

# Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.

Von

G. und H. KRÜSS.<sup>1</sup>

Mit einer Figur im Text.

## Einleitung.

Die von VIERORDT zuerst in größerem Maße in die Analyse eingeführte spektrophotometrische Methode wird bekanntlich mit Erfolg angewendet bei einer Reihe von speziellen analytischen Bestimmungen, bei physiologischen Arbeiten, sowie in manchen technischen Untersuchungen.

Das Gebiet ihrer Anwendung ist naturgemäß ein weites, weil eine Unzahl von Verbindungen an sich gefärbt sind oder mit Leichtigkeit in gefärbte übergeführt werden können.

VIERORDT selbst hat in seinen beiden grundlegenden Arbeiten „Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse“ (Tübingen 1873) und „Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie“ (Tübingen 1876) eine große Anzahl von Beispielen gegeben, in welchen die quantitative Spektralanalyse nutzbringend angewendet wird, HÜFNER ist

---

<sup>1</sup> In den nachfolgenden Mitteilungen gebe ich das Resultat von Überlegungen, welche mein verstorbener Bruder mit mir im Herbst 1894 gepflogen hat. Es ist die letzte Frucht des schönen, seit Jahren immer inniger gewordenen Verhältnisses zwischen uns, welches auf gegenseitigem Verständnis unserer wissenschaftlichen Bestrebungen beruhte. Der Anstoß dazu stammt von meinem Bruder her, welcher durchdrungen war von der Wichtigkeit der quantitativen Spektralanalyse, welcher aber durch die Erfahrung mit einer Reihe von Schülern, die er in dieselbe einführte, zu der Überzeugung gekommen war, daß diese Methode einfacher und durchsichtiger gestaltet werden müsse, um ihr größeren Eingang in die Kreise der Chemiker zu verschaffen. Er wurde darin bestärkt durch Zweifel an der Richtigkeit der benutzten Formeln, welche H. SALKOWSKI-Münster ihm gegenüber brieflich im letzten Sommer aussprach. Die vorliegende Arbeit ist von meinem Bruder so weit gefördert worden, daß zwischen uns bereits das Schema für die Ausarbeitung festgestellt war, so daß nur noch letztere ohne seine Beihilfe von mir gemacht worden ist. H. KRÜSS.

ihm auf physiologischem Gebiete darin nachgefolgt und in unserem Buche „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ (Hamburg und Leipzig 1891) ist eine möglichst vollständige Darstellung des damaligen Standes dieser Untersuchungsmethode gegeben worden.

Trotzdem hat die Methode der quantitativen Spektralanalyse nicht die weitverbreitete Anwendung erfahren, wie sie es verdiente und wie andere Zweige der analytischen Chemie, z. B. die Gasanalyse, sie aufzuweisen haben.

Wir haben uns den Grund dieser eigentümlichen Erscheinung klar zu machen gesucht und sind der Meinung, daß derselbe darin liegt, daß sowohl die theoretischen Grundlagen dieser Methode wie die instrumentellen Anordnungen, welche ihre Anwendung ermöglichen, nicht in dem Grade durchsichtig und einfach zu erfassen sind, wie es nötig ist, um einer Arbeitsmethode mit Leichtigkeit Eingang in die tägliche Praxis zu verschaffen.

#### **Bisherige Grundlage und Anordnung der quantitativen Spektralanalyse.**

Es kann hier nicht darauf verzichtet werden, kurz diejenigen Entwicklungen anzuführen, welche bisher als Grundlage der quantitativen Spektralanalyse gedient haben.

Es ist vor allem das LAMBERTSche Gesetz, auf welches alle Überlegungen aufgebaut werden müssen. Nach demselben wird die ursprüngliche Helligkeit  $J$  nach dem Durchlaufen einer Schicht von der Dicke  $m$  auf den Betrag

$$J' = \frac{J}{n^m} \quad (1)$$

gebracht, wenn der Schwächungsfaktor für die Einheit der Dicke  $\frac{1}{n}$  ist. Die Richtigkeit dieser Beziehung ist durch vielfache Versuche nachgewiesen worden.<sup>1</sup> Sie gilt in voller Strenge allerdings nur bei der Anwendung homogenen Lichtes, da bei gemischtem Lichte an die Stelle des obigen einfachen Ausdruckes die Summe

$$\frac{J_1}{n_1^m} + \frac{J_2}{n_2^m} + \frac{J_3}{n_3^m} + \dots$$

treten würde, in welcher sich die Indices auf die verschiedenen Komponenten des gemischten Lichtes beziehen.

---

<sup>1</sup> Vgl. G. und H. KRÜSS, *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, S. 69 ff.

Setzt man die ursprüngliche Lichtstärke gleich der Einheit,

so ist 
$$J' = \frac{1}{n^m}$$

also 
$$\log n = - \frac{\log J'}{m}. \quad (2)$$

Zur Vereinfachung der Berechnung der Konzentration einer Lösung aus der durch dieselbe hervorgerufenen Lichtabsorption führten BUNSEN und ROSCOE<sup>1</sup> bekanntlich den Extinktionskoeffizienten  $e$  ein, welchen sie definierten als den reciproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muß, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf  $1/10$  der Intensität durch Absorption abschwächen zu können.

Setzt man also entsprechend dieser Definition in Gleichung (2)

$$m = \frac{1}{e} \text{ und } J' = \frac{1}{10},$$

so wird 
$$\log n = e$$

also 
$$e = - \frac{\log J'}{m}. \quad (3)$$

Sodann ist man zur Vereinfachung der Berechnung übereingekommen, stets mit der Schichtendicke  $m = 1$  zu arbeiten, und erhält infolgedessen

$$e = - \log J' \quad (4)$$

d. h. der Extinktionskoeffizient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrigbleibenden Helligkeit. Die Größen dieser negativen Logarithmen sind in Tabellen niedergelegt, welche den in der Einleitung genannten ausführlichen Schriften über die quantitative Spektralanalyse beigegeben sind. Es gestaltet sich also das Endresultat recht einfach, indem nur die durch eine Lösung von der Dicke 1 hindurchgegangene Lichtmenge bestimmt und aus der vorhandenen Tabelle der zugehörige Extinktionskoeffizient entnommen zu werden braucht.

So wenig nun die Richtigkeit der vorstehenden Entwicklung angezweifelt werden kann, so ist es doch zweifellos verwirrend, namentlich für den Anfänger, daß man zur Gewinnung des Begriffs des Extinktionskoeffizienten die Herbeiführung einer Lichtschwächung auf  $1/10$  der ursprünglichen Lichtstärke voraussetzt, also eigentlich die Dicke der durchstrahlten Schicht variabel machen müßte, anstatt dessen aber die Dicke konstant gleich der Einheit macht und

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* (1857) **101**, 238.  
Z. anorg. Chem. X.

den nunmehr natürlich von dem Werte  $\frac{1}{10}$  verschiedenen Betrag der übrigbleibenden Lichtstärke mißt. Es geht dabei leicht das klare Bild des eigentlichen physikalischen Vorganges verloren, es bleibt der Extinktionskoeffizient ein schwieriger, der Anschauung nur schwer zugänglicher Begriff.

Will man aus dem gefundenen Extinktionskoeffizienten auf die Konzentration einer Lösung schliessen, so muß zwischen beiden nach einer Beziehung gesucht werden. BUNSEN und ROSCOE haben bereits experimentell nachgewiesen, daß die Vermehrung der Konzentration denselben Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt, wie die Vergrößerung der Schichtdicke. Man kann sich eine Lösung von der Konzentration  $c$  denken als bestehend aus  $c$  einzelnen Schichten von der Konzentration 1. Daß in der That sich die Sache so verhält, haben die Versuche von VIERORDT und die vielen Bestimmungen von G. KRÜSS nachgewiesen, wobei natürlich immer vorausgesetzt werden muß, daß keine Dissoziation stattfindet. Die Dicke, welche eine Lösung haben muß, um die übrigbleibende Lichtstärke auf  $\frac{1}{10}$  ihres ursprünglichen Wertes herunterzubringen, muß also um so kleiner sein, je stärker die Konzentration  $c$  der Lösung ist, der Extinktionskoeffizient, d. i. der reciproke Wert dieser Dicke, muß also in demselben Verhältnis wachsen wie die Konzentration, d. h. das Verhältnis der Konzentration  $c$  zum Extinktionskoeffizienten  $e$  muß ein konstantes sein. VIERORDT bezeichnete dieses Verhältnis als Absorptionsverhältnis ( $A$ ), welches sich berechnet aus der Gleichung

$$\frac{c}{e} = A, \quad (5)$$

so daß, wenn die Konstante  $A$  ein für alle Mal für den betreffenden in Lösung befindlichen Körper bestimmt und  $e$  auf irgend eine spektrophotometrische Weise für eine bestimmte Lösung dieses Körpers gefunden ist, die Konzentration derselben aus der einfachen Beziehung

$$c = A \cdot e \quad (6)$$

hervorgeht.

Auch in der Ableitung des Absorptionsverhältnisses wird wiederum Bezug genommen auf die Herbeiführung der Lichtschwächung auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Wertes, welche bei der Ausführung der Versuche thatsächlich nicht hergestellt wird, da man immer mit der konstanten Dicke 1 arbeitet. Wir betonen, daß natürlich in den gegebenen Ableitungen keinerlei Denkfehler vorhanden ist, wieder-

holen aber, daß sie eine Denkschwierigkeit darbieten, wegen deren mancher Praktiker schon bei dem Versuch, sich in die Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse hineinzuarbeiten, gescheitert und so nicht zur praktischen Anwendung derselben gekommen sein mag.

Was nun die experimentelle Anordnung der Untersuchungen auf dem Wege der quantitativen Spektralanalyse anbelangt, so wird mit Hilfe irgend eines Spektralphotometers der Extinktionskoeffizient einer vor den Spalt gestellten Lösung in der Schichtendicke 1 bestimmt. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in der Weise, daß die eine Hälfte des den Spalt eines Spektralapparates von irgend einer Lichtquelle treffenden Strahlenbündels ungeschwächt in den Apparat eindringt, während die andere Hälfte durch die Lösung tritt und durch diese geschwächt wird. Sodann werden in meßbarer Weise die im Okular des Apparates sichtbaren beiden verschieden hellen Hälften des Spektrums auf die gleiche Helligkeit gebracht, indem entweder die Helligkeit des nicht durch die Lösung gegangenen Strahlenbündels verringert oder die des anderen vergrößert wird und auf diese Weise die durch die Absorption in der Lösung übrig gebliebene Lichtstärke gemessen.

Zur Schwächung der nicht durch die Lösung gegangenen Strahlen dienen in den Polarisationspektrophotometern polarisierende Mittel. Unser allgemeines Urteil über die Eigenschaften dieser Apparate, namentlich über ihre Helligkeit ist aus unseren früheren Veröffentlichungen bekannt. Hier sei nur als Hindernis in der praktischen Anwendung hervorgehoben, daß gerade der Chemiker häufig nicht in der Lage ist, die Wirkungsweise eines solchen Apparates zu übersehen. Wohl wollen wir mit dieser Bemerkung nicht den physikalischen Bildungsgrad der Chemiker überhaupt herabsetzen; wir wissen ja sehr wohl, daß gerade die Handhabung von Polarisationsapparaten zum täglichen Betriebe manchen chemischen Laboratoriums gehört. Aber es läßt sich nicht bezweifeln, daß es bei Einführung einer neuen Untersuchungsmethode in die tägliche Praxis des Chemikers vor allem darauf ankommt, die dazu nötigen Werkzeuge so zu gestalten, daß er ihre Wirkungsweise von vornherein übersehen kann, daß dieselbe in Zusammenhang steht mit der sonst bei ihm üblichen Art des Arbeitens. Nur dann wird man darauf rechnen können, daß er einer solchen Methode von vornherein Vertrauen entgegenbringt und sich mit Bereitwilligkeit ihr zuwendet.

Bei der von VIERORDT empfohlenen Methode des Doppelspaltes,

welcher wir aus praktischen Gründen den Vorzug vor den Polarisationspektrophotometern geben, wird die Lichtschwächung der nicht durch die Lösung gegangenen Strahlen durch eine entsprechende Verengerung derjenigen Hälfte des Spaltes, auf welche sie fallen, bewirkt. Hier ist der Vorgang der Lichtschwächung sehr klar ersichtlich und durch das Ablesen der Spaltbreite erhält man direkt die Größe der Lichtschwächung. Nur ist der Doppelspalt ein sehr empfindlicher Meßapparat und es muß von dem Chemiker, welcher ihn benutzt, verlangt werden, daß er vor Beginn seiner Untersuchungen stets prüfe, ob sein Doppelspalt noch in vollkommener Ordnung sei, d. h. ob die beiden Hälften desselben bei Einstellung auf Null vollkommen geschlossen sind und ob bei gleich weiter Öffnung beider Hälften die beiden Hälften des Spektrums gleiche Helligkeit besitzen. So einfach und selbstverständlich diese Forderungen sind, so mögen sie dennoch manchmal von dem ausübenden Chemiker vernachlässigt und so ein zuverlässiges Ergebnis seiner spektrophotometrischen Bestimmung in Frage gestellt werden.

Die bisher angeführten Gründe haben uns dazu veranlaßt, zunächst eine einfachere Entwicklung der Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse zu suchen. Dabei wurden wir dann weiter auf eine experimentelle Anordnung geführt, welche dem von uns eingeschlagenen Gedankengange entspricht und gleichzeitig, nach unserer Meinung, den ausübenden Chemiker mehr anmuthen wird als die bisherigen Anordnungen.

### **Neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.**

Es ist von vornherein klar, daß wir bei unserer Entwicklung von denselben Grundsätzen ausgehen müssen wie bisher und daß es sich nur um eine andere Anordnung dabei handeln kann. Diese Grundsätze sind einerseits das LAMBERTSche Gesetz und andererseits die Annahme, daß die Konzentration auf das eine Lösung durchdringende Licht in derselben Weise wirkt wie die Dicke derselben. Wir haben diesen Zusammenhang bereits in Vorstehendem ausführlich dargelegt und wiederholen nur, daß die Größe der Lichtschwächung genau die gleiche ist bei einer Lösung von der Konzentration  $c$  in der Dicke  $m$ , oder bei einer solchen von der Konzentration  $m$  und der Dicke  $c$ .

Es sei also wieder wie früher unter  $J$  die Intensität des auffallenden Lichtes, unter  $J'$  diejenige verstanden, welche nach Durchstrahlung der Schicht einer Lösung von der Dicke  $m$  und der Kon-

zentration  $c$  noch vorhanden ist. Bei der Durchstrahlung einer Lösung desselben Körpers in der Dicke 1 und der Konzentration 1 möge das Licht auf  $\frac{1}{n}$  seiner ursprünglichen Intensität heruntergebracht werden.

Dann können wir sofort setzen

$$J' = \frac{J}{n^{m \cdot c}}. \quad (7)$$

Nimmt man nun an  $J' = \frac{J}{x}$ , so erhält man

$$\frac{J}{x} = \frac{J}{n^{m \cdot c}}$$

oder

$$x = n^{m \cdot c}$$

$$\log x = m \cdot c \cdot \log n$$

$$c = \frac{\log x}{m \cdot \log n} \quad (8)$$

Diese an sich schon einfache Beziehung wird noch leichter zu handhaben, wenn man  $x = 10$  setzt, das heißt wenn man eine solche Versuchsanordnung voraussetzt, daß die Intensität des auf die Lösung fallenden Lichtes durch Absorption in der Lösung gerade auf  $\frac{1}{10}$  ihres ursprünglichen Wertes gebracht wird. Dann wird  $\log x = 1$  und

$$c = \frac{1}{m \log n}.$$

Hierin ist  $\log n$  für ein und denselben Körper eine Konstante, denn es wurde  $\frac{1}{n}$  als Schwächungskoeffizient einer Lösung von der Dicke 1 und der Konzentration 1 definiert. Wir bezeichnen infolgedessen  $n$  als das „spezifische Lichtabsorptionsvermögen“ der Substanz und können die Größe  $\frac{1}{\log n}$  als Konstante  $k$  bezeichnen. Dann ist

$$c = \frac{k}{m}, \quad (9)$$

d. h. es kann die Konzentration einer Lösung durch Messung ihrer Schichtdicke bestimmt werden. Zu dem Zwecke muß  $k$  bekannt sein. Es wird leicht ermittelt durch eine Messung an einer Lösung von bekannter Konzentration  $c$ , daraus findet sich

$$k = m \cdot c. \quad (10)$$

Die von uns zunächst als  $k$  bezeichnete Größe ist nun keine neue Konstante, sondern sie ist genau dasselbe, wie das von VIER-

ORDT mit  $A$  bezeichnete Absorptionsverhältnis. Das geht aus folgender Überlegung hervor.

Es war die Gleichung (8)

$$c = \frac{\log x}{m \log n},$$

also

$$\frac{1}{\log n} = k = \frac{c}{m \log x}. \quad (11)$$

Hält man sich nun gewärtig, daß bei Definition des VIERORDTSCHEN Absorptionsverhältnisses immer eine Dicke  $m = 1$  vorausgesetzt war, so würde in dem Ausdruck rechter Hand in der Gleichung (11) nur  $\frac{c}{\log x}$  nachbleiben. Das ist aber dieselbe GröÙe, welche in Gleichung (5) mit  $A$  bezeichnet worden ist, nämlich das Verhältnis der Konzentration zum negativen Logarithmus der übrigbleibenden Lichtstärke;  $\log x$  ist in der That der negative Logarithmus der von uns mit  $\frac{1}{x}$  bezeichneten übrigbleibenden Lichtstärke. Deshalb können wir  $k$  durch das bekannte und durch Versuche über viele Körper bereits ermittelte  $A$  ersetzen<sup>1</sup> und schreiben

$$c = \frac{A}{m}, \quad (9a)$$

ebenso wie  $A$  gefunden wird aus der Gleichung

$$A = c \cdot m. \quad (10a)$$

Wenn also die Konstante  $A$  bereits bekannt oder durch Messung nach dem im folgenden zu beschreibenden Verfahren mit Hilfe von Gleichung (10a) aus einer Lösung von bekannter Konzentration und gemessener Dicke bestimmt ist, so kann man durch alleinige Bestimmung derjenigen Schichtendicke  $m$ , durch welche eine Lichtschwächung auf  $\frac{1}{10}$  ihres ursprünglichen Wertes bewirkt wird, auf einfache Weise aus Gleichung (9a) die Konzentration  $c$  der untersuchten Lösung bestimmen.

Für die experimentelle Anordnung eines dahingehenden Versuches handelt es sich also um zweierlei: man muß die Anordnung so treffen, daß bei Helligkeitsgleichheit eine Schwächung der ur-

---

<sup>1</sup> Es ist vornehmlich die Rücksicht darauf, das große Material, welches bereits in Bezug auf die Kenntnis der VIERORDTSCHEN GröÙe  $A$  vorliegt, ohne weiteres benützen zu können, weshalb wir in Gleichung (8)  $x = 10$  angenommen haben. Um die von uns gewünschte einfache Beziehung zu erhalten, hätte es offenbar genügt, wenn man die GröÙe  $x$  überhaupt nur als eine in allen Fällen konstante annahm und für deren Wert irgend eine Zahl setzte, welche aus irgend einem praktischen Grunde den Vorzug vor allen anderen verdiente.



sprünglichen Lichtmenge auf  $\frac{1}{10}$  stattfindet und man muß die Dicke der durchstrahlten Schicht in weitem Mafß variieren können, um Helligkeitsgleichheit herzustellen, sowie endlich diese Dicke messen.

Der ersten Bedingung wird dadurch entsprochen, daß von vornherein die eine Hälfte des im Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres des Spektrophotometers erscheinenden Spektrums genau 10 mal so hell erscheint als die andere. Läßt man dann das Licht, welches die ursprünglich hellere Hälfte beleuchtet, durch die Schicht der Lösung gehen und stellt ihre Dicke  $m$  so ein, daß nunmehr Helligkeitsgleichheit in beiden Hälften des Spektrums stattfindet, so hat die Lösung thatsächlich die Helligkeit auf  $\frac{1}{10}$  heruntergebracht und ihre Konzentration ergibt sich aus der einfachen Gleichung  $c = \frac{A}{m}$ .

Um von Anfang an das erforderliche Helligkeitsverhältnis von 1 : 10 in den beiden Spektralhälften herzustellen, kann man an einem der üblichen Polarisationspektrophotometer den polarisierenden Mitteln die entsprechende Einstellung geben, und ebenso bei einem Spektrophotometer mit VIERORDTSchem Doppelspalt (Universalspektralapparat<sup>1</sup> die eine Spalthälfte auf eine 10 mal so große Breite einstellen wie die andere.

Dann würde es also nur noch darauf ankommen, eine Flüssigkeitszelle mit variabler Dicke der Schicht zu benutzen. Denkt man sich dieselbe horizontal angeordnet, so kommt man auf den Gedanken eines keilförmigen Gefäßes, welches mit der betreffenden Lösung gefüllt und vor der einen Hälfte des Spaltes in horizontaler Richtung bewegt wird. Natürlich müßte vor der anderen Hälfte in derselben Weise ein ebenso gestalteter, aber mit der Lösungsflüssigkeit gefüllter Keil bewegt werden.

Denkt man an eine derartige Anordnung, daß die Lösung und die Lösungsflüssigkeit wie bei einem gewöhnlichen Kolorimeter sich in vertikal aufgestellten Messuren befinden, in denen die Höhe der Schicht auf irgend eine Weise verändert werden kann, so könnte man vor jede Hälfte des Spaltes ein Vergleichsprisma setzen und die beiden Messuren seitwärts aufstellen, oder wie in dem LUMMER-BRODHUNschen Spektrophotometer<sup>2</sup> zwei Kollimatoren mit je einem Spalt benutzen, oder auch nach der von P. SCHOTTLÄNDER<sup>3</sup> vor-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1886) **19**, 2739.

<sup>2</sup> *Zeitschr. Instrum. Kunde* (1892) **12**, 132.

<sup>3</sup> *Zeitschr. Instrum. Kunde* (1889) **9**, 98.

geschlagenen Art den Kollimator durch eine horizontal in der optischen Achse liegende Scheidewand in zwei halbe Kollimatoren teilen. Alle diese Anordnungen sind möglich und anwendbar, wenn man nur dafür sorgt, daß von vornherein auf beide Flüssigkeiten die gleiche Lichtmenge auffällt, und bei ihnen allen genießt man den Vorteil des entwickelten einfachen Zusammenhanges zwischen Schichtendicke und Konzentration.

Wir haben gemeint, daß die folgende Anordnung besondere Vorteile gewähre.

### Beschreibung des neuen Spektrokolorimeters.

Die auf einem schweren Fuß befindliche Säule *S* trägt eine Platte *P*, auf welcher die beiden Messuren *A* und *B* aufgestellt werden. Dieselben besitzen eine Teilung in der Länge von 25 cm, der Cylinder *B* hat nur einen gewöhnlichen Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit, der Cylinder *A* aber außer einem solchen, stärkeren Erniedrigungen der Oberfläche dienenden Hahn, die seitlich angebrachte Vorrichtung *C*, durch welche das Niveau in engeren Grenzen verändert werden kann.

Über den beiden Messuren befinden sich die beiden Reflexionsprismen  $r_1$  und  $r_2$ , unter ihnen die beiden Prismen  $r_3$  und  $r_4$  und vor diesen letzten in dem Rohre *D* ein HÜFNERSCHES Reflexionsprisma<sup>1</sup> *R*. Die Strahlen der Gasflamme *G*, als welche ein gewöhnlicher Argandbrenner oder besser noch ein Auerbrenner dient, fallen, nachdem die Flamme durch den Triebknopf *T* in die richtige Höhe gestellt worden ist, durch die Linse *L* auf die beiden Reflexionsprismen  $r_1$  und  $r_2$ , nach Reflexion an deren Hypotenusenflächen durch die Flüssigkeiten in den beiden Messuren *A* und *B* und nach nochmaliger totaler Reflexion an den Hypotenusenflächen der Prismen  $r_3$  und  $r_4$  auf das Reflexionsprisma *R*; aus diesem treten sie so aus, daß das Auge durch eine aufgesetzte Lupe *l* zwei eng benachbarte Felder erblickt, welche nur durch die vordere feine Kante des Prismas *R* getrennt werden.

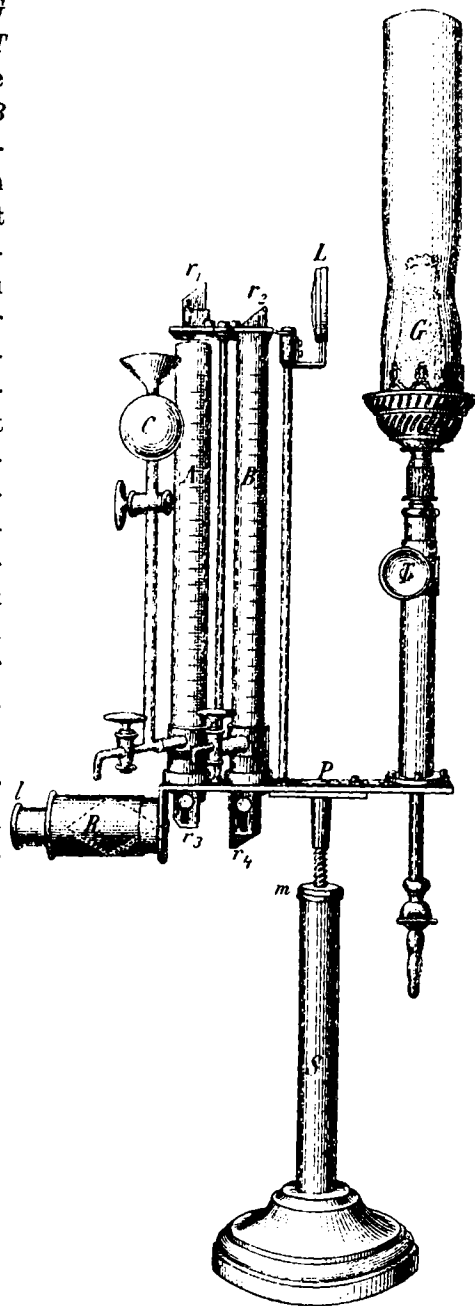
In der bisher beschriebenen Form kann nun der Apparat als gewöhnliches Kolorimeter benutzt werden. Man überzeugt sich zunächst, bevor die Messuren *A* und *B* eingesetzt werden, daß beim Hineinblicken in die Lupe *l*, mittels welcher die vordere Kante des Prismas *R* scharf eingestellt wird, die beiden Felder gleich hell er-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) **3**, 562.

scheinen; ist solches nicht der Fall, so kann man es durch Heben oder Senken des Brenners *G* mittels des Triebknopfes *T* bewirken. Nun füllt man die beiden Messuren *A* und *B* mit den beiden auf ihre Konzentration zu vergleichenden Lösungen, wobei man gut thut, die stärker konzentrierte in die Messur *A* zu füllen. Dann kann in der Messur *B* die Vergleichslösung bis zum höchsten Teilstrich 25 reichen. Man ist daran natürlich nicht gebunden, ja bei dunkleren Lösungen kann es vielleicht sogar notwendig sein, eine geringere Schichtdicke zu benutzen; man wählt dann irgend eine andere Höhe der Flüssigkeit im Cylinder *B*, etwa 10, 15 oder 20 cm.

Sodann wird die Höhe der Lösung in der Messur *A* durch den angebrachten seitlichen Abflusshahn, sowie endlich durch die Vorrichtung *C* so eingestellt, daß die durch die Lupe *l* betrachteten beiden Felder in gleicher Helligkeit erscheinen.

Wir leiten hier noch einmal die bekannte und viel benutzte Formel über die Beziehung zwischen Dicke der Flüssigkeitsschicht und Konzentration ab, einesteils der Vollständigkeit halber, und



dann auch, um sie in Zusammenhang mit unseren vorstehenden Entwicklungen zu bringen.

Es seien die Schichtendicken in den beiden Cylindern  $m_1$  und  $m_2$ , die zugehörigen Konzentrationen der Lösungen  $c_1$  und  $c_2$  und die übrigbleibenden Lichtstärken  $J_1$  und  $J_2$ , während die Helligkeit des auf die Oberfläche beider Lösungen fallenden Lichtes  $J$  ist.

Dann ist entsprechend der Gleichung (7)

$$J_1 = \frac{J}{n^{m_1} c_1},$$

$$J_2 = \frac{J}{n^{m_2} c_2}.$$

Sind die übrigbleibenden Lichtstärken durch entsprechende Veränderung der Schichtenhöhen einander gleich gemacht, also  $J_1 = J_2$ , so ist

$$\frac{J}{n^{m_1} c_1} = \frac{J}{n^{m_2} c_2},$$

also

$$m_1 c_1 = m_2 c_2$$

oder

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_2}{c_1},$$

d. h. bei zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Körpers in derselben Lösungsflüssigkeit sind Schichtdicke und Konzentration einander umgekehrt proportional unter der Voraussetzung, daß die Schichtendicken so eingestellt sind, daß beide Lösungen die gleiche Lichtabsorption ausüben.

Ist  $c_1$  bekannt, so findet sich also durch Herbeiführung gleicher Helligkeit in den beiden Cylindern die unbekannte Konzentration  $c_2$  aus der einfachen Beziehung

$$c_2 = \frac{m_1}{m_2} c_1. \quad (12)$$

Soll der beschriebene Apparat zu quantitativ-spektralanalytischer Untersuchung benutzt werden, so wird der Cylinder  $B$  mit der Lösungsflüssigkeit gefüllt, der Cylinder  $A$  dagegen mit der zu untersuchenden Lösung.

Dann wird der kolorimetrische Apparat vor den Spalt eines Spektrophotometers gestellt, nachdem zuvor die Lupe  $l$  entfernt worden ist. Es kann dann die vordere Kante des Reflexionsprismas  $R$  in unmittelbare Berührung mit den Spaltschneiden gebracht werden, so daß ihr Bild, welches die Trennungslinie der beiden Spektren-

hälften im Gesichtsfelde bildet, gleichzeitig mit dem Bilde des Spaltes scharf erscheint. Es kann ferner durch Hebung oder Senkung des ganzen kolorimetrischen Apparates, welches durch Drehen der Mutter  $m$  an der Tragsäule  $S$  bewirkt wird, die andere Kante des Reflexionsprismas  $R$  genau in die Mitte der Länge des Spaltes gebracht werden.

Wie bereits oben angedeutet, müssen dann die Lichtregulierungseinrichtungen des Spektrophotometers — sei es der VIERORDTSche Doppelspalt oder etwaige Polarisierungseinrichtungen — so eingestellt werden, daß die der oberen Spalthälfte entsprechende Spektrumlälfte im Gesichtsfelde von vornherein nur  $\frac{1}{10}$  so hell ist, wie die der unteren Spalthälfte entsprechende. Man ersieht nämlich aus dem Verlauf der Strahlen, daß die durch den mit der Lösungsflüssigkeit zu füllenden Cylinder  $B$  tretenden Lichtstrahlen beim Austritt aus dem Reflexionsprisma  $R$  sich oberhalb der Mittelkante befinden, die durch die Lösung selbst im Cylinder  $A$  dagegen unterhalb derselben.

Hierauf ist die Höhe der Lösung im Cylinder  $A$  mittels des Hahnes und der Einstellungsrichtung  $C$  so einzustellen, daß die beiden Hälften des im Gesichtsfelde abgeblendeten Spektralbezirkes die gleiche Helligkeit haben. Es empfiehlt sich, um ganz genaue Resultate zu erzielen, nach der in dieser Weise vorläufig bewirkten Einstellung, die Höhe der Lösungsflüssigkeit im Cylinder  $B$  auf den gleichen Betrag zu bringen, wie diejenige der Lösung im Cylinder  $A$ , und um eine nochmalige wahrscheinlich nur sehr geringe Veränderung der Schichtdicke im Cylinder  $A$  zu bewirken.

Liest man nun die Höhe der Lösung im Cylinder  $A$  mit  $m$  ab, so ist die Konzentration der Lösung nach Gleichung (9a)

$$c = \frac{A}{m}$$

auf höchst einfache und übersichtliche Weise bestimmt.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Durch das Ableben meines Bruders ist es nicht möglich geworden, die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparates vor dieser Veröffentlichung durch Versuche darzuthun und durch Mitteilung solcher Versuchsergebnisse zu belegen. Es muß dieses deshalb anderen Fachleuten überlassen bleiben, welche den in Obigem mitgeteilten Gedanken ihr Interesse zuwenden wollen.