

## Über Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Emissionsspektralanalyse.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Erlangen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau am 23. Mai 1925.

(Eingeg. 1. Juli 1929.)

Zur Emissionsspektralanalyse im weiteren Sinne können alle Methoden gezählt werden, die irgendeine von einer Substanz ausgesandte Strahlung analytischen Zwecken dienstbar machen. Die Analyse der Röntgenspektren und die Fluoreszenzanalyse haben ihre eigene Methodik ausgebildet und dienen jede für sich besonderen Zwecken.

Unter Emissionsspektralanalyse im engeren Sinne versteht man die Untersuchung der sichtbaren und ultravioletten Spektren von Stoffen, die zur Aussendung von Licht durch eine Flamme, den elektrischen Flammbogen oder den elektrischen Funken angeregt sind. Die Ziele dieser Methode gleichen sich denen der chemischen Analyse am deutlichsten an.

Der Aufforderung des Vorsitzenden der Fachgruppe für analytische Chemie, einiges aus dem Gebiet dieser Methode zu berichten, bin ich gerne gefolgt, in der Hoffnung, neben dem von verschiedenen Forschern bereits eroberten Gebiet vor allem die Möglichkeit zur Erschließung von neuem Gebiet zu zeigen und die Anregung hierzu zu geben. Daneben möchte ich zeigen, was von der Methode billigerweise erwartet werden kann, und wo ihre Grenzen liegen.

Während die Röntgenspektren Vorgängen in den innersten Elektronenschalen der Atome ihre Entstehung verdanken, werden die uns hier interessierenden „optischen“ Spektren von Elektronen der äußeren Hülle der Atome und Moleküle ausgesandt. Sie entstehen dadurch, daß zunächst durch Energiezufuhr Elektronen in Zustände höherer Energie übergeführt werden. Beim Zurückfallen wird die frei werdende Energie in Licht verwandelt. Nach der Einstein-Bohrschen Gleichung ist die Schwingungszahl des entstehenden Lichtes dadurch bestimmt, daß das Produkt aus Schwingungszahl  $\nu$  mal dem Planckschen Elementarquantum  $h$  gleich dem Energiefall  $\Delta E$  ist.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Die möglichen Energiestufen und damit die entstehenden Lichtarten sind nun für jedes Atom- und Molekülart charakteristisch. Sie kennzeichnen sich im Spektralapparat als Linien, deren Gesamtheit das Spektrum des betreffenden Stoffes bildet. Das Aussehen dieser Spektren ist aber noch abhängig vom Zustand und der Anregung des Stoffes. Im festen und flüssigen Zustand senden nur sehr hochschmelzende und schwerflüchtige Stoffe genügend Licht aus, und infolge der Nähwirkung der Teilchen besitzt dieses nicht diskrete, leicht erkennbare Spektrallinien. Erst wenn im Gaszustand die Teilchen genügend weit voneinander entfernt sind, treten diese ungestört auf. Für die Spektralanalyse muß also durch genügend hohe Temperatur dieser Zustand erreicht werden. Je nach den Bedingungen der Energiezufuhr werden die Stoffe verdampft, und nur die einzelnen Moleküle freigelegt oder auch noch diese Moleküle in die Atome zerspalten. Gleichzeitig können Elektronen dieser Atome und Moleküle in energiereicheren Zustand

übergeführt werden und bei dem Zurückfallen aus diesem die betreffenden Spektren aussenden. Beim Vorhandensein mehrerer Atom- und Molekülarten treten die Spektren nebeneinander auf, und aus der Intensität der ausgesandten Linien sind Schlüsse auf die relativen Mengen möglich. Es ist also sowohl eine Spektralanalyse möglich, die auf die Elemente zurückgeht, aus denen der Stoff aufgebaut ist, als auch eine, die Moleküle nachweist. Da aber die Anregung der Elektronen hohe Temperaturen benötigt, ist die Zahl der Moleküle, die hier noch beständig sind, beschränkt. Für eine allgemeine Analysenmethode kommen Molekülspektren daher nicht in Frage. Andererseits ist die Methode besonders wertvoll zum Nachweis von Molekülen, die gerade nur unter den besonderen Bedingungen hoher Temperatur beständig sind oder entstehen. Als Beispiel sei eine Arbeit von Bonhoeffer und Haber<sup>1)</sup> angeführt, denen auf spektroskopischem Wege der Nachweis und die Untersuchung von Verbindungen wie das Hydroxylradikal OH und das Dicarbon C<sub>2</sub> gelungen ist. Solche Feststellungen haben natürlich für das Verständnis von Reaktionen, die bei hohen Temperaturen verlaufen, große Bedeutung. Doch werden solche Untersuchungen von Fall zu Fall besondere theoretische und experimentelle Methoden erfordern.

Hier wollen wir uns mehr dem spektralanalytischen Nachweis der Elemente zuwenden, für den sich eine allgemein verwendbare Methodik entwickeln läßt.

Wie schon oben angedeutet, sind die Vorgänge bei der Anregung sehr kompliziert. Will man also immer die gleichen Erscheinungen beobachten, so muß man auf die Einhaltung einer großen Zahl von Bedingungen achten. De Gramont und Hartley stellten fest, daß bei Gemischen die Zahl der Linien des einem bestimmtem Bestandteil zugehörenden Spektrums mit abnehmendem Gehalt an diesem Bestandteil abnehmen. Sie arbeiteten Tabellen aus, die angenäherte quantitative Bestimmungen erlaubten. Die für bestimmte Mengen charakteristischen, noch eben erkennbaren Linien wurden „letzte Linien“ genannt<sup>2)</sup>. Doch erwies sich die Hoffnung, daß die gefundenen Beziehungen zwischen der Zahl der von einem Element ausgesandten „letzten Linien“ und der Menge des betreffenden Elements unabhängig von dem Grundstoff und der verwendeten Apparatur wären, als nicht zutreffend.

Gerlach<sup>3)</sup> hat dann auf die Gründe dieses Mißerfolges hingewiesen und Wege zur Verbesserung der Methode angegeben. Gerlach und Schweizer<sup>4)</sup>, ferner T. Nogresco<sup>4)</sup> und G. Scheibe und A. Neu-

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 137, 263 [1928].

<sup>2)</sup> Um die Einführung der Methode in Deutschland hat sich F. Löwe große Verdienste erworben. (Siehe den sehr übersichtlichen „Atlas der letzten Linien“ von F. Löwe. Verlag Th. Steinkopf. 1928.)

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 383 [1925]; 164, 127; 165, 364 [1927].

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 185, 453 [1927].

häußer<sup>5)</sup> haben verschiedene Analysenverfahren ausgearbeitet, die genügend sicher reproduzierbar sind, und die als Ausgangspunkt für weitere Verfahren dienen können.

Zunächst wollen wir die Vorgänge bei der Emission näher betrachten. Allgemeinere Bedeutung hat nur die Anregung mit dem elektrischen Flammbogen und mit dem kondensierten Funken erlangt, wobei noch die Verwendbarkeit des ersteren stark zurücktritt. Nach der Zündung befinden sich Dämpfe der Substanz in atomaren Zustand zwischen den Elektroden. Eine Anregung der Leuchtelektronen kann nun durch Stoß infolge der Wärmebewegung erfolgen, doch reicht diese im allgemeinen nur für die am leichtesten anregbaren Elektronen aus. Dagegen werden die immer in genügender Anzahl vorhandenen Elektronen und Ionen durch die zwischen den Elektroden auftretenden Felder stark beschleunigt, so daß ihr Stoß auch schwerer anregbare Elektronen anregt. Leicht anregbar sind im allgemeinen einzelne Elektronen der neutralen Atome. Die von diesen ausgesandten Linien treten vorzugsweise im Bogen auf, weswegen sie als Bogenlinien bezeichnet werden. Sind dem Atom ein, zwei oder mehr Elektronen entrissen, so haben wir Ionen vor uns, die meist erheblich schwerer anregbar sind, und deren Spektren daher besonders in den starken elektrischen Feldern des Funkens auftreten und auch die Bezeichnung Funkenlinien tragen. Aber auch im Funken können die Bedingungen für das Auftreten der beiden Linienarten verschieden sein. Die Schaltung zur Erzeugung des Funkens zeigt beistehendes Schema. Parallel zum

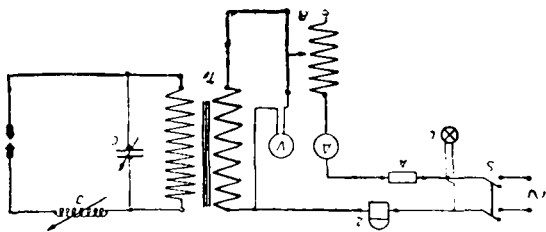


Abb. 1.

Tr Transformator, C Kapazität, J Selbstinduktion, F Funkenstrecke.

Funken ist ein Kondensator geschaltet. Der Kondensator lädt sich auf, bis die Spannung genügt, um die Luftstrecke zwischen den Elektroden zu durchbrechen. Verwenden wir einen Wechselstromhochspannungstransformator, so wiederholt sich dieser Vorgang während einer Halbperiode mehrmals, um dann bei der nächsten Halbperiode mit umgekehrten Ladungsvorzeichen aufzu-

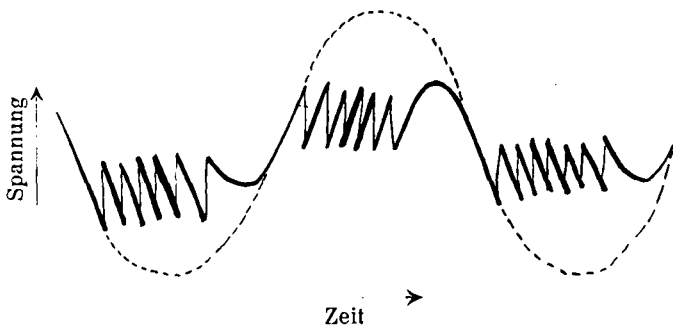


Abb. 2.

treten. Das aus einer Arbeit von Negresco entnommene Oszillogramm, das mit einem Kathodenoszillographen aufgenommen wurde, zeigt das deutlich.

<sup>5)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 [1928].

Wird in den Entladungskreis eine Selbstinduktionsschleife eingeschaltet (Schwingungskreis), so schließen sich an jede derartige Entladung oszillierende Entladungen an, deren Spannung aber erheblich kleiner ist als die der ersten. Während die reine kondensierte Entladung Funken- wie Bogenlinien anregen kann, tritt bei der Entladung mit Selbstinduktion das Funkenspektrum gegenüber dem Bogenspektrum je nach der Größe der Selbstinduktion mehr oder weniger zurück.

Hat man also nur ein Element, so kann dessen Spektrum je nach den Entladungsbedingungen bereits sehr verschieden aussehen. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn mehrere Elemente gleichzeitig vorhanden sind.

Die verschiedenen Elemente sind verschieden schwer anregbar. Z. B. sind die Edelgase schwerer anregbar als die übrigen Elemente in der Luft. Infolgedessen wird die Anregungsenergie hauptsächlich von den letzteren verbraucht, und das Spektrum der Edelgase wird unterdrückt.

Ferner können Elemente mit hoher Anregungsenergie diese im Stoß an leichter anregbare Elemente abgeben, wodurch diese zur Aussendung ihres Spektrums gebracht werden (Franck und Cario<sup>6)</sup>), während sie selbst nicht mehr strahlen. Auf diese Verhältnisse hat Gerlach hingewiesen.

Aus dem vorstehenden ist folgendes ersichtlich: Irgendwelche bestimmte Angaben über die ausgesandten Linien und ihre Intensität lassen sich nur für ganz bestimmte Entladungsbedingungen machen. Es erwächst also die Aufgabe, ein Verfahren zur Wiederherstellung dieser Entladungsbedingungen zu schaffen. Weiter kann man solche Angaben nur für ein bestimmtes Stoffgemisch machen. Ändert man die Grundstoffe, so ändert sich auch das Spektrum der Beimengung hinsichtlich Zahl und Stärke der Linien. Die Anzahl noch feststellbarer „letzter Linien“ bei einem bestimmten Prozentgehalt ist außerdem abhängig von Apparatur, Belichtungsdauer, Plattensorte und anderem. Die Methode der letzten Linien ohne Berücksichtigung all dieser Punkte kann also nicht zu exakten Ergebnissen führen. In den letzten Jahren hat sich nun eine Arbeitsweise herausgebildet, die die angegebenen Fehler zu vermeiden erlaubt. Zur Definition der Entladungsbedingungen sucht man nach Schweizer in

Abb. 3. Beispiel einer Platte zur Einstellung der Entladungsbedingungen nach Schweizer. Die Selbstinduktion nimmt von unten nach oben zu. Das Paar 3330,6 (Bogenlinie) und 3352,3 (Funkenlinie) zeigt bei der dritten Aufnahme gleiche Helligkeit. Es wird gewöhnlich zur Einstellung benutzt. Das Paar 3262,3 (Bogenlinie) und 3283,5 (Funkenlinie) könnte zur Einstellung von Entladungsbedingungen mit kleinerer Selbstinduktion verwendet werden.



Funkenlinie die stärkere ist. Dann muß es durch allmähliches Verstärken der Selbstinduktion gelingen, die Funkenlinie schwächer als die Bogenlinie zu machen, dazwischen liegt ein Punkt, an dem beide Linien gleich stark erscheinen. Das ist schon mit dem Auge leicht zu erkennen, und die Genauigkeit läßt sich durch irgendein photometrisches Hilfsmittel noch steigern. Damit ist auch die Definition der Entladungsbedingungen beliebig genau gegeben. Sucht man sich nun in mehreren Elementen solche Paare, die bei bestimmten Entladungsbedingungen gleiche Helligkeit zeigen, so kann man eine genügende Zahl von Entladungsbedingungen objektiv festlegen.

Um die Menge eines Elements in einem Grundstoff durch das Spektrum festzustellen, vergleicht man nach Gerlach eine Linie dieses Elements mit einer des Grundstoffs. Für einen ganz bestimmten Prozentgehalt werden diese beiden Linien gleich intensiv erscheinen<sup>7)</sup>. Sucht man mehrere derartige Linienpaare für verschiedene Prozentgehalte auf, so gewinnt man eine Tabelle, die eine quantitative Analyse in gewissen Stufen gestattet. Solche Tabellen wurden von Gerlach und Schweizer für eine Anzahl binärer Nichteisenlegierungen angegeben. Außerdem wurden von diesen Autoren noch besondere Verfahren mit Hilfsspektren angegeben für den Fall, daß ein Element nicht genügend geeignete Linien aufweist, oder man die Stufen noch zu verengern wünscht.

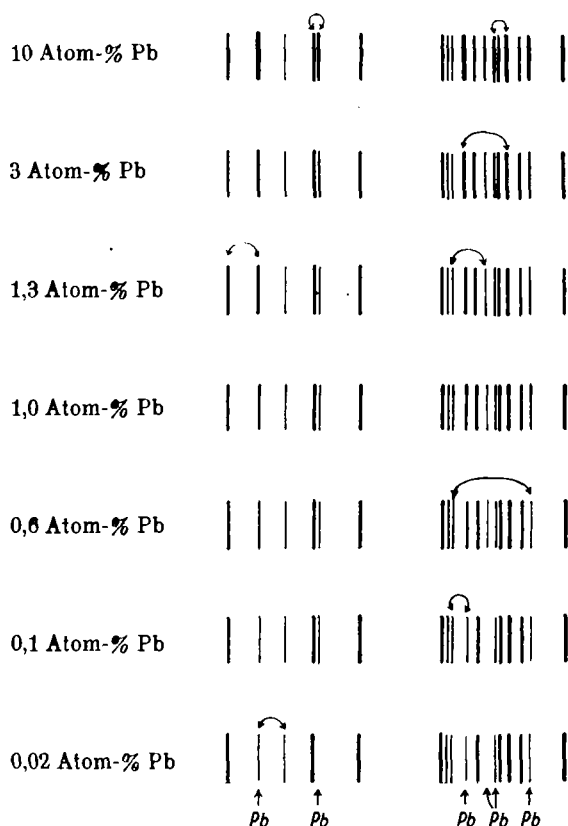


Abb. 4. Spektrogramm verschiedener Legierungen von Pb in Sn nach dem Gerlach-Schweitzer-Verfahren. (Nach der Platte gezeichnet. Die Verbindungsbogen geben die Sn- und Pb-Linie an, die bei dem betreffenden %-Gehalt gleiche Helligkeit zeigen. Alle nicht markierten Linien sind Sn-Linien.)

<sup>7)</sup> Dieser Punkt ist für das Auge ohne photometrische Hilfsmittel gut zu erkennen.

Für technische Zwecke ist es meist erwünscht, jeden Prozentgehalt innerhalb eines bestimmten Intervalls genau festlegen zu können. Das kann durch eine genaue relative Intensitätsmessung der Linienpaare geschehen, vorausgesetzt, daß die Entladungsbedingungen genügend

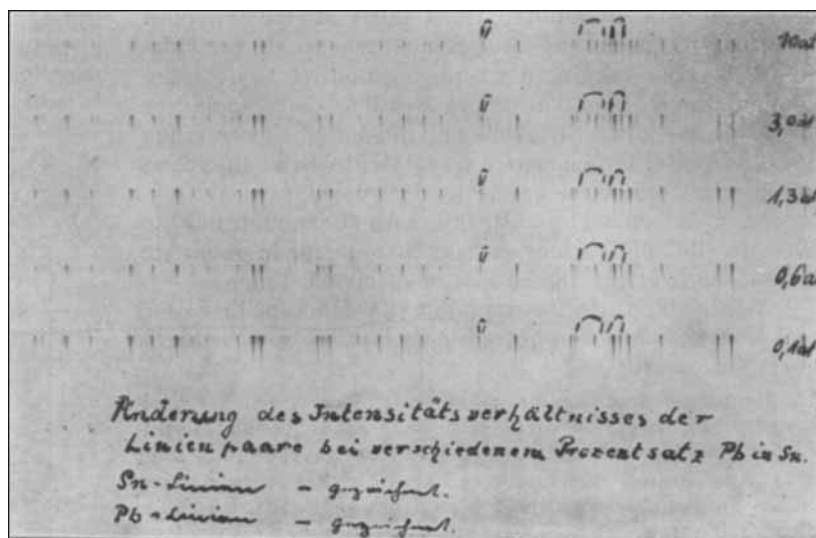


Abb. 5.

konstant sind. Eine solche Photometrierung mit Hilfe des sehr einfach und ohne Zeitverlust zu handhabenden logarithmischen Sektors haben G. Scheibe und A. Neuhäuser durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung aufgenommen, erscheinen die Linien verschieden lang, und zwar ist die Länge proportional dem Logarithmus ihrer Intensität. Auf die Verwendung dieser Methode soll weiter unten an Hand eines Beispiels näher eingegangen werden.

Für ein bestimmtes Photometrierverfahren sind die noch erkennbaren Helligkeitsunterschiede zweier Linien eine ganz bestimmte Größe. Die erreichbare Genauigkeit ist also abhängig von der Intensitätsabnahme der Beimengungslinie im Verhältnis zur Intensität der Vergleichslinie der Grundsubstanz bei Abnahme der Konzentration der Beimengung, mit anderen Worten vom

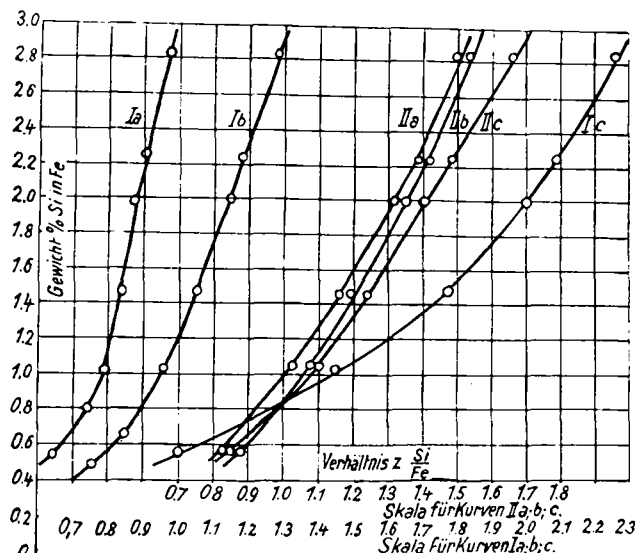


Abb. 6.

Differentialquotienten der Linienintensität nach der Konzentration der Beimengung. Es gibt nun verschiedene Typen von Linienpaaren, solche, die bei Veränderung der Entladungsbedingungen die Neigung der

Kurven stark ändern, und solche, bei denen solche Änderungen kaum auftreten. Als Beispiel seien zwei Eisen-Silicium-Linienpaare mit den Kurven für verschiedene Entladungsbedingungen abgebildet. (Über die Maße der Intensität siehe weiter unten.) Kann man also die Entladungsbedingungen genügend genau reproduzieren, so läßt sich unter Umständen die Genauigkeit der Analysen erheblich steigern. Auch durch verschiedene Beschaffenheit der photographischen Platten können die Kurven verändert werden, doch sind hier die Einflüsse nicht so groß, daß man bei Verwendung der gleichen Plattensorte unerwünschte Schwankungen im Resultat erwarten müßte<sup>9)</sup>.

Nach diesen mehr abstrakten Ausführungen möchte ich am Beispiel einer ausgeführten Analyse einige Punkte noch etwas anschaulicher machen.

Wir wählen die Bestimmung von Silicium in Eisen, die sich von 5% bis herunter zu 0,01% und weniger durchführen läßt.

Den Funken erzeugt man am besten mit einem Wechselstromtransformator, da dieser konstanter arbeitet als ein Induktor mit Unterbrecher. Die untenstehende Abbildung zeigt eine Ausführung, die für die Zwecke der Spektralanalyse eigens ausgebildet wurde und für die im Betriebe notwendige Sicherheit sorgt.

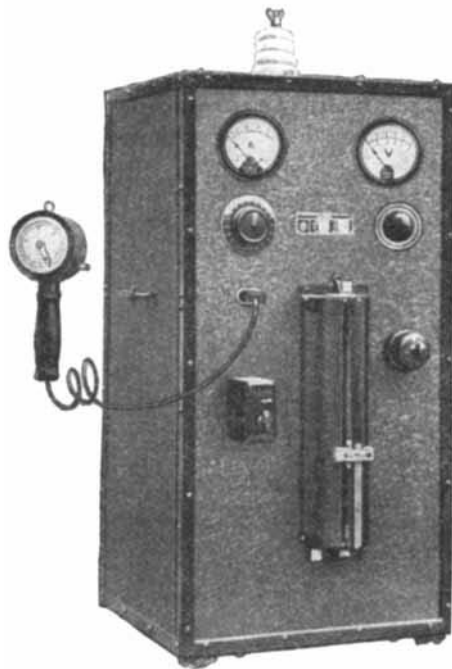


Abb. 7. Funkenerzeuger nach G. Scheibe, gebaut von der Transformator- u. Apparate-Fabrik H. Magnus, Nürnberg.

Von hier aus wird der hochgespannte Strom dem Funkenstativ mit den eingespannten Proben zugeführt. Das Stativ muß Einrichtungen besitzen, um die gleichen Abstände der Elektroden und ihre Stellung zur optischen Achse rasch und

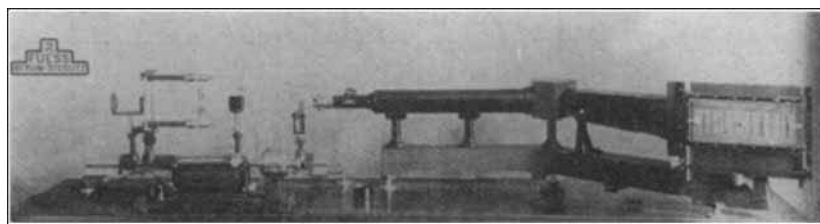


Abb. 8.

sicher wiederherstellen zu können. Diesem Zweck dient ein kleiner Projektionsapparat mit Marke, mit der man das Bild des Funkens immer wieder zur Deckung zu bringen hat. Es

<sup>9)</sup> Vgl. G. Scheibe u. A. Neuhäuser, l. c.

folgt dann eine Kondensorlinse und unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen der logarithmische Sektor. Der Spektrograph wird mit der Apparatur am besten fest zusammengebaut, um unnötiges Justieren zu vermeiden. — Abb. 8 zeigt die Ausführung von R. Fues, Berlin-Steglitz.

Zum Auswerten der Platten ist schließlich noch ein Meßtisch notwendig. Dieser soll die noch nasse Platte aufnehmen können, um den durch Trocknen entstehenden Zeitverlust zu vermeiden, ferner soll es möglich sein, die noch nasse Platte mit einer Standardplatte vergleichen zu können, ohne diese zu beschädigen. Auf diese Weise können auch in linienreichen Spektren bestimmte Liniengruppen ohne Übung mit Sicherheit erkannt werden. Schließlich muß der Meßtisch die Möglichkeit zur Ausmessung der Linienlänge geben. Die beistehende Abbildung zeigt ein nach unseren Erfahrungen gebautes Modell.

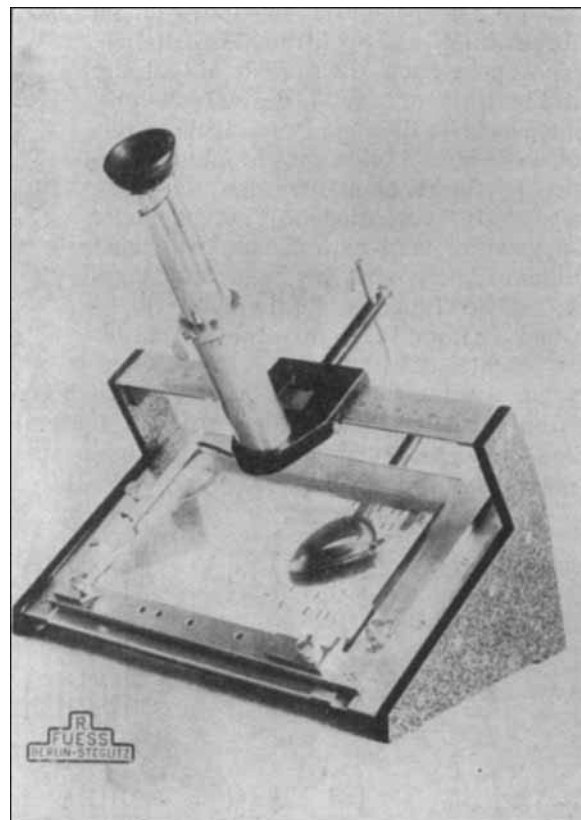


Abb. 9.

Die Analyse geschieht, indem man den Funken zwischen den Proben einige Sekunden übergehen läßt und bei laufendem Sektor eine Aufnahme macht. Man wiederholt diese Aufnahme mit etwas veränderter Belichtungszeit mehrmals, entwickelt und fixiert und kann nun die Platte nach ganz kurzem Wässern auswerten.

Schließlich ist noch einiges über die Eigenschaften des Sektors zu sagen. Der Ausschnitt ist logarithmisch, das heißt die Zeit, die der Spalt der Lichtquelle ausgesetzt ist, nimmt längs seiner Höhe in einer logarithmischen Funktion zu. Die Schwärzung einer photographischen Platte ist nun ebenfalls, wenigstens über ein bestimmtes Intervall in nahe logarithmischer Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Daher erscheint die Länge einer Spektrallinie auf der Platte, aufgenommen durch den logarithmischen Sektor, proportional dem Logarithmus ihrer Intensität. Die Differenz der Längen zweier Spektrallinien ist also proportional dem Logarithmus ihres Intensitätsverhältnisses. Der Proportionalitätsfaktor ist von den Eigenschaften der verwendeten Platte abhängig. Man kann nun für eine Anzahl von bekannten Prozentsätzen einer Legierung diese Diffe-

renz der Länge je einer Linie der Grundsubstanz und des zu analysierenden Bestandteils feststellen und eine Eichkurve gewinnen, die jederzeit eine Analyse ermöglicht. Auf gleiche Plattensorte und auch gleiche Belichtungsdauer muß man dabei achten, da die Schwärzungskurve nur in erster Näherung logarithmisch ist. Da sich zeigte, daß die Resultate von der Belichtungszeit, d. h. von der absoluten Länge der Linien etwas abhängig waren, haben wir meist ein anderes Verfahren angewandt. Wir richteten die Belichtungszeit so ein, daß die absolute Länge der Linie der Grundsubstanz immer gleich war, und bildeten das Verhältnis ihrer Länge mit der der Linie der Beimengung. Für diesen Fall war das Verhältnis proportional dem Logarithmus der Intensität. Wir bekamen also, wenn die Intensität einer Linie proportional der Konzentration der betreffenden Substanz war, für die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Konzentration eine logarithmische Kurve. Bei einigen der Kurven ist das auch deutlich zu sehen. Um die richtige Linienlänge zu treffen, macht man immer einige Aufnahmen mit etwas veränderten Belichtungszeiten und wählt dann zu der Auswertung das Spektrum, in dem die Länge der fraglichen Eisenlinie dem gewählten Absolutwert am nächsten liegt. Innerhalb eines gewissen Intervalls ist das Verhältnis konstant. Bei diesem Verfahren konnte unter normalen Entladungsbedingungen eine Genauigkeit von etwa  $\pm 5\%$  von dem zu bestimmenden Legierungsbestandteil Silicium erreicht werden.

Ähnliche Kurven fanden wir für Mangan, Nickel und Chrom in Eisen, so daß eine einzige Aufnahme die Bestimmung dieser vier Bestandteile gleichzeitig ermöglicht.

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Legierungsbestandteile zusammen nicht mehr als etwa 5% im Eisen ausmachen dürfen, denn sonst werden die Eisenlinien in einem Maß geschwächt, das bei der Aufstellung der Kurven nicht außer acht gelassen werden darf.

Das gewählte Beispiel ist auch technisch wichtig. Sowohl bei Grauguß als auch bei Stahlguß noch vor dem Guß den Gehalt an Silicium auf etwa 0,1–0,05% genau zu kennen, ist wesentlich, da bei falschem Siliciumgehalt unter Umständen das Gußstück wertlos ist. An Zeit steht hierfür etwa eine Viertelstunde zur Verfügung. Die chemische Analyse erfordert etwa zwei Stunden. In 15 Minuten läßt sich nun mit der oben angegebenen Spektralmethode die Analyse mit der erforderlichen Genauigkeit durchführen. Natürlich erfordert das Verfahren einige Übung, es ist aber nicht schwerer zu erlernen als eine quantitative chemische Bestimmungsmethode. Es ist durchaus möglich, daß weitere Arbeiten eine erhebliche Vereinfachung und auch Beschleunigung des Verfahrens bringen<sup>9)</sup>. Im wesentlichen wird das auch eine Frage der Mittel sein, die dem Forscher zur Verfügung stehen. Denn sind schon gewöhnliche Spektrographen und Photometer keine billigen Instrumente, so ist der Bau von speziellen Versuchszwecken angepaßten Apparaten besonders teuer. Erst nach den entsprechenden Vorarbeiten läßt sich dann eine Apparatur schaffen, die keine besondere Einarbeitung mehr erfordert.

<sup>9)</sup> Es erscheint nach unseren Vorversuchen z. B. möglich, die im roten Spektralgebiet liegenden Linien des Si 6346,7 und 6370,9 zu einer visuellen Bestimmung des Si im Fe heranzuziehen. Zwischen 0,2 und 3% besitzen sie genügende Empfindlichkeit.

Wir haben im vorstehenden die quantitative Bestimmung in ihrer bis jetzt genauesten Form besprochen. Hier kamen bereits alle Punkte zur Sprache, die bei einer mehr qualitativ-quantitativen und nur qualitativen Bestimmung zu beachten sind. Aus den oben über die Anregungsbedingungen angeführten Gründen ist die Empfindlichkeit des Nachweises eines bestimmten Elements je nach der Gegenwart anderer Elemente nicht gleich. So ist Phosphor nach unseren Erfahrungen in Kupfer und Kupferlegierungen noch in  $1/1000\%$  nachzuweisen, während er in Eisen unter den gewöhnlichen Bedingungen auch in Mengen von 1% kaum zu finden ist. Manche Elemente sind unter den üblichen Bedingungen durch ihr Spektrum überhaupt nicht nachzuweisen, nämlich F, Cl, Br, J, O, N, S, Se. Die oft wichtige Aufgabe des Nachweises kleiner Mengen Oxyd in einer Legierung ist also mit der Spektralanalyse nicht zu lösen.

Man kann auch Lösungen auf in ihnen enthaltene Elemente untersuchen. Zu diesem Zweck werden sie auf einer geeigneten Elektrode im Funken oder Bogen verdampft. Meist wird Kohle verwendet, die wenig Linien aussendet. Natürlich ist das Auftreten der Linien durch die Gegenwart des verdampften Kohlenstoffs beeinflusst, und es lassen sich nur in gleicher Weise aufgenommene Spektren miteinander vergleichen. Die Genauigkeit der Analyse von Lösungen reicht vorläufig nicht an die von Legierungen heran. Der Vorteil einer qualitativen Spektralanalyse ist, daß sämtliche vorhandenen Elemente (mit der obenerwähnten Ausnahme) gleichzeitig gefunden werden, gleichgültig, ob sie etwa analytisch schwer zu trennen sind, und daß die Spektralplatte auch später jederzeit Auskunft zu geben vermag, ohne daß eine neue Analyse vorgenommen werden müßte. Welchen Wert ein solches Dokument bei der Untersuchung von Rohmaterialien hat, liegt auf der Hand. Kennzeichnend für die Emissionsspektralanalyse sind also: außerordentlich geringer Materialverbrauch, von der Größenordnung  $1/1000$  mg, große Empfindlichkeit, bis zu  $1/1000\%$  und weniger, rasche Ausführbarkeit und bei der Anwendung eines Spektrographen die Gewinnung eines Dokuments. Die Erkennung mehrerer Elemente gleichzeitig, ferner die Möglichkeit, unter Beachtung entsprechender Maßregeln jede qualitative Analyse auch quantitativ auswerten zu können, sind weitere Vorteile.

Zum Schlusse seien eine Reihe rein praktischer Anwendungen angeführt, die diesen Eigenschaften der Methode ihre Entstehung verdanken.

Besonders sind diese in der Industrie der reinen Metalle und ihrer Legierungen zahlreich. Für die Prüfung von Kupfer, Blei, Zink, Aluminium u. a. ist die Methode kaum zu übertreffen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die Kontrolle und Normung von bestimmten extremen Reinheitsgraden bald das schnelle und unbestechliche Spektrogramm verwenden werden. Die für Kupfer so wichtige Freiheit von Wismut, Arsen und Eisen, ebenso die Mengen von Cadmium, Blei und Eisen im Zink, ferner die Feststellung, ob im Magnesium die zulässigen Mengen an Calcium nicht überschritten werden, alles das läßt sich nicht nur feststellen, sondern auch die Menge der Verunreinigungen läßt sich genügend genau bestimmen. Wie man für spezielle Zwecke die Methode sogar in den Händen Ungeübter verwerten kann, zeigt eine Anordnung von Hilger, mit der man durch Erzeugen eines elektrischen Lichtbogens an einem Eisenstück und kurze okulare Beobachtung einen Gehalt an Nickel oder Chrom konstatieren und ein Lager von Schrott rasch

und sicher sortieren kann<sup>10)</sup>. Gerlach<sup>11)</sup> zeigte auch, daß bei Blei-Gold-Legierungen das Blei nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern vorzugsweise in den Korngrenzen sitzt. Diese Feststellung ist nur möglich durch den außerordentlich geringen Materialverbrauch der Spektralanalyse und läßt sie als Helferin der Metallographie erscheinen.

Auch bei der Aufklärung von Berufskrankheiten ist die Methode bereits herangezogen worden. Blei läßt sich im Blut und Harn bereits feststellen<sup>12)</sup>, wenn die übrigen Symptome noch nicht zur Diagnose Bleivergiftung ausreichen.

<sup>10)</sup> F. Twyman, F. Honegger, M. Smith, Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1929, 196.

<sup>11)</sup> Klostermann, Naturwiss. 14, 1116 [1926].

<sup>12)</sup> Ztschr. Metallkunde 20, 248 [1928].

Aber nicht nur selbständig wird die Methode herangezogen. Zur Kontrolle und zur Befestigung von auf chemischem Wege gewonnenen Resultaten kann sie ebenfalls wertvolle Dienste leisten. Sie kann zur Prüfung der Reinheit von Niederschlägen dienen, oder auch zu ihrer Identifizierung. Geringste Mengen von Niederschlägen und Rückständen sind so noch zu fassen. Die bisherigen Erfolge der Methode berechtigen zu der Hoffnung daß sie sich besonders in der Technik ein rasch steigendes Anwendungsgebiet erobern wird.

Für Unterstützung durch apparative Hilfsmittel, die unserer Arbeit zugute kamen, möchte ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, ferner den Firmen R. Fuess, Berlin-Steglitz, und der Transformatoren- und Apparatefabrik H. Magnus, Nürnberg, meinen besten Dank aussprechen. [A. 122.]

## Zum Mechanismus der Enzymwirkung, zugleich Beitrag zur Brotbereitung<sup>1)</sup>

Von Dr. F. F. NORD.

Physiologisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 5. Juni 1929.)

In früheren Arbeiten<sup>2)</sup> wurde versucht, sowohl unter Zuhilfenahme der Katalyse als auch auf Grund ökonomischer Betrachtungen zu einer besseren Ausnutzung verschiedener Rohstoffe zu kommen. Das gleiche Ziel haben die vorliegenden, aus theoretischen Überlegungen entstandenen Versuche über verschiedene enzymatische Vorgänge.

Beim Abbau der Kohlenhydrate durch die verschiedenartigsten Enzyme bzw. Mikroorganismen kennen wir die Ausgangsmaterialien und Endprodukte dieser biochemischen Prozesse, stehen aber erst in der Entwicklung einer Periode, die es sich zur Aufgabe gemacht hat, in den Mechanismus dieser Vorgänge biochemisch einzudringen<sup>3)</sup>. Ohne daß bisher die Erscheinung eine auch nur annähernd befriedigende Deutung gefunden hätte, ist z. B. durch Harden und Young bzw. Iwanow die Notwendigkeit des Vorhandenseins von phosphorsauren Salzen für die alkoholische Gärung nachgewiesen worden. Für eine spätere Phase der durch Fermente zu bewirkenden Zertrümmerung des Zuckermoleküls ist dann im Jahre 1910 das intermediäre Auftreten von Brenztraubensäure experimentell glaubhaft gemacht worden, nachdem bereits mehrere Jahre vorher Magnus-Levy den Acetaldehyd als ein wahrscheinliches Abbauprodukt des Zuckers bezeichnet hat. Dieser konnte dann tatsächlich durch ein im Laufe des Krieges bekanntgewordenes Verfahren isoliert werden, welches nachher in den Händen zahlreicher Forscher wesentliche analytische Einblicke in die Abbauverhältnisse der Kohlenhydrate durch verschiedene Enzyme und Mikroorganismen gezeigt hat.

Keiner dieser Autoren hat es aber unternommen, sich von dem für diese Vorgänge unerläßlichen physikalisch-chemischen Mechanismus in der Zelle Rechenschaft zu geben. Wahrscheinlich unter der Voraussetzung, daß die den eigentlichen Abbruch des Zuckermoleküls einleitende Vereinigung der Hexosen mit an-

organischen Salzen außerhalb der Zelle stattfindet, hat Paine im Laboratorium von Harden Versuche zur Feststellung der Permeabilität der Hefenzelle für Hexophosphate angestellt. Harden sagt, „the yeast cell is at all events partially permeable to the sodium salt“. Höber meint, daß für Salze die Permeabilität nur gering, wenn nicht bloß durch oberflächliche Adsorption vorgetäuscht ist, und schließlich glaubte C. Neuberg aus der Darstellung entnehmen zu können, daß die Zelle für die hexose-di-phosphorsäuren Salze „durchaus“ permeabel ist.

Im Jahre 1924 haben wiederum Smedley MacLean und Hoffert die Ansicht geäußert, daß die Hexosephosphatmoleküle nicht fähig sind, die Hefenzellwand zu durchdringen, sondern daß Glucose und Phosphatmoleküle getrennt in die Zelle gelangen und sich dort vereinigen. Diese unbewußte Anwendung des Ruhland-Hoffmannschen Satzes, nach dem Verbindungen um so rascher in Pflanzenzellen eindringen sollen, je kleiner ihr Molekularvolumen ist, steht in schroffem Widerspruch zur Regel von Overton und ist dennoch wahrscheinlich, weil der fast unmögliche Nachweis der Hexosephosphate bei durch Hefezellen bewerkstelligten Gärungen mit der reichlichen Hexosephosphatbildung bei zellfreien Gärungen in gutem Einklange steht. Die Zellmembran dürfte für die Iwanowsche Synthese, welche die Veresterung des Zuckers bewirken soll, kaum durchlässig sein. Im Falle unversehrter Hefenzellen entsteht daher im Außenmedium nur eine geringe Menge Hexosediphosphat, für welches die Membran partiell durchlässig ist. Nehmen wir nunmehr an, daß auch die Hefenzellmembran ein dynamisches System darstellt, welches zum Teil mit einer Kupfer-Ferrocyanid-Membran vergleichbar ist und somit intermittierender Koagulation und Peptisation unterliegen kann, dann werden die Vorgänge leichter verständlich und dürften auch durch ein Bestreben zur Aufrechterhaltung des Membrangleichgewichtes im Sinne von Closes<sup>4)</sup> charakterisiert sein.

Sehr wahrscheinlich wird der größte Teil des Zuckers innerhalb der Zelle, also am Sitz der Gärungsfermente, verestert und dort auch wiederum frei. Wir müssen also in erster Linie eine Vorstellung

<sup>1)</sup> Über den Inhalt der folgenden Arbeit wurde in einem Vortrag vor dem Naturwissenschaftlichen Verein, biologische Fachgruppe, in Graz am 7. Dezember 1928 berichtet.

<sup>2)</sup> F. F. Nord, Ztschr. angew. Chem. 32, 305 [1919]; F. F. Nord u. G. G. Schweitzer, ebenda 38, 21 [1925].

<sup>3)</sup> Vgl. bzgl. der Literatur: F. F. Nord, Chem. Reviews 3, 41 [1926].

<sup>4)</sup> Journ. physical Chem. 20, 407 [1916].