Auge zu beachten. Beim Vergleich von zwei Lichtfeldern miteinander reagiert das menschliche Auge auf Energieverhältnisse, die photoelektrische Zelle auf Energiedifferenzen. Bei der Anwendung einer Differentialmethode ist die Meßgenauigkeit einer lichtelektrischen Bestimmung demzufolge im Prinzip unbegrenzt, sie kann entweder durch Erhöhen der Lichtenergie oder Schärfen der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes beliebig vergrößert werden. Die Grenzen der objektiven colorimetrischen Analyse in der Praxis sind meßtechnisch, d. h. unter Voraussetzung befriedigender Stabilität und Reproduzierbarkeit der Farbe, hauptsächlich durch inkonstante Empfindlichkeit der lichtelektrischen Zelle bestimmt; auch können Fehler durch Variationen in der Intensität der Lichtquelle entstehen. Von den trivialen Faktoren, wie Fixierung, Dimensionierung und Reinheit der Meßgefäße, Ausschaltung fremden Lichts usw. sei hier abgesehen.

Im allgemeinen scheinen diejenigen Methoden, die mit einer Kompensationsschaltung arbeiten, die genauesten zu sein, weil hier die Variationen in der Lichtstärke und der Zellenempfindlichkeit weniger störend wirken. Hinsichtlich der Anwendung verschiedener Typen von lichtelektrischen Umformern übertreffen wohl die sogenannten Photoelemente alle anderen in bezug auf Einfachheit und Preiswürdigkeit. Sie eignen sich darum besonders gut für die Laboratoriumspraxis. Die im folgenden mitgeteilten Erfahrungen sind mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange¹⁾ gemacht; dieser Apparat arbeitet mit zwei Selensperrschichtzellen in Differenzschaltung. Alle Überlegungen allgemeiner Art sind natürlich auch für jeden anderen, auf ähnlicher Grundlage gebauten Apparat gültig.

¹⁾ Chem. Fabrik 5, 457 (1932); 7, 45 (1934); 8, 31 (1935); vgl. diese Ztschrft. 97, 81 (1934); 99, 422 (1934); 104, 35 (1936).

Bei allen Betrachtungen über den Analysenfehler können wir von der Gleichung (3) ausgehen. Es ist aber zu bemerken, daß $\frac{dI}{I}$ bei objektiven Methoden nicht wie bei den subjektiven irgendeinen bestimmten Wert hat, sondern das Galvanometer ist für kleine Absolutbeträge von Photoströmen und damit proportionalen Lichtintensitäten dI empfindlich. Das Maß der Lichtintensität ist dabei gleichgültig; wir können I , wie üblich ist, gleich der prozentischen Lichtdurchlässigkeit setzen und erhalten dann, wenn wir die Gleichung noch mit 100 multiplizieren:

$$\frac{\frac{dc}{c} \cdot 100}{dI} = -\frac{43,4}{I E} = -\frac{43,4}{I \log \frac{100}{I}} \dots \dots (4)$$

Der angeführte Ausdruck gibt denjenigen prozentischen Fehler in der Konzentration an, der durch einen Fehler von 1% Lichtdurchlässigkeit veranlaßt wird. Wenn man das Meßinstrument in Prozenten Lichtdurchlässigkeit gradiert, so folgt aus der direkten Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität, daß eine lineare Skala erhalten wird. Wünscht man die optimale Konzentration einer farbigen Versuchslösung zu kennen, d. h. die Farbstärke, bei der ein Meßfehler den geringsten Fehler in der Konzentrationsbestimmung bewirkt, dann kann man den Ausdruck (4) nochmals differenzieren. Setzt man den zweiten Differential-

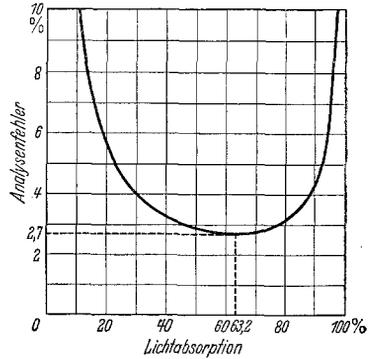


Abb. 54.
 $\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1\% \text{ Lichtabsorption}}$ als Funktion der Lichtabsorption.

koeffizienten $\frac{d^2 \log c}{d I^2} = 0$ und löst die entstandene Gleichung, so erhält man ein Minimum für die in natürlichem Maß ausgedrückte Extinktion 1, was in dekadischem Maß dem Extinktionswert 0,434 entspricht. Der relative Analysenfehler ist somit am kleinsten für eine Lichtdurchlässigkeit von 36,8%. Führt man diesen Wert in die Gleichung (4) ein, so findet man, daß die größte erreichbare Genauigkeit $\pm 2,72\%$ Analysenfehler ausmacht für einen Meßfehler entsprechend $\pm 1\%$ Lichtdurchlässigkeit. Für andere Lichtdurchlässigkeiten sind die nach derselben Gleichung berechneten Fehler in der Abb. 54 graphisch dargestellt. Da das Meßinstrument des Lange-Colorimeters die prozentuale Lichtabsorption angibt, ist diese an Stelle der Lichtdurchlässigkeit in

die Abbildung eingeführt. Das Minimum der Kurve tritt also bei einer Absorption von 63,2% auf.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den subjektiven und den objektiven Methoden geht auch aus den obigen Überlegungen hervor. Das Absorptionsoptimum der erstgenannten liegt bei etwa 80–90%, das Optimum der letztgenannten tritt bei genau 63,2% Absorption auf. Mit jenen Methoden soll man ungern unter einer Absorption von 60% arbeiten, mit diesen sind die Fehler innerhalb des ganzen Bereichs 40–80% verhältnismäßig klein. Das Angeführte gilt aber exakt nur bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Wie man bei der Beurteilung der Genauigkeit einer Analyse zu verfahren hat, wenn das Gesetz nicht gilt, wird später noch erläutert werden.

Bei der weiteren Besprechung der Genauigkeit der lichtelektrischen Analyse ist Rücksicht auf die Art der Ausführung zu nehmen. Lange

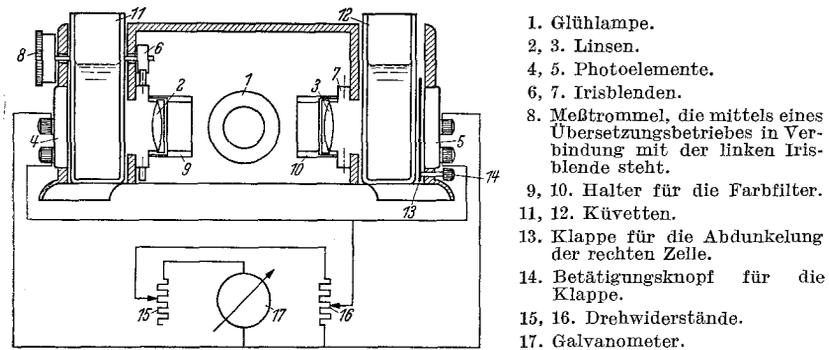


Abb. 55.

Lichtelektrisches Colorimeter nach B. Lange.

unterscheidet drei Methoden: Ausschlagsmethode, Substitutionsmethode und Kompensationsmethode. Für die kritische Auswertung der Genauigkeit dieser Methoden muß zunächst etwas näher auf die Wirkungsweise des in Abb. 55 abgebildeten Apparates eingegangen werden.

Die Null-Lage des Galvanometerzeigers wird mit Hilfe der einen oder der beiden Blenden eingestellt, wobei die beiden Küvetten mit Wasser gefüllt sind. Arbeitet man nach der Ausschlagsmethode, so wird dann die rechte Zelle mit der davor stehenden Klappe abgedunkelt und der Zeiger des Meßinstrumentes gleichzeitig durch Betätigung der Widerstände auf 100 eingestellt. Eine Lichtabsorption von 100% entspricht nun dem Ausschlag 100, woraus folgt, daß die prozentuale Lichtabsorption einer in die rechte Küvette gebrachten Versuchslösung direkt auf der Skala abzulesen ist; jedem Skalenteil entspricht 1% Absorption. Den Zusammenhang zwischen Konzentration und Ausschlag erhält man am besten aus einer besonderen Eichkurve.

Die Genauigkeit dieser Methode erhellt aus den oben gemachten Überlegungen. Im Absorptionsoptimum ist der Analysenfehler 2,7% je Skalenteil, der Fehler in einem anderen Bereich ist aus der Kurve der Abb. 54 (S. 335) zu entnehmen.

Leider sind die colorimetrischen Lichtfilter gewöhnlich nicht ganz spektralrein, was in vielen Fällen die Genauigkeit beeinträchtigt. Man kann aber die Genauigkeit auch für die Absorption von gemischtem Licht oder, allgemeiner gesprochen, bei Nichtgültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes exakt bestimmen, wenn man in folgender Weise verfährt: Die Lichtabsorption der farbigen Lösung wird bei verschiedener Konzentration der farbigen Komponente bestimmt, und die Ergebnisse werden in der Weise graphisch dargestellt, daß man als Abszisse den

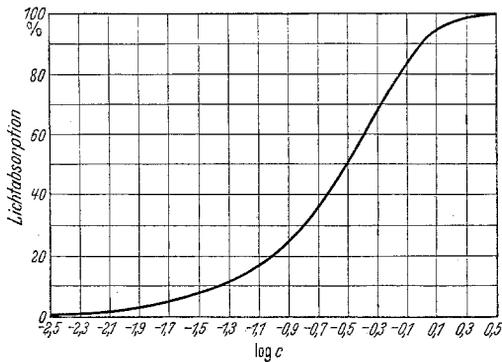


Abb. 56.

Abhängigkeit der prozentualen Lichtabsorption vom Logarithmus der Konzentration des färbenden Stoffes.

Logarithmus der Konzentration, als Ordinate die prozentuale Absorption zeichnet. Man erhält so eine Kurve, deren Charakter aus Abb. 56 hervorgeht.

Die Genauigkeit ist natürlich am größten, wenn

$$\frac{dI}{dc} = \frac{dI}{d \ln c} = \frac{dI}{2,3 d \log c}$$

sein Maximum erreicht, d. h. im Wendepunkt der Kurve. Gilt das Lambert-Beersche Gesetz, so ist die Form der Kurve immer dieselbe — verschiedene Extinktionskoeffizienten und Schichtdicken bewirken nur eine Verschiebung der ganzen Kurve nach links oder rechts — und der Wendepunkt der Kurve tritt bei 63,2% Lichtabsorption ein; wenn das Gesetz nicht gilt, erscheint der Sprung der Kurve etwas früher (oder ausnahmsweise später). Bestimmt man graphisch den Differentialquotienten

$\frac{dI}{d \log c}$ in Prozenten Lichtabsorption je Logarithmeneinheit, so läßt sich

der Analysenfehler in jedem beliebigen Punkt der Kurve wie folgt berechnen:

$$\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1\% \text{ Lichtabsorption}} = \frac{230}{\frac{dI}{d \log c}}$$

Beispiele werden im zweiten Teil dieser Arbeit angeführt.

Eine sekundäre Frage ist dann, mit welcher Genauigkeit die prozentuale Lichtabsorption bestimmt werden kann, und in dieser Hinsicht können natürlich verschiedene Apparate stark differieren. Die Genauigkeit des oben beschriebenen Colorimeters nach Lange kann als abhängig von folgenden drei Faktoren betrachtet werden: Konstanz der Null-Lage, Konstanz der 100-Lage und Genauigkeit der Ablesung. Die Null-Lage hält sich gewöhnlich ziemlich unverändert, wenn die Lampe genügend lange vor der Einstellung gebrannt hat (wenigstens 10 Min.; im Anfang „Ermüdungserscheinungen“); dagegen ist die 100-Stellung von der Konstanz der Lichtquelle in recht hohem Grade abhängig, da Variationen in der Lichtstärke beim Abschirmen der einen Zelle nur auf die andere Zelle einwirken. Arbeitet man mit gewöhnlichem Beleuchtungsstrom ohne irgendeine Vorrichtung für das Konstanthalten der Spannung, dann können durch Änderung der 100-Lage Fehler von mehr als einem Skalenteil entstehen. Schaltet man einen Eisen-Wasserstoff-Widerstand ein, dann betragen die Variationen gewöhnlich nur einige Zehntel Skalenteile. Bei der Anwendung von Akkumulatorstrom unter Kontrolle seiner Konstanz kann man die Fehler noch herabsetzen. Was schließlich die Genauigkeit der Ablesung anbetrifft, so ist sie unter Verwendung einer Lupe etwa $\pm 0,1$ Skalenteil. Sodann muß noch berücksichtigt werden, daß bei der Aufnahme der Eichkurve dieselben Fehler entstehen können. Unter der Voraussetzung von Konstanz der Lichtquelle, Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,2\%$ Lichtabsorption kann man also, wenn man im Absorptionsoptimum nach der Ausschlagsmethode arbeitet, eine Konzentration theoretisch mit dem maximalen Fehler von $\pm 0,5\%$ bestimmen. Liegt die Lichtabsorption nicht gerade im Gebiet der günstigsten Absorption, so muß man mit etwas größeren Fehlern rechnen. Gewisse in der Praxis noch zu beachtende Umstände werden im Zusammenhang mit den später beschriebenen Versuchen näher erörtert.

Es ist aber zu erwähnen, daß — wenn man ohne Lichtfilter oder mit gelben Filtern nach der Ausschlagsmethode arbeitet — die ganze Empfindlichkeit der Photoelemente bei weitem nicht ausgenutzt ist, weil die Zellen für gelbes Licht sehr empfindlich sind. Die Drehwiderstände sind somit nur zu einem Teil eingeschaltet und nur ein Bruchteil des Photostroms fließt durch das Galvanometer. Dagegen ist beim Gebrauch von blauen

Filtern die Empfindlichkeit der Zellen größtenteils ausgenutzt, und man hat durch den Ersatz der Ausschlagsmethode mit irgendeiner anderen Arbeitsmethode nicht viel zu gewinnen.

Wenden wir uns jetzt der Substitutionsmethode zu, so ist ihre von Lange vorgeschlagene Ausführungsform die folgende:

Die Einstellung auf Null erfolgt ebenso wie bei der Ausschlagsmethode. Hierauf wird die rechte Küvette gegen die mit der zu analysierenden Lösung gefüllte vertauscht und der Zeigerausschlag durch die Drehwiderstände auf einen bestimmten, möglichst großen Skalenwert, etwa 100, gebracht. Dann wird die rechts befindliche Lösung gegen die dritte, mit 100 *ccm* Lösungsmittel gefüllte Küvette ausgetauscht und so viel einer Vergleichslösung bekannten Gehaltes aus einer Bürette zugegeben, daß der gleiche Ausschlag erreicht ist. Werden v *ccm* einer Lösung der Konzentration n gebraucht und ist 100 *ccm* das Volumen des Lösungsmittels, so ergibt sich für die Konzentration c der unbekanntem Lösung der Ausdruck:

$$c = \frac{vn}{v + 100}.$$

Zu dieser Arbeitsweise ist erstens zu sagen, daß — wenn das Absorptionsband sich in einem günstigen Wellengebiet befindet — die Empfindlichkeit der Zellen auch in diesem Falle nicht voll ausgenutzt wird. Denn arbeitet man mit nur schwach gefärbten Lösungen, so wird — wie aus der Kurve der Abb. 54 (S. 335) hervorgeht — der prozentische Fehler je Skalenteil sehr groß; und hat wiederum die Lösung einen geeigneten Extinktionswert, so kann man den ganzen Widerstand nicht einschalten, weil dann die Galvanometernadel über den Skalenbereich ausschlägt. Hierzu kommt noch, daß wegen der ungleichen Belastung der Photoelemente der Ausschlag für kleine Änderungen des Beleuchtungsstroms recht empfindlich ist. Man kann demzufolge mit dieser Methode nicht allzuweit über die Genauigkeit der Ausschlagsmethode kommen. Als Vorteil der Methode ist vor allem zu erwähnen, daß man keine Eichkurve benötigt.

Die dritte Methode — die sogenannte Kompensationsmethode — wird nach Lange in folgender Weise ausgeführt:

Man füllt die beiden Küvetten mit Wasser, stellt die Trommel der Meßblende auf Null und reguliert die Nullstellung des Zeigers durch die rechte Irisblende. Die Drehwiderstände sind dabei auf volle Empfindlichkeit gestellt. Hierauf wird rechts die zu messende Lösung eingesetzt und der Zeiger durch Drehen der Trommel auf Null gebracht. Der Trommelwert an der Strichmarke entspricht der Absorption. Der Gehalt der Lösung wird aus einer Eichkurve ermittelt.

Der größte Vorteil dieser Methode gegenüber den früheren ist, daß der Ausschlag unabhängiger ist von kleinen Helligkeitsschwankungen der

Lichtquelle. Man kann sich aber fragen, ob die ganze Empfindlichkeit der Zellen auch mit dieser Methode ausgenutzt wird. Z. B. ergab eine Messung mit Gelbfiltern bei Einschaltung des ganzen Widerstandes, daß 1% Lichtabsorption einem Ausschlag von 9 Skalenteilen entsprach. Es ist ohne weiteres klar, daß eine genaue Einstellung der Galvanometernadel auf Null nur dann einen Sinn hat, wenn die Einstellung der Trommel mit derselben Genauigkeit möglich ist. Im vorliegenden Fall müßte die Ablesegenauigkeit an der Trommel beinahe $\pm 0,01$ Skalenteil sein, während die Konstruktion des Apparats eine Genauigkeit von höchstens $\pm 0,1$ Skalenteil erlaubt. Bei der Abblendung mit der Trommel ist übrigens darauf zu achten, daß beim Drehen der Blende Teile des Photoelementes von Hell nach Dunkel oder umgekehrt übergehen, was Anlaß zu Erholungs- bzw. Ermüdungseffekten gibt¹⁾. Man soll demnach ein Hin- und Herdrehen der Trommel vermeiden sowie immer einige Minuten vor der endgültigen Einstellung warten²⁾.

Verglichen mit der Ausschlagsmethode ist die Kompensationsmethode etwas umständlicher. Sie ist genauer nur unter sorgfältiger Ausführung und nur zu empfehlen, wenn eine konstante Lichtquelle nicht vorliegt.

Es sei zuletzt noch eine vierte Methode beschrieben, die, wie mir scheint, die Empfindlichkeit des lichtelektrischen Colorimeters am besten ausnutzt. Ich denke an diejenige Kompensations- oder Vergleichsmethode, die gewöhnlich colorimetrische Titration genannt wird und in der subjektiven colorimetrischen Praxis eine recht beliebte Ausführungsform darstellt. Mit dem Colorimeter nach Lange — oder irgendeinem anderen Apparat mit Differenzschaltung — wird eine analytische Bestimmung nach dieser Methode wie folgt vorgenommen:

Nach der Einstellung der Null-Lage (bei voller Empfindlichkeit) wird die Versuchslösung in die rechte Küvette, das Lösungsmittel in die linke Küvette gebracht. Dann wird aus einer Bürette eine Vergleichslösung bekannten Gehaltes zugegeben, bis die Galvanometernadel wieder auf Null steht. Die Drehwiderstände sind am Schluß der Titration auf volle Empfindlichkeit gestellt. Die Berechnung des Ergebnisses erfolgt wie bei der Substitutionsmethode. Es ist aber zu bemerken, daß bei der Nullstellung die beiden Küvetten nicht mit Wasser gefüllt sein dürfen, weil die spektrale Empfindlichkeit der beiden Zellen nicht genau dieselbe ist.

¹⁾ Vgl. B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung (1936). —

²⁾ Der Übersetzungsbetrieb zwischen Irisblende und Meßtrommel ist übrigens im Colorimeter nach Lange (Modell II) so konstruiert, daß er nicht trägheitsfrei funktioniert, d. h. bei Änderung der Drehungsrichtung fängt die Abblendung erst an, wenn die Trommel sich etwa 0,8 Skalenteile verschoben hat. Dies bewirkt, daß bei der endgültigen Einstellung der Trommel die Bewegungsrichtung immer dieselbe sein muß.

Der Ausschlag kann somit etwas verschieden sein, je nachdem, ob die beiden Küvetten eine farblose oder eine farbige Lösung enthalten. Man soll deshalb die Null-Lage nach irgendeiner der folgenden Vorschriften einstellen: Entweder füllt man die beiden Küvetten anfangs mit der Versuchslösung und tauscht nach erreichter Nullstellung des Zeigers die links befindliche Lösung mit einer anderen, nur das Lösungsmittel enthaltenden Küvette aus oder man setzt die Versuchslösung in die linke Küvette, Wasser in die rechte und blendet bei voller Empfindlichkeit die rechte Zelle ab, bis der Zeiger auf Null steht. Dann ersetzt man die linke Küvette durch eine andere, das reine Lösungsmittel enthaltende und titriert wie gewöhnlich.

Die Vorteile dieser Methode sind: Weitgehende Unabhängigkeit von kleinen Variationen im Beleuchtungsstrom, Ausnutzung der vollen Empfindlichkeit der Zellen; ferner ist keine Eichkurve nötig. Bei der Benutzung gleicher Küvetten sind alle Fehler, die auf die Unsymmetrie des Apparates zurückzuführen sind, ausgeschaltet. (Das letzte gilt übrigens auch beim Arbeiten nach der Substitutionsmethode.)

Die maximal erreichbare Genauigkeit dieser Methode kann man auch auf Grund der früheren Überlegungen schätzen. Nehmen wir als Beispiel eine Lösung, die das durch ein Gelbfilter durchgelassene Licht nach dem Lambert-Beerschen Gesetz absorbiert. Der maximale Fehler beträgt, wenn wir nahe dem Absorptionsoptimum = 63% arbeiten, 2,7% für ein Prozent Lichtabsorption. Durch partielle Ablendung der rechten Irisblende und Einstellung der Widerstände auf volle Empfindlichkeit kann man leicht feststellen, wievielen Skalenteilen 1% Lichtabsorption entspricht. Bei der benutzten Beleuchtung (Akkumulatorstrom, klare 5 Watt-Lampe) war das Ergebnis 9 Skalenteile je 1% Absorption. Daraus folgt, daß im Endpunkt einer colorimetrischen Titration ein Fehler von ± 1 Skalenteil einem Analysenfehler von $\pm 0,3\%$ entspricht. Unter der Annahme, daß der Endpunkt auf $\pm 0,5$ Skalenteile bestimmt wird (was bei sehr sorgfältiger Ausführung möglich ist; die Ablesegenauigkeit $\pm 0,1$ Skalenteile zu erreichen, bereitet dagegen Schwierigkeiten), wäre folglich die Fehlergrenze der Methode $\pm 0,15\%$. Der Umschlag ist mit andern Worten ebenso scharf, wie der Umschlag der meisten üblichen Titrationmethoden. Wenn man nicht Gelbfilter, sondern andersfarbige Filter benutzt, wird die Empfindlichkeit selbstverständlich kleiner; ihr Betrag bei der Anwendung derselben Lampe wie früher geht aus der Tabelle I (S. 342) hervor.

In diesem Zusammenhang erhebt sich die Frage, ob man durch Erhöhung entweder der Lichtintensität der Lampe oder der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes die Genauigkeit einer Analyse noch erhöhen kann. Bei der Beantwortung dieser Frage ist zu bemerken, daß der

Wirkungsgrad der Photoelemente nur innerhalb gewisser Grenzen konstant ist. Große Beleuchtungsstärken, kleine Temperaturvariationen usw. können nämlich einen Einfluß auf die Sperrschicht der Zellen ausüben. Bei der oben beschriebenen Titrationsmethode äußert sich diese Wirkung darin, daß die Null-Lage nicht vollkommen konstant ist, ungeachtet der gleichen Beleuchtung der beiden Zellen. Bei der Benutzung von Farbfiltern und im Falle starker Lichtabsorption auf beiden Seiten sind die Schwankungen ziemlich klein, wachsen aber mit zunehmender Beleuchtung der Photoelemente, ganz gleich, ob diese durch Erhöhung der Lampenstärke oder durch größere Lichtdurchlässigkeit entweder des Filters oder der Lösung verursacht sind. Die während einer Titration eintretenden Änderungen der Lichtdurchlässigkeit beeinflussen deshalb ein wenig den Wirkungsgrad der Photoelemente; besonders nachteilig wirkt die durch Umtausch der Küvetten verursachte Änderung der Beleuchtung. Das oben Gesagte bedeutet, daß eine Erhöhung der Ablesegenauigkeit leicht illusorisch wird. Die berührten Umstände erklären auch, warum man nicht nur bei der Ausschlagsmethode, sondern gewöhnlich auch bei der Titrationsmethode vermeidet, ohne Filter zu arbeiten. Die Nullstellung ist bei der Anwendung von Filtern stabiler.

Tabelle I.

Farbe des Filters	Empfindlichkeit der Zellen	% Analysenfehler
	Skalenteile 1% Absorption	Skalenteil bei Höchstempfindlichkeit im Absorptionsoptimum
Ohne Filter . . .	9,4	0,29
Gelbe Filter . . .	9,0	0,30
Grüne Filter . . .	5,0	0,54
Blaugrüne Filter .	4,6	0,59
Rote Filter . . .	4,0	0,68
Blaue Filter . . .	1,1	2,5

Obwohl die oben berührten Schwankungen nicht besonders groß sind, ist jedoch hervorzuheben, daß hier der schwache Punkt der lichtelektrischen Colorimeter zu liegen scheint. Gelingt es, Zellen mit ganz konstanter Lichtempfindlichkeit herzustellen¹⁾, so ist damit auch eine Möglichkeit gegeben, verschiedenartige Analysen mit außerordentlicher Genauigkeit auf colorimetrischem Wege auszuführen.

¹⁾ Die eigentlichen Photozellen, welche mit Hilfsspannung arbeiten, bieten in dieser Hinsicht vielleicht einige Vorteile gegenüber den Photoelementen, jedoch sind auch Nachteile — vor allem kompliziertere Apparatur — mit dieser Arbeitsweise verbunden. Vgl. z. B. F. Müller: Ztschrift. f. Elektrochem. **40**, 46 (1934), G. Kortüm, Angew. Chem. **50**, 193 (1937) und die daselbst zitierte Literatur.

Zusammenfassung.

1. Der grundsätzliche Unterschied zwischen subjektiven und objektiven colorimetrischen Methoden wurde besprochen und die Begrenzung der erstgenannten Methoden zufolge der Gültigkeit des Weber-Fechner'schen Gesetzes hervorgehoben.

2. Wenn das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist, läßt sich eine Konzentration auf photoelektrischem Wege am genauesten bestimmen, wenn die Extinktion gleich 0,434 ist (Extinktion mit natürlichen Logarithmen = 1), entsprechend einer prozentualen Lichtabsorption von 63,2%.

3. Wird bei dieser Extinktion die Lichtintensität mit einem Meßfehler entsprechend $\pm 1\%$ Lichtabsorption bestimmt, so bewirkt dies einen Analysenfehler von $\pm 2,72\%$. Ist die Extinktion eine andere, so wird der Fehler größer und kann aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1\% \text{ Lichtabsorption}} = \frac{43,4}{I E} \quad (I = \text{prozentuale Lichtdurchlässigkeit} \\ E = \text{Extinktion.})$$

4. Gilt das Gesetz von Lambert-Beer nicht exakt, so kann das optimale Absorptionsgebiet bestimmt werden durch Zeichnung einer Kurve mit dem Logarithmus der Konzentration als Abszisse und der prozentualen Lichtabsorption als Ordinate. Der Wendepunkt gibt das Absorptionsoptimum an, und der Analysenfehler in jedem beliebigen Punkt der Kurve kann berechnet werden aus dem graphisch bestimmten Differentialkoeffizienten nach dem Ausdruck:

$$\frac{\% \text{ Analysenfehler}}{1\% \text{ Lichtabsorption}} = \frac{230}{dI} \\ d \log c.$$

5. Die Vor- und Nachteile verschiedener Arbeitsmethoden bei der Analyse mittels des lichtelektrischen Colorimeters nach Lange wurden besprochen. Für die Ausschlagsmethode ergibt sich die Genauigkeit bei Kenntnis des Ablesefehlers aus den unter 3. und 4. zusammengefaßten Überlegungen. Arbeitet man nach einer näher beschriebenen titrimetrischen Vergleichsmethode, so beträgt der Analysenfehler je Skalenteil nur $1/n$ des Fehlers der Ausschlagsmethode, wenn n die Anzahl Skalenteile auf 1% Lichtabsorption bei Höchstempfindlichkeit des Meßinstrumentes angibt.

6. Die von Inkonzanz der Empfindlichkeit der Photoelemente herrührende Begrenzung der lichtelektrischen Methoden bei dem jetzigen Entwicklungsstand der Zellen wurde erwähnt.

Åbo (Finnland), Chemisches Institut der Åbo Akademie.