

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 145—160

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 125

21. Februar 1931, Nr. 8

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XVII.*)

Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quantitativen Emissionsspektralanalyse und seine Prüfung.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. C. F. LINSTRÖM und O. SCHNETTLER,
Institut für angewandte Chemie Erlangen, Physikalisch-chemische Abteilung.

(Eingeg. 15. Januar 1931.)

Die Emissionsspektralanalyse leistet durch Schnelligkeit, Sicherheit, Empfindlichkeit, als dokumentarisches Verfahren und nicht zuletzt durch außerordentlich geringen Materialverbrauch für die Kontrolle bei der Herstellung von Metallen und Legierungen und für die Untersuchung von Fertigfabrikaten wertvolle Dienste und hat Eingang in die Industrie gefunden. Um so dringender ist die Aufgabe, alle Fehlerquellen der Methode aufzudecken, nach Möglichkeit auszuschalten, und ihre Genauigkeit festzustellen.

Am allgemeinsten anwendbar ist die Untersuchung der Emissionsspektren mit dem Quarzspektrographen, also unter Vermittlung der photographischen Platte. Dem Vorteil, daß auf der Platte sämtliche Linien auch in ihrer Intensität fixiert sind, steht der Nachteil gegenüber, daß die komplizierten Eigenschaften der photographischen Platte die Bestimmung der Intensität der Spektrallinie aus einer Schwärzungsmessung nicht ohne Kenntnis mehrerer Faktoren zulassen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, steigt die Schwärzung S (definiert als $\log \frac{J_0}{J}$; J_0 ist das durch den Plattschleier hindurchfallende, J das durch die geschwärzten Stellen hindurchgehende Licht) nur in einem bestimmten Intervall BC proportional dem Logarithmus der Intensität i des erregenden Lichts an. Das Stück AB stellt den unterbelichteten, das Stück CD den überbelichteten Teil der Schwärzungskurve dar. Außerdem fand Schwarzschild, daß die Beziehung $i_1 \cdot t_1 = i_2 \cdot t_2$ durch folgenden Zusammenhang zu ersetzen ist: $i_1 \cdot t_1^p =$

*) In der Reihe „Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium“ wurden in dieser Zeitschrift bisher veröffentlicht: I. Paneth, Zur Einführung, 41, 507 [1928]. II. Peters, Bemerkungen zur Vakuumtechnik, 41, 509 [1928]. III. Gehlen, Erzeugung starker magnetischer und elektrischer Felder, 41, 714 [1928]. IV. Rabinowitsch, Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung. I., 41, 555 [1928]. V. Schröder, Erzeugung und Messung hoher Temperaturen, 41, 757 [1928]. VI. Ruhemann, Erzeugung und Messung von tiefen Temperaturen, 41, 946 [1928]. VII. Rabinowitsch, Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung. II., 41, 1021 [1928]. VIII. Thilo, Elektrische Titrationsmethoden, 41, 1057 [1928]. IX. Paneth, Die Verwendung von Radioelementen als Indikatoren, 42, 189 [1929]. X. Sippel, Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutionserforschung chemischer Verbindungen, 42, 849 [1929]. XI. Kortüm, Über die Bedeutung und Anwendung der Rotationsdispersion (R. D.) für chemische Fragen, 43, 341 [1930]. XII. Kornfeld, Der Raman-Effekt als Hilfsmittel zur Konstitutionserforschung, 43, 393 [1930]. XIII. Werner, Über das elektrische Moment der Moleküle, 43, 663 [1930]. XIV. Dadieu, Der Raman-Effekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie, 43, 800 [1930]. XV. Jander, Neue Wege zur Erforschung des inneren Aufbaus kristallisierter anorganischer Verbindungen, 43, 1057 [1930]. XVI. Gehlen, Die Einwirkung elektrischer Entladungen auf gasförmige Elemente und Verbindungen, 44, 30 [1931]. — Die Reihe wird fortgesetzt.

$i_2 \cdot t_2^p$ (t = Belichtungszeit, p = Schwarzschildexponent, Größenordnung 0,8—1).

Der Neigungswinkel der Schwärzungskurve ist weiterhin abhängig von der Art, der Dauer und der Temperatur des Entwicklers und von der Wellenlänge des erregenden Lichts.

Die neueren Verfahren der quantitativen Emissionsspektralanalyse beruhen alle auf der Bestimmung des Prozentgehalts eines Stoffes „Z“ in einem andern „G“,

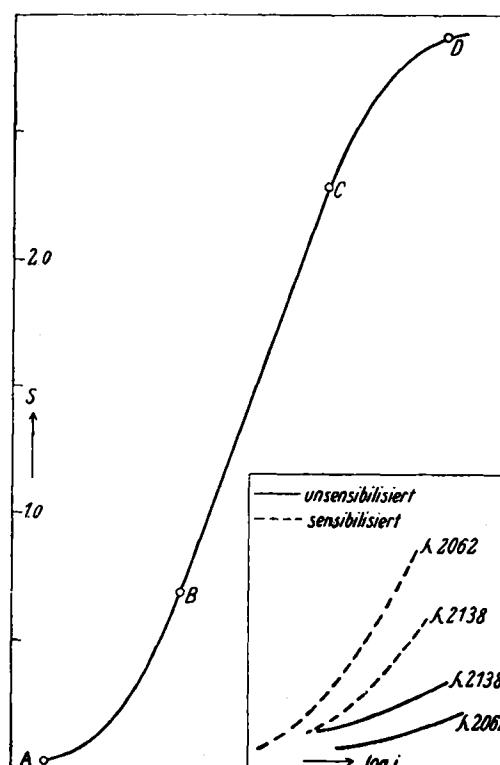


Abb. 1.

aus der Kenntnis der Intensität von Linien von Z im Vergleich zur Intensität von Linien von G. Erwähnt sei hier das Verfahren der homologen Linienpaare von Gerlach-Schweitzer. Da hier nur gleiche Schwärzungen verwertet werden, die durch gleichlange Belichtung durch Linien gleicher Intensität erzeugt sind, fallen alle obenerwähnten Fehlerquellen fort. Nur die Abhängigkeit des Neigungswinkels von der Wellenlänge kann Fehler verursachen¹⁾, doch vergleicht man im allgemeinen nahe benachbarte Linien, so daß dieser Fehler zu vernachlässigen ist. Das Verfahren von Gerlach-Schweitzer läßt die Bestimmung des Prozentgehaltes nur in bestimmten Stufen zu. Will man auch Zwischenwerte erhalten, so muß man mittels irgendeines Ver-

1) Gerlach-Schweitzer, Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930, S. 99.

fahrens der Schwärzungsmessung interpolieren, wobei die vorerwähnten Fehler der photographischen Platte wieder Unsicherheiten hereinbringen können²⁾. Nimmt man außer der zu analysierenden Probe solche bekannten Gehalte auf derselben Platte auf und erreicht, daß die Linien der Grundsubstanz in allen Spektren völlig gleich geschwärzt erscheinen, so kann man die Fehler beim Interpolieren ausschalten³⁾. Auch wenn die Schwärzungen etwas verschieden sind, kann man unter der Annahme, daß die Beziehung zwischen der von der geschwärzten Platte durchgelassenen Lichtintensität J und dem Prozentgehalt a (bzw. der Intensität der betreffenden Spektrallinie) einer einfachen Funktion entspricht ($J_1 \cdot a_1 = J_2 \cdot a_2$), diese noch aufeinander reduzieren und so gute Resultate erhalten, falls man ebenfalls die Standardproben auf der gleichen Platte aufnimmt⁴⁾.

Diese Verfahren haben eins gemeinsam: Die Verwendung von Standardlegierungen. Um sichere Analysenergebnisse zu erhalten, muß die unbekannte Legierung zwischen einer Reihe von Legierungen bekannter Konzentration aufgenommen werden.

Die Verwendung von Standardproben ist nur ein Notbehelf. Bei Lösungen sind sie leicht herzustellen, dagegen ist es nicht immer leicht, sich die Standardlegierungen zu beschaffen. Ein Verfahren, das nach einmaliger Ausarbeitung ohne Standardlegierungen angewandt werden kann, verdient jedenfalls den Vorzug. Eine Methode wurde von Scheibe und Schnettler angegeben⁵⁾. Dort wurde die Neigung γ des geraden Stückes der Schwärzungskurve mittels zweier Linien eines bekannten Intensitätsverhältnisses in jedem einzelnen Spektrum bestimmt. Im folgenden haben wir die Grundlagen dieser Methode genauer untersucht.

Gradation: Um zu wissen, für welchen Spektralbereich unsere Methode ohne weitere Korrektur anwendbar ist, haben wir die Gradation einer Extrarapidplatte (Kranzeder, München) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den Spektralbereich von 2200 Å bis 4600 Å untersucht. Nach der Methode von Scheibe und Neuhäuser⁶⁾ wurde vor dem Spalt eines Spektrographen ein rotierender logarithmischer Sektor angebracht. Die Belichtungszeit der Spektrallinien nimmt dann längs ihrer Höhe in einer logarithmischen Funktion zu, und die Schwärzung ist eine Funktion der Linienlänge. Photometriert man nun die Linie und trägt die Länge als Abszisse auf, so erhält man die Schwärzungskurve (siehe Abb. 1) mit $\log t^p$ als Abszisse. Die Intensität i der Spektrallinie ist hier Parameter. Die Neigung dieser Kurve ist zwar etwas verschieden von der mit $\log i$ als Abszisse, nämlich um den Schwarzschildischen Faktor p , der eine Drehung der Neigung bewirkt, falls p verschieden von 1 ist. Da jedoch, wie Scheibe und Riedel⁷⁾ zeigten, der Schwarzschildische Faktor für das hier betrachtete Gebiet (2200 bis 4600 Å) konstant ist, so läßt sich einwandfrei feststellen, für welches Gebiet die Bedingung der gleichen Neigung der Schwärzungskurven erfüllt ist.

²⁾ Scheibe u. Neuhäuser, Ztschr. angew. Chem. 41, 1218 [1928]; 42, 1017 [1929].

³⁾ Gmelin, Chem. Fabrik 3, 469 [1930]. Gromann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 257 [1929].

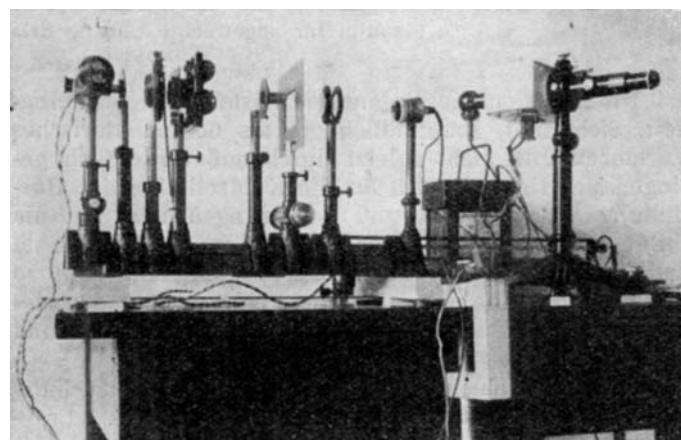
⁴⁾ Lundegårdh, Die quantitative Emissionsspektralanalyse. G. Fischer, Jena 1930.

⁵⁾ Naturwiss. 18, 753 [1930]; 19, 134 [1931]. ⁶⁾ L. c.

⁷⁾ Scheibe und Riedel (Einzelheiten in der Dissertation von F. Riedel, Erlangen 1928) zeigten p als Funktion von λ 4100—3900 Å : 1,01; 3500—3330 Å : 1,01; 3000—2850 Å : 1,0; 2500—2350 Å : 1,0; 2200—2100 Å : 0,99.

Wir haben mittels Si-, Pb- und Cd-Funken das Gebiet von 2200 bis 4600 Å untersucht. Der Spalt des Spektrographen wurde sehr breit gewählt, damit sowohl die Linien flächenhafte Schwärzungen aufwiesen als auch breit genug waren, um den Photometerspalt seiner Länge nach ganz auszufüllen.

Photometriert wurde mit einem Vakuum-Thermoelement von Kipp und Zonen (siehe Abb.). Der Glühfaden einer mit 8 V betriebenen Lampe wird auf der photographischen Platte abgebildet. Dieses Bild wird mit einem Mikroskop-



objektiv vergrößert auf einen Spalt geworfen, der wiederum durch ein Mikroskopobjektiv verkleinert auf dem Thermoelement abgebildet wird. Verschiebt man nun mit einer Mikrometerschraube das zu photometrierende Spektrum langsam senkrecht zum Spalt, so wird die durch den Spalt gehende Lichtmenge der Schwärzung der Linien entsprechend geschwächt und damit auch der entstehende Thermostrom. Der Thermostrom wurde mit einem Schleifengalvanometer von Zeiss gemessen. Das Thermoelement sowie auch das Schleifengalvanometer stellen sich augenblicklich ein, wodurch die Messungen rasch und bequem auszuführen sind⁸⁾.

Die Untersuchung ergibt, wie aus Abb. 2 und 3 hervorgeht, daß die Neigung der Schwärzungskurven für $\lambda = 2400 \text{ Å}$ bis $\lambda = 3400 \text{ Å}$ die gleiche bleibt. Unterhalb 2400 Å strebt der Neigungswinkel kleineren Werten zu, was durch die zunehmende Absorption der Gelatine bedingt ist. Das ergibt sich auch aus Aufnahmen mit Vaselinesensibilisierung. Die Schwärzungskurven werden, wie Abb. 2 zeigt, wieder steiler, weil ja durch die Sensibilisierung Licht größerer Wellenlängen erzeugt wird. Oberhalb 3400 Å wird der Neigungswinkel allmählich größer. Die Zunahme wird mit steigender Wellenlänge geringer.

Schwärzungskurven von Spektrallinien, die mit einem Stufenkeil (siehe unten) aufgenommen waren, die also als Abszisse $\log i$ hatten ($\log t^p$ als Parameter), zeigen das gleiche Verhalten. Für das wichtige Gebiet 2400 bis 3400 Å können also Schwärzungen direkt verglichen werden. Aus der Kurve läßt sich in den anderen Spektralgebieten der Fehler korrigieren.

Prüfung der Veränderlichkeit der Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien durch Veränderung der Entladungsbedingungen.

Theoretisches: Die Eigenschaften der photographischen Platte und die Konstanz des Intensitätsverhältnisses der verwendeten Spektrallinie sind für einwandfreie Analysen grundlegend. Deshalb forderte schon Gerlach, daß nur Linien eines gleichen

⁸⁾ Über die Eignung dieses Photometers für die praktische Emissionsspektralanalyse siehe weiter unten. Der Preis des auf einer optischen Bank montierten Instruments stellt sich auf etwa 1600 M. inkl. Galvanometer. Hersteller: R. Fuess, Berlin.

Atomzustandes, also nur Bogen- mit Bogenlinien und nur Funken- mit Funkenlinien verglichen werden dürfen. Will man, wie in unserem Falle, die Genauigkeit steigern, so muß auch die Konstanz des Intensitätsverhältnisses der Bogenlinien einer quantitativen Prüfung unterzogen werden.

Um quantitative Schlüsse ziehen zu können, haben wir jede Spektrallinie dadurch in einzelne Stufen zerlegt,

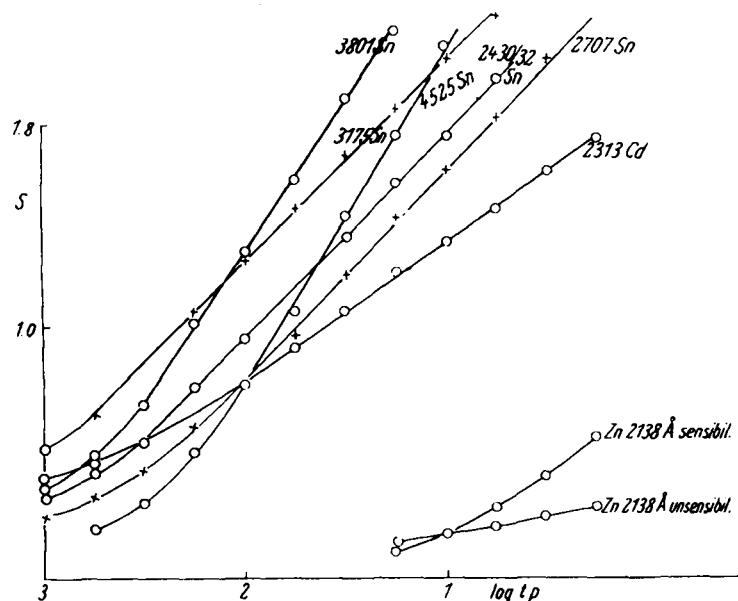


Abb. 2. Schwärzungskurven von 4525 Å bis 2138 Å.

dass wir vor dem Spalt des Spektrographen einen Stufenkeil anbrachten. Dieser Keil (von Zeiss, Jena) besteht aus Platinenschichten verschiedener Dicke, die auf eine Quarzplatte aufgestäubt sind. Die Durchlässigkeit der verschiedenen Stufen wurde mittels der lichtelektrischen Zelle ermittelt. Die erhaltenen Werte, die mit der

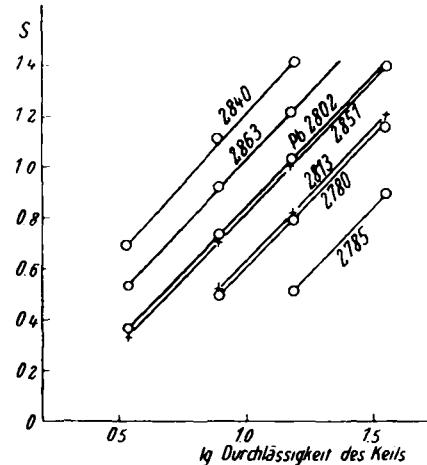


Abb. 4. Messung der Intensitätsverhältnisse von Sn-Linien (Sn mit 8 Atom-% Pb) mit Stufenkeil.

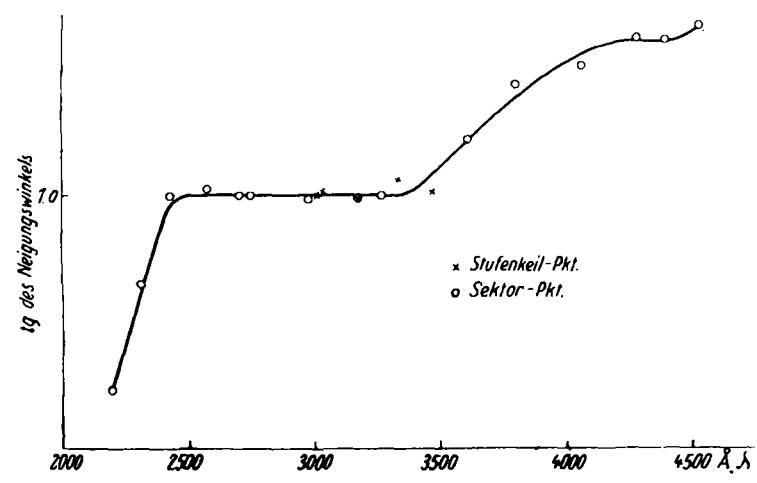


Abb. 3.

Hg-Linie 3650 Å gemessen sind, betragen: 35,5%, 15,1%, 7,8%, 3,4%, 1,3%). Man kann also jede Linie mit diesem Keil in bekannte Intensitätsstufen zerlegen. Kennt man durch eine Messung mit dem vorhin erwähnten Photo-

⁹⁾ Für die Möglichkeit der Messung sind wir Herrn Prof. Dr. Gudden zu Dank verpflichtet. Die Durchlässigkeiten des Keils wurden auch für andere Wellenlängen bestimmt. Sie waren innerhalb der Fehlergrenzen von der Wellenlänge unabhängig. Dagegen stimmten die thermo-elektrisch gemessenen Werte mit den licht-elektrisch gefundenen nicht überein. Sie dürfen hier nicht verwendet werden. G. Scheibe und O. Schnettler, Naturwiss. 19, 134 [1931].

meter die Schwärzung für jede einzelne Stufe, so kann man aus diesen Werten die Schwärzungskurve für jede Spektrallinie zeichnen. Vorausgesetzt, daß wir uns in einem Gebiet befinden, in dem die Gradation für die zu untersuchenden Linien gleich ist, erhalten wir für Linien verschiedener Intensität eine Schar paralleler Kurven. Ihr horizontaler Abstand gibt den Logarithmus des reziproken Intensitätsverhältnisses an, wenn die Intensität

einer Linie als Einheit festgesetzt ist. Eine solche Messung veranschaulicht Abb. 4.

Bei den Messungen diente der kondensierte Funke eines Wechselstromtransformators (Magnus, Nürnberg) als Lichtquelle. Die Sekundärspannung betrug 15 000 V. Um bei der Untersuchung von Legierungen ein Auseinanderdestillieren der Komponenten zu vermeiden, wurde bei möglichst niedriger Primärstromstärke (2,0 A bei 150 V Spannung) gearbeitet.

Vor den Spalt des Spektrographen wurde dann der Stufenkeil gestellt. Wie durch Photometrierung einer Spektrallinie ohne Stufen festgestellt wurde, war die Ausleuchtung des Spaltes seiner Länge nach vollkommen gleichmäßig. Die schwächste Intensitätsstufe der gemessenen Spektren wurde nicht verwertet, da die Durchlässigkeit der dichtesten Platinenschicht nicht genau bestimmt werden konnte.

Beim Photometrieren ist die Ablesegenauigkeit bei den größten Schwärzungen am geringsten, da den größten Schwärzungen die kleinsten Galvanometerausschläge zuzuordnen sind. Ausschläge, die unter 5% des Gesamtausschlages blieben, wurden nicht verwendet. Große Schwärzungen sind auf etwa 5%, mittlere Schwärzungen auf 1 bis 2% genau. Für jede Spektrallinie erhalten wir 3 bis 4 Punkte, die sich gut durch eine Gerade verbinden lassen. Der mittlere Fehler dieser Bestimmungen, die jeweils an mehreren Spektren durchgeführt wurden, beträgt 2,0 bis 3,5%¹⁰⁾.

Die Ergebnisse (Abb. 5 u. 6 u. Tab. I u. II) beziehen sich auf die Sn-I-Linien: 2850,6; 2813,6 – 12,6; 2785,02; 2779,8; 2863,3; 2839,98 Å und die Pb-I-Linie 2802 Å. Alle Intensitätsverhältnisse sind auf die Zinnlinie 2850,6 Å bezogen. Außerdem ist in Abb. 5 I die Änderung des Verhältnisses der Sn-I-Linie 3332 Å zu der Sn-II-Linie 3351 Å, bezogen auf 3351 Å, eingetragen, um gleichzeitig ein Maß für die Veränderung der Entladungsbedingungen zu erhalten.

¹⁰⁾ Die Schwärzung ist zwar durch $\log \frac{J_0}{J}$ definiert, doch sind bei allen unseren Messungen nur Differenzen von Schwärzungen wichtig. Es fällt daher J_0 immer heraus.

Zunächst wurde bei gleichbleibendem Elektrodenabstand (4,5 mm) und gleichbleibender Kapazität (6000 cm) der Einfluß der Selbstinduktion untersucht. Wie Abb. 5 I zeigt, steigt die Intensität der Linie 2780, 2785 und 2813 Å mit steigender Selbstinduktion stark, dann, bei den Linien 2780 und 2813 weniger stark an. Ein umgekehrtes Verhalten zeigen die Linien 2840 und 2863 Å¹¹⁾. Die Intensität dieser beiden Linien nimmt zwischen 1 und 20 Windungen Selbstinduktion stark ab, und zwar stärker als bei den anderen Linien, bei weiterer Steigerung der Selbstinduktion ändert sich kaum etwas. Ein ähnliches Bild erhält man, wenn man den Einfluß der Selbstinduktion bei 0,90 und 8,0 Atom-% Blei untersucht (siehe Abb. 6 I). An diesen Kurven ist vor allem interessant, daß auch das Intensitätsverhältnis der Bleilinie 2802 Å bei 0,9 und 8,0 Atom-% sich von 20 Windungen Selbstinduktion ab kaum noch ändert. Fassen wir das Ergebnis zusammen, so beträgt die größte Änderung der Intensität einer der hier geprüften Bogenlinien 12%. In ganz anderem Maß ändert sich das Verhältnis einer Bogen- zu einer Funkenlinie (Abb. 5 I). Dort ist die Bogenlinie 3332 eingezeichnet. Ihr Intensitätsverhältnis zur Funkenlinie 3351 ändert sich um 400%.

Die nächste Versuchsreihe wurde bei gleichem Elektrodenabstand (4,5 mm) und dem gleichen Verhältnis der Zinnlinien 3351/3332 wie 1/0,74 ausgeführt. Dieses Verhältnis wurde bei 1500 cm Kapazität mit 8 Windungen Selbstinduktion und bei 6000 cm Kapazität mit 20 Windungen Selbstinduktion erreicht¹²⁾. Wie Abb. 5 II

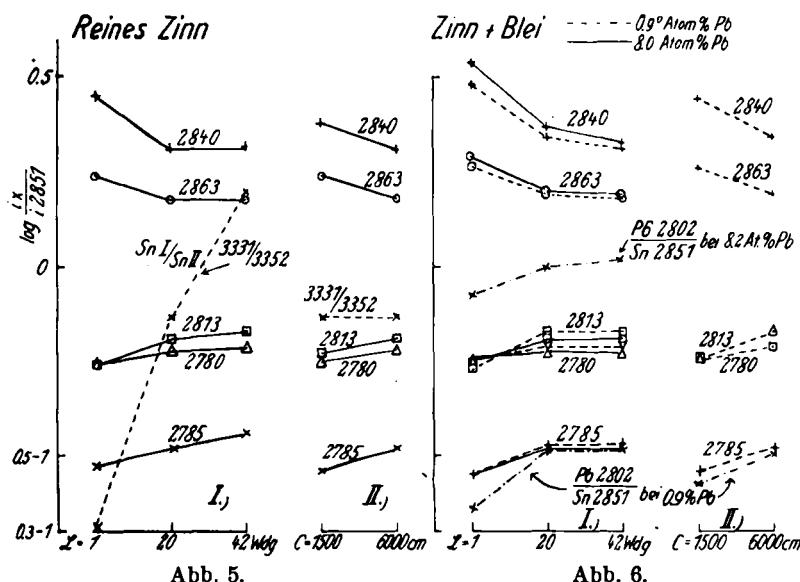


Abb. 5.

Abb. 6.

und 6 II zeigen, steigt mit wachsender Kapazität das Intensitätsverhältnis der Zinnlinien 2785, 2780, 2813 Å, während das Intensitätsverhältnis der Zinnlinien 2840 und 2863 eine noch stärkere Änderung in umgekehrter Richtung zeigt.

Der Einfluß des Elektrodenabstandes macht sich, wie aus den Tabellen hervorgeht, innerhalb der Fehlergrenzen nicht bemerkbar.

Endlich sei noch die Änderung des Intensitätsverhältnisses der Zinnlinien mit dem Prozentgehalt an Blei untersucht (Abb. 7). Die Entladungsbedingungen sind mit 6000 cm Kapazität und 20 Windungen Selbstinduk-

¹¹⁾ Immer bezogen auf die Linie 2850,6.

¹²⁾ Die für die Versuche benutzte Selbstinduktion bestand aus einer Porzellanrolle von 18 cm Durchmesser und 20 cm Länge. Sie war mit 42 Windungen blanken Kupferdrahts bewickelt. Hersteller: H. Magnus, Nürnberg.

Tabelle 1. Reines Zinn.
Die Zahlen bedeuten Intensitätsverhältnisse, bezogen auf

$$\text{Sn-I 2851} \left(\frac{i_x}{i_{2851}} \right)$$

Wellenlänge	(6000 cm Kapazität, 4,5 mm Elektrodenabstand.)				6000 cm	1500 cm
	20 Windg.	8 Windg.	Selbstinduktion in Windungen:	Abstand:	20 Windg.	8 Windg.
A	1 Windg.	20 Windg.	42 Windg.	3 mm 1,5 mm 4,5 mm		
2780	0,58	0,60	0,61	0,59 0,59 0,59		
2785	0,30	0,33	0,36	0,33 0,31 0,29		
2813	0,57	0,64	0,67	0,65 0,61 0,56		
2840	2,80	2,05	2,07	1,97 2,09 2,40		
2863	1,75	1,50	1,50	1,44 1,51 1,74		

Tabelle 2. Zinn mit Blei.

Wellenlänge	(6000 cm Kapazität, 4,5 mm Elektrodenabstand.)				6000 cm	1500 cm
	20 Windg.	8 Windg.	Selbstinduktion in Windungen:	Abstand:	20 Windg.	8 Windg.
A	1 Windg. 0,9 % Pb	20 Windg. 8,0 % Pb	42 Windg. 0,9 % Pb	3 mm 8,0 % Pb	1,5 mm 8,0 % Pb	4,5 mm 0,9 % Pb
2780	0,56	0,58	0,62	0,60	0,59	0,62
2785	0,28	0,28	0,33	0,32	0,33	0,32
2813	0,54	0,56	0,67	0,65	0,67	0,63
2840	3,05	3,43	2,18	2,02	2,14	2,24
2863	1,82	1,97	1,55	1,60	1,56	1,53
2802	0,23	0,85	0,32	1,02	0,32	1,05

tion festgelegt. Der Elektrodenabstand beträgt 4,5 mm. Dabei ergibt sich, daß sich nur das Intensitätsverhältnis der Linien 2840 und 2863 Å ändert, während das Intensitätsverhältnis der drei anderen Linien von der Bleikonzentration innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig ist.

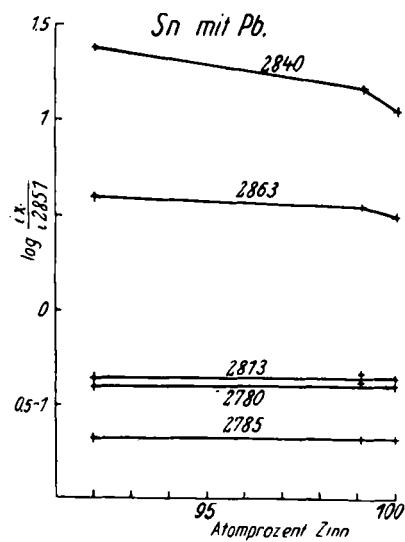


Abb. 7.

Das Resultat besagt also, daß bei Analysen, deren Genauigkeit innerhalb eines Fehlers von 10% des Gehaltes liegen soll, auch die Änderung der Intensität der Bogenlinien mit den Entladungsbedingungen beachtet werden muß. Gerlach und Schweitzer empfehlen die Einstellung der Entladungsbedingungen durch Abgleichung von Kapazität und Selbstinduktion in der Weise, daß die Linie Sn I 3332 und Sn II 3351 intensitätsgleich sind. Dieses Verfahren haben auch wir angewandt, und zwar wurde diese Intensitätsgleichheit visuell geprüft. Wie die Photometrierung ergab, herrscht das tatsächliche Verhältnis $\frac{i_{3351}}{i_{3332}} = \frac{1}{0,74}$ ¹³⁾. Unsere

¹³⁾ Diese Unstimmigkeit erklärt sich daraus, daß bei der visuellen Vergleichung der Charakter der Linien (die eine ist diffuser als die andere) eine Rolle spielt. Die gleiche Erscheinung ist wohl der Grund, daß unsere Fixpunkte nicht mit denen von Gerlach und Schweitzer zusammenstimmen.

Messungen zeigen aber, daß von diesem Punkt ab bis zur völligen Gleichheit der beiden Linien die Veränderung der Selbstinduktion kaum noch einen Einfluß hat.

Die Angabe der verwendeten Kapazität ist unbedingt nötig, um ohne Vorarbeit auch in anderen Laboratorien die gleichen Resultate zu erhalten. Endlich sieht man deutlich, daß nicht alle Bogenlinien gleich gut brauchbar sind, sondern nur die, deren Intensität sich bei Zugabe von anderen Metallen nicht ändert. Für eine Bestimmung von Blei in Zinn sind also von den untersuchten nur die Zinnlinien 2780, 2785, 2813, 2851 Å zu verwenden¹⁴⁾.

Zusammenhang zwischen Termschema und Änderung des Intensitätsverhältnisses: Das Termschema der verwendeten Sn-I- und

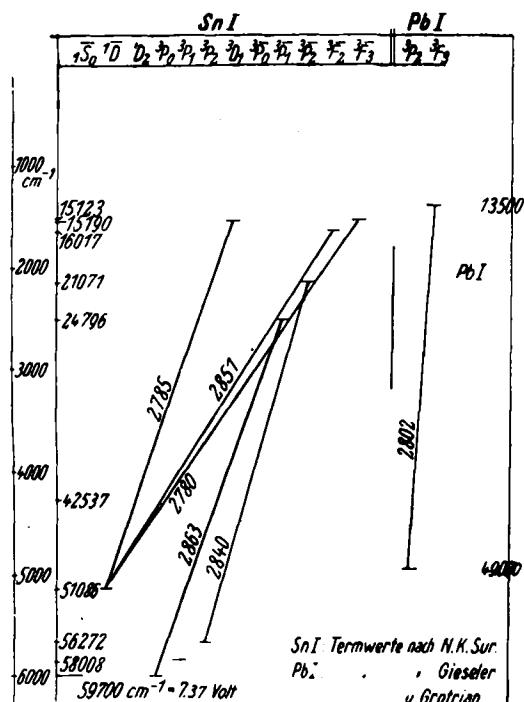


Abb. 8.

Pb-I-Linie (Abb. 8) läßt einen gewissen Zusammenhang zwischen der Lage der oberen Terme und dem Verhalten der Intensität der Linien erkennen. Bei Erhöhung der Selbstinduktion nähern sich die Linien in ihrer Intensität. Die gleiche Wirkung hat eine Erhöhung der Kapazität unter entsprechender Abgleichung der Selbstinduktion^{15), 16)}. Daß es aber nicht allein auf den Abstand ankommt, sieht man an den Linien 2863 und 2840, von denen 2863 weniger beeinflußbar ist als 2840, trotzdem die Abstände das Umgekehrte erwarten lassen. Hier kann noch die Selbstabsorption der zu einem Grundterm führenden Linie 2863 und die Metastabilität des unteren Terms von 2840 eine Rolle spielen. Untersuchungen an anderen Beispielen sind noch im Gang.

¹⁴⁾ Müssen Linien verwendet werden, deren Intensität sich durch Zusatz eines Fremdmetalls ändert, so muß dies Verhalten durch eine Korrektur berücksichtigt werden.

¹⁵⁾ Die Linie 2851 wird natürlich ebenfalls geschwächt, man könnte die Intensitätsänderungen ebenso auf andere Linien beziehen.

¹⁶⁾ K. N. Shur, Ztschr. Physik 41, 791. H. Spöner, ebenda 32, 19 [1925], u. frdl. Mitteilung von Prof. Grotrian, Potsdam.

Quantitative Spektralanalyse von Blei in Zinn.

Ableitung der Methode Scheibe-Schnettler: Die durch die Intensitätsmessungen als brauchbar gefundenen Zinnlinien 2780, 2785, 2813 und 2851 sowie die Bleilinie 2802 wurden für dieses Verfahren benutzt.

Kennt man das Intensitätsverhältnis zweier Zinnlinien, so kann man jederzeit aus ihren Intensitäten und den gemessenen Schwärzungen die Neigung der Schwärzungskurve bestimmen. Es ist:

$$\gamma = \frac{S_2 - S_1}{\log i_2 - \log i_1}$$

Dabei ist es nicht nötig, den Wert J_0 , die Intensität des vom Plattenstecher durchgelassenen Lichts, zu kennen, da nach Einsetzen von $\log \frac{J_0}{J}$ für die Schwärzung S_1 und S_2 die Gleichung folgende Form erhält:

$$\gamma = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log i_2 - \log i_1}$$

J_1 und J_2 sind nach dem oben über unser Photometer Gesagten die für die betreffenden Linien gemessenen Galvanometerausschläge.

Es ist aber nicht einmal notwendig, das wahre Intensitätsverhältnis der Linien zu kennen. Man kann vielmehr experimentell ermitteln, bei welchen Prozentsätzen a an Blei die verschiedenen Zinnlinien mit der verwendeten Bleilinie intensitätsgleich sind, und setzt nun statt der Intensitäten die gefundenen Prozentzahlen. Man erhält dann einen Wert γ' , der mit γ nur dann übereinstimmt, wenn $i=c$ ist. Die Kenntnis dieser Funktion ist aber nicht nötig, da sich Faktoren in der obigen Gleichung herausheben und Exponenten in den Wert γ' eingehen.

Man muß dagegen wissen, ob zwischen $\log c$ und $\log J$ Linearität innerhalb des gemessenen Konzentrationsintervalls besteht. Abb. 10 bestätigt diese Linearität innerhalb 0,9–8,0 Atom-% Blei in Zinn¹⁷⁾.

Im vorliegenden Fall kann man den Zusammenhang zwischen der Bleikonzentration und der Intensität der Bleilinie 2802 aufklären. Experimentell wurde gefunden, daß die Linie Pb 2802 bei

Atom-% ¹⁸⁾	λ	i
8,0	= Sn 2851	1
3,47	= Sn 2813	0,64
3,04	= Sn 2780	0,60
0,92	= Sn 2785	0,33

ist. Außerdem ist durch die angeführten Intensitätsmessungen festgestellt worden, daß die Intensitäten i der Zinnlinien im obigen Verhältnis stehen. Aus dieser Tabelle folgt bei den Fixpunkten die Intensität der Bleilinie. Der Zusammenhang zwischen i Pb 2802 und der Konzentration ist in Abb. 9 dargestellt. Die Ordinate stellt die Konzentration numerisch und logarithmisch dar, die Abszisse das Intensitätsverhältnis. Die Exponentialkurve gibt den numerischen, die Gerade dagegen den logarithmischen Zusammenhang. Die Auswertung der Kurven ergibt folgende Gleichung: $i = \sqrt[\lambda]{a} e^{\lambda b}$, wo $a = 8,0$ und $b = 1,9$ ist.

¹⁷⁾ Diese Forderung scheint meist bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:10 erfüllt zu sein.

¹⁸⁾ Gerlach findet für die Linie 2851 Intensitätsgleichheit bei 3 Atom-%. Wir erklären diese Differenz durch den Unterschied zwischen visueller und photometrischer Vergleichung. Vgl. Ann. 13.

Man braucht übrigens die Konstanz der Intensitätsverhältnisse nicht mittels des Stufenkeils zu prüfen. Die eben beschriebene Methode gibt eine andere Möglichkeit. Man ordnet zwei Linien des zu untersuchenden

kurven verschiedener Neigung dargestellt. Die Genauigkeit der beschriebenen Analysenmethode geht

Tabelle 3.

Als Fixpunktskonzentrationen wurden für die Legierungen 1,00 bis 6,00% die Konzentrationen 0,92 und 8,00% ($\lambda 2785$ u. $\lambda 2851$) gewählt, für die Legierungen 7,00 und 7,50% die Konzentrationen 3,05 und 8,00% ($\lambda 2780$ u. $\lambda 2851$). Alle Prozentzahlen sind auf Atomprozente bezogen.

Theoret. Prozen- gehalt	I. Spek- trum	II. Spek- trum	III. Spek- trum	IV. Spek- trum und Mittel
1,00	1,02	0,99	0,99	0,99
1,50	1,46	1,60	1,52	1,54
2,00	2,04	2,00	2,05	—
2,10	2,10	2,08	2,05	2,12
2,90	2,96	2,79	2,88	2,93
3,20	3,06	3,18	3,18	3,26
5,00	4,97	5,13	5,08	5,05
5,50	5,58	5,37	5,32	5,66
5,90	6,04	5,70	5,98	5,65
6,00	6,28	5,82	6,22	6,08
7,00	7,00	7,10	7,00	7,15
7,50	7,65	7,70	7,50	—
				7,62

Abb. 9.

Metalls zwei Konzentrationen zu. Bedingung ist nur, daß innerhalb dieses Intervalls Linearität zwischen $\log c$ und $\log J$ besteht. Dann bestimmt man für Linien, die innerhalb dieses Intervalls liegen, die entsprechenden Konzentrationen. Ändern sich diese Werte unter den verschiedensten Bedingungen (vgl. S. 148 und 149) nicht, so ist die Konstanz des Intensitätsverhältnisses dieser drei Linien sichergestellt.

Die Berechnung dieser Messung sowie auch die der Analysen gestaltet sich mittels einer doppellogarith-

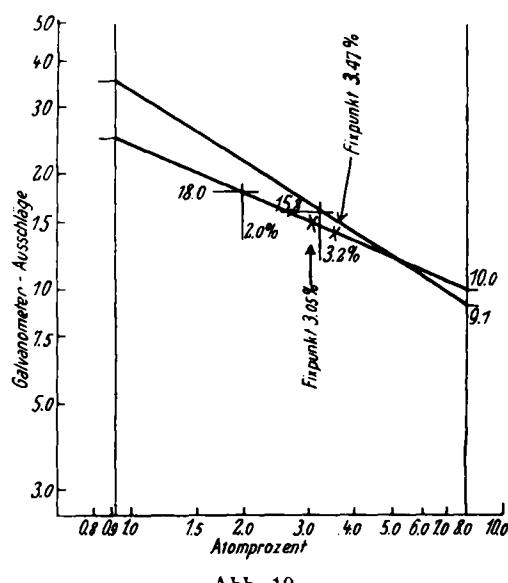


Abb. 9.

mischen Tafel (Abb. 10) sehr einfach. Auf der Ordinate sind die Galvanometerausschläge¹⁹⁾ und auf der Abszisse die Konzentrationen logarithmisch aufgetragen. Außerdem sind durch die den Fixpunkten entsprechenden Konzentrationen Parallele zur Ordinate gelegt. Man braucht also nur die Schnittpunkte der Koordinaten von J und c für die Fixpunktlinien durch ein Lineal zu verbinden und erhält dann aus dem Galvanometerausschlag der Bleilinie die gesuchte Konzentration. Die Ausführung dieser Messung ist für zwei Schwärzungs-

aus Tabelle 3 hervor. Die gefundenen Mittelwerte (berechnet aus vier verschiedenen Aufnahmen) differieren von den theoretischen um 1–2%, da der Fehler, bezogen auf die Zusatzsubstanz, prozentual gleichbleibt. Bei niederen Prozentsätzen übertrifft diese Methode die chemische Analyse an Genauigkeit. Zwischen den einzelnen Spektren besteht aber ein Unterschied, der 10% des gefundenen Wertes betragen kann.

Wir haben daher, wie Tabelle 4 zeigt, die Analyse mit drei verschiedenen Fixpunktspaaren in einem Spek-

Tabelle 4. 6,00 Atomprozent Pb in Sn.				
Fixpunktlinien u. -konzentrationen	2785/2851 0,9; 8,0%	2780/2851 3,05; 8,0%	2813/2851 3,47; 8,0%	Mittel
I. Spektrum . .	6,28	6,28	6,32	6,29
II. Spektrum . .	5,82	6,00	6,00	5,94
III. Spektrum . .	6,22	6,20	6,26	6,23
IV. Spektrum . .	6,08	6,16	—	6,12
Mittel	6,08	6,16	6,19	6,15

trum durchgeführt. Überraschenderweise ist innerhalb eines Spektrums die Abweichung viel kleiner (meist 1%, nur in einem Fall 3%)²⁰⁾. Man ist nun versucht, diesen Unterschied dadurch zu erklären, daß der Funke bei verschiedenen Aufnahmen an verschiedenen Stellen übergegangen ist, so daß also jedes Spektrum eine Lokalanalyse darstellt. Metallographische Untersuchungen haben das Ergebnis bestätigt. Die Oberfläche der Elektroden zeigte deutliche Seigerungen. Bei rasch abgekühlten Proben waren diese feinkörniger,

¹⁹⁾ Bei dem verwendeten thermo-elektrischen Photometer besteht, wie wir prüfen konnten, Linearität zwischen der von einer Linie durchgelassenen Lichtmenge und dem Galvanometerausschlag.

²⁰⁾ Nur vereinzelt auftretende Abweichungen sind durch Plattenfehler (Löcher, Punkte) bedingt. Statt des thermo-elektrischen Photometers kann auch die Messung der Linienlänge nach Scheibe und Neuhäuser verwendet werden.

und die Analysenwerte zeigten bei mehreren Aufnahmen erheblich kleinere Schwankungen als bei langsam abgekühlten Proben. Dieser Befund ist bei allen quantitativen Spektralanalysen von Wichtigkeit. Verneiden läßt sich dieser Fehler dadurch, daß man die eine Elektrode an einer Blattfeder befestigt und sie während der Aufnahme hin und her schwingen läßt, so daß eine Mittelung über eine größere Fläche eintritt. Andererseits kann die Erscheinung gerade zur Untersuchung von Seigerungen benutzt werden. Hierfür eignet sich der Hochfrequenzfunk besonders, wie neuerdings auch Gerlach betont.

Der Funke wurde mittels eines Funkeninduktors erzeugt, der primär mit 1,2 A und 220 V betrieben wurde. Die Kapazität betrug 6000 cm. Die Selbstinduktion wurde so eingestellt, daß die Sn-I-Linie 3332 und die Sn-II-Linie 3351 für das Auge intensitätsgleich waren. Der Elektrodenabstand betrug 4,5 mm. Zwar würde eine Verkleinerung des Elektrodenabstandes die Genauigkeit der Analyse nicht beeinträchtigen, doch gerät dann der Funke leicht ins Zischen. Wie wir durch Versuche mit dem Drehspiegel feststellen konnten, lädt sich bei dieser Erscheinung der Kondensator nicht mehr auf, der Wechselstrom geht direkt durch den Funken. Daher wähle man den Elektrodenabstand so groß, daß das Zischen sicher vermieden wird.

Außerdem wurde die Methode auch mit dem Wechselstromtransformator geprüft. Wie schon die Intensitätsmessungen zeigen, besteht zwischen beiden Funkenerzeugern bei niedriger Primärstromstärke kein Unterschied.

Wichtig ist vor allem, auch der Elektrodenform einige Aufmerksamkeit zu schenken. Es muß vermieden werden, daß der Funke an irgendeiner Stelle festbrennt. Außerdem muß er auf einem möglichst großen Stück längs der optischen Achse hin und her tanzen können, damit man eine gute Mittlung des Analysenresultats erreicht. Wir haben die Elektroden 5—10 mm breit gemacht, oben zugespitzt und an den Ecken abgerundet, da sich der Funke gerade an den Ecken sehr leicht festsetzt. Der Grat war 1 mm breit.

Nicht zuletzt war auch der Herstellung der Standardlegierung große Sorgfalt zu widmen. Zwei Störungen mußten vermieden werden: Die Entstehung einer Oxydhaut während des Schmelzens und die Bildung großer Kristalle beim Erstarren. Daher wurden alle Legierungen im Vakuum in abgeschmolzenen Reagenzgläsern zusammengeschmolzen. Die Gläser wurden dann in eine Schale gelegt und sofort mit Wasser übergossen²¹⁾.

Entwickelt wurde stets mit 100 cm³ Entwickler (93 cm³ Wasser + 7 cm³ Rodinal und 7 Tropfen 10%ige Kaliumbromidlösung) 3 min lang bei 18°. Es ist zwar bei Benutzung unserer Methode nicht durchaus notwendig, die Entwicklungsbedingungen so konstant zu halten. Um aber immer sicher zu sein, daß man im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve arbeitet, empfiehlt sich die Einhaltung dieser Bedingungen. Wichtig ist auch, daß man die Platte vor dem Entwickeln 1 min lang wässert, damit der Entwickler überall gleichmäßig in die aufgeweichte Schicht eindringen kann.

Die Wirkungsweise des thermo-elektrischen Photometers wurde eingangs beschrieben. Um fehlerhafte Messungen zu

²¹⁾ Für die Hilfe bei der Herstellung der Standardlegierungen sind wir Herrn Dr. K. Schmidt zu Dank verpflichtet

vermeiden, muß man darauf achten, daß alle Linien parallel zum Spalt laufen, und daß auch die schwächste Linie den Spalt vollkommen bedeckt²²⁾. Außerdem muß die Platte selbst parallel am Spalt vorbeigeführt werden. Am einfachsten könnte man das dadurch kontrollieren, daß alle Linien beim Vorbeiführen scharf abgebildet werden. Da dies jedoch wegen des diffusen Charakters mancher Linien schwer zu erfüllen ist, empfiehlt es sich, auf beiden Seiten des gemessenen Wellenbereichs mit einer Nadel in der Gelatineschicht Striche anzubringen, die zur Scharfeinstellung benutzt werden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die photometrische Ausmessung und Auswertung von vier Aufnahmen (zwölf Linien) ungefähr 4—5 min in Anspruch nimmt. —

Die vorliegende Arbeit wurde durch Zuwendungen der Gute Hoffnungshütte, Oberhausen, der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, unterstützt. Ferner stellten die Firma R. Fueß, Berlin-Steglitz, optische, und die Firma H. Magnus, Transformatoren- und Apparatefabrik, Nürnberg, elektrische Apparate zur Verfügung, die teilweise nach unseren Angaben konstruiert wurden. Ferner ermöglichte uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft Anschaffung des Stufenkeils. Wir möchten auch an dieser Stelle hierfür unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassung.

Die Eigenschaften der photographischen Platte werden mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit für spektrographische Analysen genauer untersucht, insbesondere wird die Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge mit einem logarithmischen Sektor und mit einem Platinstufenkeil gemessen.

Mit einem thermoelektrischen Photometer, das auch für technische Zwecke geeignet ist, wurde das Verhalten der Intensität von Spektrallinien und die Beziehungen zum Termschema quantitativ untersucht.

Unter Verwendung geeigneter Spektrallinien der Grundsubstanz als Intensitätsmarken wird ein Verfahren zur spektrographischen Gehaltsbestimmung einer Zusatzsubstanz in beliebigen Prozentsätzen entwickelt, bei dem die wechselnden Eigenschaften der photographischen Platte ausgeschaltet werden. Bei Einzelbestimmungen wird eine Genauigkeit von ±3%, für das Mittel aus mehreren Bestimmungen eine solche von 1—2% vom Gehalt der Zusatzsubstanz erreicht.

Die Auswertung geschieht mit einem einfachen graphischen Verfahren aus drei Galvanometerausschlägen des Photometers. Der Einfluß von Seigerungserscheinungen auf die Analyse wurde festgestellt.

[A. 7.]

²²⁾ Die Aufnahmen wurden bei einer Spaltbreite des Spektrographen von 6/100 bis 7/100 mm gemacht.

Über die Leitfähigkeit von Zirkondioxyd.

Von Dr. HANS SCHWEITZER,

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 14. Januar 1931.)

Bei den gemeinsam mit W. Jost durchgeföhrten Untersuchungen über die Überführungszahlen fester Körper bei höheren Temperaturen¹⁾ machte die Isolation der Versuchssysteme gegenüber den Haltevorrichtungen gewisse Schwierigkeiten, da die von uns verwen-

¹⁾ W. Jost und H. Schweizer, Ztschr. physikal. Chem. B 10, 159 [1930].

deten Quarzplatten bei den Versuchstemperaturen eine gegenüber dem Versuchssystem nicht mehr völlig zu vernachlässigende Leitfähigkeit zeigten. Es schien nun nicht unmöglich, daß Zirkondioxyd dem Quarz gegenüber eine geringere Leitfähigkeit zeigte, und ich habe daher seine Leitfähigkeit in den Grenzen von etwa 200° bis 800° (450—1100 abs.) untersucht. Wegen der viel-