

Die quantitative Emissionsspektralanalyse*)

Von Dr. KURT CRUSE

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der T. H. Aachen

Eingeg. 3. April 1937

A. Allgemeines über die quantitative Spektralanalyse.

Seitdem F. Löwe¹⁾ im Jahre 1924 auf die außerordentlich großen Vorteile hinwies, welche die quantitative Emissionsspektralanalyse als physikalische Untersuchungsmethode im chemischen Laboratorium zu bieten vermag, ist eine Fülle von Veröffentlichungen über die methodische Durchführung der Spektralanalyse und über ihre Anwendung erschienen. Die Arbeiten lassen alle den Wert erkennen, der diesem Untersuchungsverfahren beizumessen ist. Es liegt nicht im Rahmen dieser Veröffentlichung, die Entwicklung der Spektralanalyse oder ihre Anwendungsgebiete näher zu erläutern. Mit Rücksicht auf die Bedeutung der Spektralanalyse seien jedoch ihre Anwendungsgebiete unter Hinweis auf das Schrifttum zur näheren Orientierung zusammenfassend wiedergegeben.

Hierbei ist an erster Stelle die Anwendung der Spektralanalyse als analytisches Schnellverfahren zu nennen²⁾.

Ferner stellt sie ein kaum zu übertreffendes Untersuchungsverfahren dar für Übersichtsanalysen, für Serienanalysen, für Lokalanalysen und für Werkstoffuntersuchungen im Laboratorium wie auch in der Technik³⁾.

Die große Empfindlichkeit der Spektralanalyse macht sie zur Spurensuche besonders geeignet; die Arbeiten von W. und I. Noddack⁴⁾ über die Allgegenwartskonzentration der Elemente eröffnen der Spektralanalyse ein unübersehbares Arbeitsfeld zu diesem Problem.

Auf Grund der Empfindlichkeit findet die Spektralanalyse steigende Anwendung in der medizinischen Diagnostik⁵⁾, in der gerichtlichen Medizin sowie bei histologischen Untersuchungen.

Schließlich sei ihre Anwendung im Eisenhüttenwesen⁶⁾, bei geologischen Untersuchungen⁷⁾ und bei den Problemen der Erzlagerstättenkunde⁸⁾ genannt.

Ein großes Anwendungsgebiet wurde ferner von Lundegårdh⁹⁾ erschlossen, als er die Spektralanalyse zur Lösung biologischer Fragen heranzog.

*) Vgl. G. Scheibe u. A. Rivas, diese Ztschr. **49**, 443 [1936].

¹⁾ F. Löwe, Z. techn. Physik **5**, 567 [1924].

²⁾ W. Gerlach, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **14**, 125 [1935]; ferner: Die chemische Emissionsspektralanalyse, Teil I—III, I. Voß, Leipzig.

³⁾ W. Gerlach, Z. techn. Physik **15**, 451 [1934].

^{4a)} W. u. I. Noddack, diese Ztschr. **49**, 835 [1936].

⁴⁾ W. u. We. Gerlach, „Emissionsspektralanalyt. Methoden b. Aufgaben d. sozialen Medizin“, diese Ztschr. **47**, 825 [1934]; P. Schmidt u. F. Weyrauch: Über die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung. 1933.

⁵⁾ G. Thanheiser, diese Ztschr. **49**, 291 [1936]; G. Scheibe, Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 579 [1930/31]; K. Kellermann, ebenda **8**, 1 [1929]; A. Schleicher, Z. analyt. Chem. **104**, 201 [1936].

⁶⁾ V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1931 und folgende Jahrgänge.

⁷⁾ H. Moritz u. P. Schneiderhöhn, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **15**, 466 [1936].

⁸⁾ H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Teil I u. II, Fischer, Jena, 1929 und 1934.

Tatsächlich ist die Spektralanalyse wie kaum ein anderes Analysenverfahren in der Lage, den verschiedenartigsten und zugleich höchsten Anforderungen gerecht zu werden, die man an eine Untersuchungsmethode stellen kann. Und obgleich wir heute die Entwicklung der Spektralanalyse durchaus noch nicht als abgeschlossen bezeichnen dürfen, werden verschiedentlich Ansichten laut, die bereits bei dem heutigen Stand ein quantitativ spektralanalytisch festgestelltes Ergebnis bezüglich Zuverlässigkeit dem chemisch-analytisch erzielten Ergebnis voranstellen^{9, 10)}.

Wenn auf Grund dieser kurzen Einführung die quantitative Spektralanalyse dem Fernerstehenden als das Analysenverfahren erscheint, wenn sie dadurch den Eindruck einer stets erfolgreich anwendbaren Methodik erweckt, so bedeutet diese Anschauung jedoch einen Trugschluß. Der heutige Stand der Spektralanalyse zwingt vielmehr dazu, sich in erster Linie mit den Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung eingehend auseinanderzusetzen. Mehr als bei irgendwelchen anderen Untersuchungsmethoden ist hier gründliche Kenntnis und Beherrschung ihrer Grundprinzipien notwendig.

Das Prinzip der quantitativen Spektralanalyse ist zwar sehr einfach. Man photographiert das Spektrum einer Probe, sucht die Linien des betreffenden Elementes auf und mißt ihre Schwärzung als Maß der Konzentration. Der Spektralanalytiker weiß aber, daß schon in diesem grundsätzlich so einfachen Vorgang eine Fülle von Schwierigkeiten und oft rätselhaften Fehlerquellen verborgen liegt, welche die quantitative Spektralanalyse zu einem immerhin noch recht kostspieligen und komplizierten Untersuchungsverfahren machen. Nicht zuletzt liegt gerade hierin die große Anzahl der Veröffentlichungen und die Bekanntgabe zahlloser differenzierter Methoden begründet.

B. Über die Fehlerquellen in der quantitativen Spektralanalyse.

Die Fehlergruppen, von denen jede so weit wie möglich unter Ausschaltung der übrigen Gruppen für sich betrachtet sei, sind:

1. Probenfehler, d. h. Fehlerquellen, die im Zustand der zu untersuchenden Probe begründet sind,
2. Fehler in der Versuchsanordnung,
3. Fehler der photographischen Platte und ihrer Auswertung.

1. Probenfehler.

Die Anwendbarkeit der Spektralanalyse zu Lokalanalysen beweist hinreichend, wie sehr die Homogenität der Proben eine der grundsätzlichen Voraussetzungen für quantitative Untersuchungen ist. Auch die Struktur von Legierungen vermag einen Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien auszuüben. Verschiedene Vorbehandlung von Legierungen, z. B. langsames Erstarrenlassen der Schmelze bei der Anfertigung der Legierung oder

⁹⁾ Siemeister, Z. analyt. Chem. **105**, 1 [1936].

Abschrecken der Schmelze, kann zu durchaus verschiedenen Spektrogrammen führen¹⁰⁾.

Mit der Struktur dürfte auch in irgendeiner Weise der Materialabbau beim Abfunken zusammenhängen, wie ihn Scheibe und Schöntag¹¹⁾ beschrieben, wenn auch für den unterschiedlichen Werkstoffabbau in erster Linie die Anregungsbedingungen verantwortlich zu machen sind. Die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Linien in den ersten Minuten des Abfunkens ist auf ungleichmäßiges Verdampfen der Legierungsbestandteile zurückzuführen. Erst wenn die ganze Oberfläche der Elektroden durchgearbeitet ist, stellt sich nach etwa 5 min, wie Scheibe und Schöntag (l. c.) festgestellt haben, ein Gleichgewichtszustand ein. Dann sind die Schwankungen im Intensitätsverhältnis nur noch sehr klein. Eine Arbeit von O. Schließmann und K. Zänker¹²⁾ steht in recht guter Übereinstimmung hierzu. Für den Verdampfungsvorgang im Bogen liegen ähnliche neuere Untersuchungen von S. Piña de Rubies und J. Doetsch¹³⁾ sowie von W. Mankin¹⁴⁾ vor.

Mit der Zusammensetzung der Probe hängt natürlich auch ihre Reaktionsfähigkeit mit der Atmosphäre zusammen. Auf diesem schwierigen Gebiet liegen jedoch bisher keine quantitativen Untersuchungen vor. Verschiedene Angaben der Literatur weisen weiter darauf hin, daß z. B. bei binären Legierungen dritte Komponenten in Spuren eine Änderung der Zusammensetzung der Spektren und fehlerhafte Ergebnisse bewirken können¹⁵⁾.

2. Fehler in der Versuchsanordnung.

Der Fehler des Spektrographen selbst kann, wie jetzt einheitlich berichtet wird, bei sorgfältiger Justierung stets vernachlässigt werden. Dagegen ist der durch eine verschiedenartige Elektrodenform bedingte Fehler noch einer eingehenden Untersuchung bedürftig. Nach Scheibe und Schöntag¹¹⁾ ist auch der Elektrodenabstand nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Spektren. Bei 2—4 mm ist er jedoch verhältnismäßig gering, und da allgemein ein Elektrodenabstand von 2—5 mm üblich ist, dürften sich aus dieser Quelle beim Vergleich von Ergebnissen verschiedener Autoren keine größeren Fehlerbeträge ergeben.

Daß die bisher genannten Einflüsse sich je nach der Art der Erzeugung der Spektren verschieden auswirken, ist selbstverständlich. Heute ist aber noch keine Entscheidung darüber möglich, welcher Art der Anregung der Vorzug zu geben ist. Bei der Fülle der Anwendungsbiete für die Spektralanalyse wird auch je nach der Aufgabe stets die eine oder andere Anregungsmethode besonders geeignet sein. Heute stehen als Lichtquellen für die Spektralanalyse gleichwertig nebeneinander

1. die Acetylen-Sauerstoff-Flamme nach Lundegårdh,
2. der mit einer einfachen Resonanzapparatur erzeugte Funke nach Scheibe,
3. die von Schließmann und Zänker eingehend untersuchte „gesteuerte Funkenentladung“, sowie
4. der jüngst von Gerlach entwickelte Abreißbogen.

Für eine ganz allgemein anwendbare Spektralanalyse wird eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Anregungsart nicht gefällt werden müssen. Eine allgemein anwendbare Methodik müßte in erster Linie auf den Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen allein beruhen, ganz gleich, welcher Lichtquelle die

¹⁰⁾ H. Schubert u. K. Cruse, Z. physik. Chem., Abt. A. **172**, 143 [1935].

¹¹⁾ G. Scheibe u. A. Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. **8**, 533 [1934].

¹²⁾ O. Schließmann u. K. Zänker, ebenda **10**, 345 [1937].

¹³⁾ S. Piña de Rubies u. J. Doetsch, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 199 [1936].

¹⁴⁾ W. Mankin, J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales **70**, 95 [1936].

¹⁵⁾ H. Heun, Diss. Braunschweig 1934.

Spektrallinien entstammen. Für die Reproduzierbarkeit der Aufnahmen als unerlässliche Vorbedingung exakter Spektrographie wird jedoch die Beherrschung der einzelnen Vorgänge in den verschiedenen Lichtquellen von ausschlaggebender Bedeutung bleiben. Insofern liefern die Untersuchungen über die Funkenstetigkeit und vor allem über die Einflüsse der Änderung von Anregungsbedingungen außerordentlich wertvolle Beiträge zur Entwicklung der Spektralanalyse.

Bekanntlich bewirken bereits geringfügige Änderungen der Anregungsbedingungen, so z. B. die Änderung der Stromstärke, der Induktion oder der Kapazität eines Schwingungskreises, eine nicht unerhebliche Verschiebung der Intensitätsverhältnisse von Bogen- und Funkenlinien. Nur wenn äußerste Konstanz der Anregungsbedingungen gewährleistet ist, können aus den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Linien zueinander oder aus ihren Änderungen mit der Konzentration bei verschiedenen Aufnahmen Rückschlüsse auf Konzentrationen gewonnen werden. Dabei ist Reproduzierbarkeit solcher experimentell festgelegten Anregungsbedingungen weit schwieriger zu erreichen als Konstanz bei der Aufnahme selbst. Leider ist die Reproduzierbarkeit irgendwelcher von einem Autor gegebenen Anregungsbedingungen auch rein technisch ohne kostspielige Anschaffungen oft unmöglich, so daß die Fixierung der Anregungsbedingungen zunächst die Anwendung der Spektralanalyse zu quantitativen Untersuchungen in Frage zu stellen schien. Durch die Methode der „homologen Linienpaare“ von Gerlach⁸⁾ erhielt sie jedoch neuen Auftrieb. Verfolgt man die Intensitäten von Spektrallinien mit der Änderung der Anregungsbedingungen bei innen übrigen konstanten Versuchsbedingungen, so kann man feststellen, daß alle Linien in mehr oder weniger großen Beträgen von dieser Änderung beeinflußt werden. Nach Gerlachs Methode der homologen Linienpaare wird nun eine von den Anregungsbedingungen stark abhängige Spektrallinie der Grundsubstanz mit einer weitgehend invarianten Linie allein durch geeignete Wahl der Anregungsbedingungen auf Intensitätsgleichheit gebracht. Dadurch wird erreicht, daß nur durch die Bezeichnung dieses „Fixierungspaares“ die Anregungsbedingungen gegeben und mit jeder einigermaßen gleichartigen Apparatur reproduzierbar sind. Indem also gerade die starke Abhängigkeit einer Spektrallinie von den Anregungsbedingungen als Kriterium für die Fixierung und Reproduktion des Erregerkreises benutzt wird, gelingt die Ausschaltung des Einflusses der Anregungsbedingungen als Fehlerquelle. Das „Fixierungspaar“ dient in jeder neu angefertigten Aufnahme als Kontrolle für die gelungene oder mißratene Reproduktion der Versuchsbedingungen, so daß zuverlässige Rückschlüsse auf die Konzentrationsverhältnisse möglich werden.

3. Fehler der photographischen Platte und ihrer Auswertung.

Fraglos bringt die Anwendung der photographischen Platte, dieses äußerst empfindlichen mittelbaren Meßinstrumentes von Lichtintensitäten, Nachteile mit sich. Sie werden jedoch durch ihre Objektivität wieder wettgemacht. Hinzu kommt der Vorzug, daß jedes Ergebnis auf der Platte dokumentarisch festgelegt ist. Die Vorteile sind um so größer, als durch die Arbeiten der letzten Jahre insbes. für die Spektrographie die Fehlerquellen in der photographischen Platte und ihre Größen quantitativ erkannt sind und berücksichtigt werden können. Trotzdem trägt die photographische Platte in ihrer heutigen Form den größten Fehlerbetrag in die Analyse hinein. Dieser Fehler liegt nicht allein darin begründet, daß heute noch vielfach ohne Kenntnis der Gradation einer Platte oder der Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge

Interpolationen über große Schwärzungsunterschiede und zwischen Linien beträchtlich verschiedener Wellenlängen ausgeführt werden, sondern in der für die Spektralanalyse noch verhältnismäßig großen technischen Unvollkommenheit der Plattenherstellung. Genau festgelegte Entwicklungs-, Fixierungs- und Trocknungsbedingungen sind für jeden Spektralanalytiker selbstverständlich. Trotzdem zeigt, wie Schöntag^{16), 11)} eingehend dargelegt hat, eine Platte bei gleichmäßiger Belichtung nach der Entwicklung nicht unerhebliche Schwärzungsschwankungen, die nur der ungleichmäßigen Schichtdicke zugeschrieben werden können. Auf diese Hauptfehlerquelle ist schon häufig verwiesen worden. Ob hierdurch so erhebliche Fehlerbeträge, wie Bandermann¹⁷⁾ sie angibt, nach dem sie bis zu 50% betragen sollen, tatsächlich erreicht werden, ist allerdings recht unwahrscheinlich. Eine Prüfung der verwendeten Platten auf die Beschaffenheit ihrer Schichten sollte jedoch stets stichprobenweise angestellt werden.

In der Photographie sind die erreichten Schwärzungsgrade ein Ausdruck für die Intensität des auffallenden Lichtes. Und zwar gilt:

$$S = f(J \cdot t^p)$$

Hier bedeutet J die Intensität, t die Einwirkungsdauer des auffallenden Lichtes, $J \cdot t$ also die Lichtmenge. p ist der *Schwarzschild'sche Exponent*. Die Gleichung sagt also aus, daß die Schwärzung nicht der Lichtmenge proportional ist, sondern verschieden ist, je nachdem man die Lichtmenge nach J oder nach t variiert. Hält man t konstant und zeichnet man den Logarithmus der z. B. durch Abstandsänderung der Lichtquelle erzielten Intensitätsstufen als Abscisse, die erhaltenen Schwärzungen als Ordinate, so erhält man eine S-förmige Kurve (eine „J-Kurve“¹⁸⁾) mit einem geradlinigen Mittelstück. Der Neigungswinkel γ_J dieses Mittelstücks ist eine spezifische Eigenschaft jeder Emulsion. Man spricht von harten Platten, wenn der Winkel groß, und von weichen, wenn er klein ist. Kurven, bei denen J konstant gehalten und t variiert wird („t-Kurven“), haben einen von γ_J meist verschiedenen Neigungswinkel γ_t . Die Neigung dieser Kurven wird schlechthin als „Gradation“ bezeichnet und ist von der Entwicklung und von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängig. Der in obiger Gleichung auftretende *Schwarzschild'sche Exponent p* ist das Verhältnis dieser Neigungen $t\gamma_t/t\gamma_J$. p ist infolgedessen ebenfalls vom Plattenmaterial, von der Art und Dauer der Entwicklung sowie von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängig.

Für eine exakte Spektralanalyse ist die Kenntnis der Gradation der Platte ebenso unerlässliche Vorbedingung wie die Untersuchung der Gradationsabhängigkeit von der Wellenlänge. So lange es sich bei einer Analyse, wie z. B. bei Gerlach, um das Aufsuchen gleich intensiver Spektrallinien — der „homologen Linienpaare“ — handelt, wird die Kenntnis der Gradation von verhältnismäßig geringerer Bedeutung sein. Wird jedoch z. B. nach Scheibe's Dreilinienmethode¹⁹⁾ zwischen Werten verschiedener Schwärzung interpoliert, so werden ohne Kenntnis dieser Faktoren neue Fehler in den Analysengang einbezogen.

Stellt man dagegen die Schwärzungskurven („J- bzw. t-Kurven“) für die angewendete Plattensorte auf, so können auch für größere Schwärzungsunterschiede exakte Interpolationen durchgeführt werden. Darüber hinaus läßt sich ein Arbeiten im Gebiet der Schwellenschwärzung ohne weiteres vermeiden, und selbst Schwärzungen von Linien stark verschiedener Wellenlänge können zuverlässig verglichen werden.

Wie Schubert und Cruse¹⁰⁾ an Untersuchungen mit dem logarithmischen Sektor zeigten, ist es bei Kenntnis des Schwarzschild'schen Exponenten sogar möglich, zum Vergleich von Schwärzungen verschiedener Belichtungszeiten diese auf eine Belichtungszeit umzurechnen. Es gelang daher, aus Aufnahmen verschiedenster Belichtungszeiten für Blei in Zinn Kurven aufzustellen, welche die Änderung der Intensität je einer Bleilinie mit der Konzentration ein-

deutig wiedergeben. Es ist also möglich, Aufnahmen hoher Konzentration und kurzer Belichtungszeit mit solchen niedrigster Konzentration und langen Belichtungszeiten zu vergleichen, ohne jeweils an ein homologes Linienpaar gebunden zu sein. Dadurch gelingt es weiter, bei linienarmen Substanzen von der Anwendung eines Hilfs- oder Kopplungsspektrums abzusehen. Die in der Schwärzungskurve der Platten begründeten Fehlermöglichkeiten sind demnach bei Kenntnis der Schwärzungskurve einer quantitativen Berücksichtigung und Ausschaltung zugänglich.

Neben den quantitativ nicht erfassbaren Schwärzungsschwankungen auf Grund der ungleichmäßigen Plattschicht sind für exakte Schwärzungsmessungen noch die Schleierbildung und die Untergrundschwärzung als Fehlerquellen zu berücksichtigen. Die Schleierbildung wird stets durch eine geeignete Entwicklung und Fixierung vermieden werden können. Für die Berücksichtigung der Untergrundschwärzung ist die Art der Schwärzungsmessung ausschlaggebend. An und für sich ist die objektive Schwärzungsmessung mit dem Photometer so gut entwickelt, daß durch die Messung selbst ein nur sehr geringer Fehler bedingt ist, der noch weit unterhalb der Grenze des Plattenfehlers liegt und vernachlässigt werden kann. In Fällen, in denen kein Photometer zur Verfügung steht, findet der logarithmische Sektor zunehmende Verwendung. Die Photometrierung der Linienintensitäten wird durch den logarithmischen Sektor in die Aufnahme selbst hineinverlegt, indem die Schwärzungsmessung in eine Längenmessung umgewandelt wird. Das Ausmessen der Linienlängen erfolgt dann mit Hilfe eines Mikroskopes oder durch Projektion und ist auf $\pm 2\%$ reproduzierbar. Berücksichtigt man, daß es sich hier um ein „halbobjektives“ Verfahren handelt, so ist der Fehler als durchaus erträglich zu bezeichnen. Auch er liegt noch unterhalb der Grenze des Plattenfehlers. Von beiden Verfahren gestattet jedoch nur das erste eine Berücksichtigung der Untergrundschwärzung, so daß aus diesem Grunde dem Photometer der Vorzug zu geben ist.

Alle Fehler — abgesehen von jenen, die durch willkürliche Änderung der Versuchsbedingungen bewirkt werden — befinden sich, wie H. Kaiser²⁰⁾ kürzlich festgestellt hat, in guter Übereinstimmung mit dem *Gauß'schen Fehlergesetz*; infolgedessen „ist die Genauigkeit spektralanalytischer Verfahren durch den mittleren Fehler als Güteziffer vollständig gekennzeichnet“. Dadurch ist aber der Wert einer Beherrschung der Fehlerquellen und ihrer Größen nur noch deutlicher bewiesen. Auch läßt sich aus dem bisher Aufgezeigten eindeutig entnehmen, daß, obschon noch einzelne Fehlerquellen einer Lösung harren, die grundsätzlichen Schwierigkeiten, welche bisher der allgemeinen quantitativen Spektralanalyse entgegengestanden, zum größten Teil überwunden werden können. Gelingt noch die Beseitigung der letzten Fehlerquellen, dann wird auch die restlose und systematische experimentelle Klärung der gesetzmäßigen Zusammenhänge von Konzentration und Intensität möglich werden und die quantitative Spektralanalyse für eine weitgehend allgemeine Anwendung zugänglich sein.

C. Über eine allgemein anwendbare quantitative spektralanalytische Methodik.

Die Forderung nach Schaffung einer Methodik, welche sich

1. soweit wie möglich von jeglicher speziellen Anwendungsvorschrift löst,
2. insbes. die Anwendung von Standardproben und Eichaufnahmen möglichst vermeidet, und
3. die Bestimmung möglichst vieler Elemente nach dem gleichen Verfahren erlaubt,

¹⁶⁾ A. Schöntag, Diss. München 1936.

¹⁷⁾ Bandermann, Z. Physik **90**, 266 [1934].

¹⁸⁾ Über diese Bezeichnungen vgl. ¹¹⁾.

¹⁹⁾ G. Scheibe, diese Ztschr. **48**, 835 [1930]; G. Scheibe u. O. Schnettler, ebenda **44**, 145 [1931].

²⁰⁾ H. Kaiser, Z. techn. Physik **17**, 227 [1936].

soll keineswegs eine Kritik oder gar eine Abschwächung des Wertes von bisher auf diesem Gebiet geleisteten Arbeiten bedeuten.

Für die Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen als Kernproblem der quantitativen Spektralanalyse gibt es bis jetzt noch keine exakte theoretische Erklärung oder Deutung. Wie überall in ähnlichen Fällen war daher auch der Spektralanalyse der Gang der Entwicklung zunächst in der Aufgabe vorgezeichnet, zahllose Einzelfragen zu beantworten, Einzelerscheinungen zu ergründen und geeignete Verfahren zu schaffen. Das Bestreben, die Spektralanalyse bereits während ihrer Entwicklung dem Praktiker zugänglich zu machen, führte zur Ausarbeitung einer Fülle von speziellen Methoden, die unbeschadet ihres praktischen Wertes die Entwicklung einer allgemein anwendbaren Methodik eher hemmten als förderten. So besteht nicht zu Unrecht die Ansicht, daß der Spektralanalytiker sich in Verlegenheit befindet bezüglich der Lösung eines ihm gestellten Problems, da es ebenso viele Methoden wie Probleme gibt²¹⁾! Trotzdem ist die Spektralanalyse nach ihrem heutigen Stand zweifellos nicht mehr allzu weit davon entfernt, eine allgemein anwendbare Methode im Sinne der oben genannten Forderungen zu liefern und vielleicht auch den theoretischen Zusammenhang der Einzelfragen und Einzelerscheinungen zu klären.

Ein Erfolg in dieser Richtung wird sich jedoch nur erzielen lassen, wenn die Spektralanalyse sich in Abkehr von jeder speziellen Anwendung weitgehend von der Empirie zu befreien versucht. Die Spektralanalyse ist bisher an den Vergleich mit Standardproben gebunden; denn die Tabellen der homologen Linienpaare^{22), 23)} reichen für die Mehrzahl der Fälle nicht aus. Eine völlige Loslösung von dieser Bindung an die Standardkonzentrationen ist nach dem heutigen Stand der Spektralanalyse nicht möglich. Daher sollte zunächst an solchen Standardkonzentrationsreihen einheitlich versucht werden, die Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität quantitativ und gesetzmäßig zu erfassen. Hier klappt in der Literatur eine Lücke, die bisher keine genauen Angaben über diese Beziehungen ermöglicht. Der bereits erwähnte Versuch von Schubert und Cruse¹⁰⁾ an Zinn-Blei-Legierungen führte noch nicht zu dem gewünschten Erfolg. Die Verfasser stellten qualitativ fest, daß eine Proportionalität

zwischen der Intensität und der Konzentration offenbar nicht besteht, sondern daß es sich hier um eine komplizierte Exponentialfunktion handelt, wenn man die Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen einer Spektrallinie verfolgt. Leider konnte nicht geklärt werden, wieweit Zusammenhänge zwischen der Konzentration und der Schwärzung etwa einer Spektrallinienserie bestehen. Denn es wäre immerhin denkbar, daß die Abweichung der Proportionalität von Konzentration und Intensität mit einer ungleichmäßigen Verteilung der Lichtintensitäten auf Spektrallinien einer Serie oder gar auf besonders bevorzugte Serien in irgend einer Weise zusammenhängt.

Es genügt auch nicht allein die Erkenntnis der Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen für jeweils ein Legierungs paar. Es ist z. B. bis heute nicht möglich, allgemeine Aussagen darüber zu machen, wie die quantitative Bestimmung z. B. von Blei in anderen Elementen des periodischen Systems als in Zinn allein oder wenigstens in den Elementen einer Gruppe gleichmäßig spektrographisch durchführbar ist, d. h. ob nicht etwa gesetzmäßige Beziehungen der Intensitäten von Linien eines Metalls unter sich die quantitative Bestimmung in verschiedenen Legierungen oder Kombinationen ohne Standardreihen ermöglichen. Und liegt nicht gerade in der Beantwortung dieses Problems die größte Zukunft der quantitativen Spektralanalyse?

Schluß.

Es ist offenbar, daß die Spektrographie weit größere und allgemeinere Anwendung erfahren wird, sobald es ihr gelingt, sich von der Bindung an Standardproben zu lösen. Für die Zukunft wird man in systematisch durchgeführten Analysen das Material für die Konzentrations-Intensitäts-Beziehungen zu sammeln und diese Beziehungen quantitativ festzulegen haben. Soweit es sich um Legierungen handelt, für die bereits Tabellen homologer Linienpaare bestehen, wird die Zuhilfenahme dieser Literatur von Nutzen sein. Im günstigsten Falle wird vielleicht eine Voraussage darüber möglich werden, für welche Konzentrationen bestimmter Legierungen ein Linienpaar „homolog“ sein muß. Aus den quantitativen gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität wird weiter eine Übertragung der Ergebnisse an Legierungen auf Lösungen und Salzgemische anzustreben sein. Gelingt auch dieser Schritt, dann wird der quantitativen Spektralanalyse der Weg zu ihrer weitgehend allgemeinen Anwendung in Forschung und Technik offen stehen.

[A. 55.]

Der Homogenisierungsvorgang an Glasschmelzen

Von Dr. HANS JEBSEN-MARWEDEL

Gelsenkirchen

Eingeg. 19. Februar 1937

Inhalt: Am zähen Glase vollziehen sich alle Vorgänge mit so großer Trägheit, daß man sie in Stufen verfolgen kann, die allgemeinere Bedeutung haben. — Wabenbildung, Gasabscheidung, Differenzierung und Grenzflächenspannung bestimmen den Ablauf der homogenisierenden Diffusion.

Vor allen anderen Werkstoffen ist das Glas durch seine Durchsichtigkeit ausgezeichnet. Die Anforderungen an die Homogenität des Glases gehen jeweils so weit, wie das Auge beginnt, irgendwelche Mängel als störend zu empfinden. Deswegen ist es auch eine Besonderheit der Glasschmelzen, daß im Verlauf ihrer technischen Herstellung Probleme in den Vordergrund treten, die vorwiegend durch seine Durchsichtigkeit bedingt sind. Zu ihnen gehört die Bekämpfung der Schlieren, die das einheitliche Aussehen des Glases, seine „optische Stofflosigkeit“, beeinträchtigen. Unter „Schlieren“ werden in diesem Sinne „glasige, vorwiegend strangförmige, in

ähnlichem Glas eingebettete Anteile der gesamten Masse“ verstanden¹⁾.

Die Schlieren haften der Glasschmelze von vornherein, d. h. von einschmelzenden Gemenge her, an, sie entstehen z. T. aber auch erst später durch Eintreten glasfremder Stoffe in die Lösung, z. B. aus dem Ofenbaumaterial. Die genaueste Kenntnis ihres Verhaltens ist die Grundlage zur Beherrschung des Homogenisierungsvorganges an Glasschmelzen²⁾.

¹⁾ H. Jebse-Marwedel: Glastechnische Fabrikationsfehler, Verlag Julius Springer, Berlin 1936.

²⁾ H. Jebse-Marwedel, Ursprung u. Verhalten v. Blasen u. Schlieren in ruhender u. strömender Glasschmelze, Glastechn. Ber. 10, 257 [1932].