

Analytisch-technische Untersuchungen

Verfahren zur qualitativ-halbquantitativen Auswertung von Spektrogrammen bei der Spektralanalyse

Von Prof. Dr. K. BENNEWITZ und Dr. H. RÖTGER in Jena
Chem. Laboratorium der Universität Jena, Physikal.-chem. Abt.

Eingelegt 2. Juli 1937

Die qualitative Auswertung der Spektrogramme erfolgt gewöhnlich durch Ausmessung der Linien entweder an einer mitphotographierten Wellenlängenskala oder durch Vergleichen mit einem Hilfsspektrum (z. B. Eisen), wobei in allen Fällen der Betrag der Wellenlänge ermittelt wird. Zur Feststellung der Elemente dient alsdann eine der bekannten tabellarischen Zusammenstellungen (Atlanten) von Spektrallinien. Dieser Umweg ist häufig nicht nur zeitraubend, sondern bei Ungeübten auch irreführend, insofern die Zuordnung bei der Dichte der möglichen Linien unsicher wird. Zudem ist bekanntlich das Auftreten und die Stärke der Linien in schwer übersehbarer Weise an die Konzentration geknüpft. Auch das Verfahren der sog. „letzten Linien“ befriedigt nicht, da es bei größeren Konzentrationen eine Anzahl auch auffälliger Linien nicht mit erfaßt, die dann unter Umständen falsch gedeutet werden können.

Andere Verfahren sehen von der Bestimmung der Wellenlänge grundsätzlich ab und benutzen die Koinzidenz mit Vergleichsspektren der einzelnen Elemente. Legt man beide Spektren nebeneinander und vergleicht sie, so erfordert die große Zahl der Begleitlinien, z. B. des Kohlespektrums, eine sorgfältige Durchprüfung aller Linien. Man könnte weiterhin auch beide Spektren ganz oder teilweise zur Deckung bringen oder hierfür umkopierte Diapositivspektren benutzen. Ein Erfolg würde hierbei nur dann erzielt, wenn als Vergleichsspektren reine Elementspektren ohne Kohle benutzt würden, deren Herstellung in der nötigen Dosierung schwierig ist. Ganz abgesehen davon ist in diesen Fällen die Justierung sehr erschwert, bei Nichtvorhandensein des Vergleichselements in der Versuchsstoffsubstanz sogar unmöglich.

Alle diese Schwierigkeiten werden durch folgendes Verfahren umgangen, das eine ganz bestimmte Art der Überdeckung benutzt.

Die Vergleichsspektren werden dadurch erhalten, daß einmal von jedem Element (in reinster Form) vier Aufnahmen in den Konzentrationen 1, 0,1, 0,01, 0,001 molar bei fester Spaltbreite (0,01 mm) zwischen reinsten Kohlen

mit aller Sorgfalt hergestellt werden¹⁾ (Urspektren). Von diesen werden nach Bedarf Sätze von Diapositiven (Schablonen) angefertigt, die also mit den Linien des betreffenden Elements auch die Kohlelinien weiß auf schwarzem Grund enthalten. Diese Schablonen dienen als Vergleichsspektren. — Die Versuchsaufnahme besteht aus zwei eng aneinander liegenden Spektren gleicher Spaltbreite wie oben: dem Kohlespektrum (oben) und demjenigen der Versuchsstoffsubstanz einschl. des Kohlespektrums (unten), wie üblich. Bei der Auswertung wird diese Versuchsaufnahme nacheinander auf jede Schablone gelegt, derart, daß ihre Grenzlinie letztere halbiert. Die Justierung erfolgt durch seitliches Verschieben, wobei die Kohlelinien als absolut sicherer Anhalt dienen. Ist nun das von der Schablone vertretene Element in der Versuchsstoffsubstanz enthalten, so erscheinen sämtliche in der oberen Hälfte noch vorhandenen weißen Linien in der Verlängerung nach unten schwarz, wie überhaupt die ganze untere Hälfte dunkel ist. Dies zeigt Abb. 1, in der das Spektrum einer Lösung von Sn und Ca (je 0,05 molar) mit dem daneben gesetzten reinen Kohlespektrum auf die Sn-Schablone der Konzentration 0,1 molar gelegt ist. Gibt es dagegen noch durchgehende weiße Linien, so ist das betreffende Element nicht oder in geringerer Konzentration enthalten, wie aus Abb. 2 hervorgeht, die dasselbe Versuchsspektrum (Sn, Ca) auf eine Ba-Schablone der Konzentration 1 gelegt wiedergibt. Man prüft alsdann bis zu derjenigen Konzentration durch, bei der alle weißen Linien halbiert erscheinen. Ist das bei der kleinsten Konzentration noch nicht erreicht, so liegt diejenige der Versuchsstoffsubstanz sicher unterhalb dieser Schwelle oder ist praktisch gar nicht vorhanden, was sich aus dem nach unten herausragenden Teil der Versuchsaufnahme leicht entscheiden läßt.

Es kann vorkommen, daß namentlich bei Anwesenheit größerer Stoffmengen die Kohlelinien des Versuchsspektrums dünner ausfallen. Es können dann in dem unteren Teil der Schablone noch Reste hellerer Linien bestehen bleiben. (Siehe z. B. die beiden Linien in der Mitte von Abb. 1.) In diesem Falle überzeugt man sich durch Vergleich mit den oben über die Schablone herausragenden Linien²⁾, ob es sich nicht durchweg um Kohlelinien handelt.

Selbstverständlich sind Urspektren und Versuchsspektren mit der gleichen Dispersion aufzunehmen. Da nun Spektrographen selbst gleichen Typs hierin kleine Abweichungen zeigen können, so scheint im ersten Moment das Verfahren nur unter Benutzung desselben Apparates möglich zu sein. Es hat sich indessen gezeigt, daß auch bei abweichender Dispersion eine Prüfung möglich ist, wenn man bei der Durchsicht die einzelnen Bereiche durch geringes Verschieben nachjustiert. So ist es z. B. ohne weiteres möglich, beim Trocknen

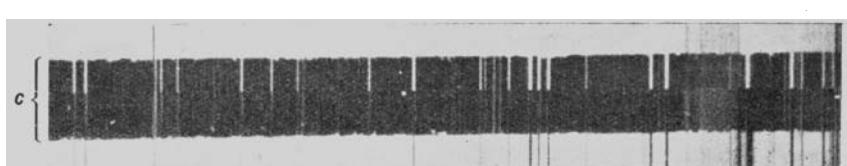


Abb. 1.

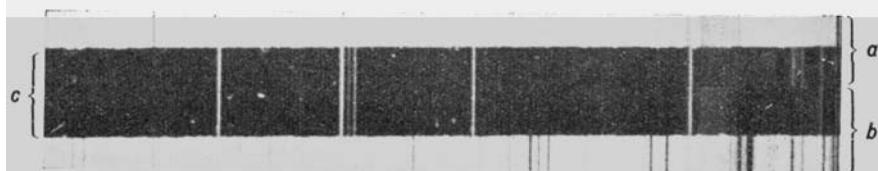


Abb. 2.

a = Kohlespektrum; b = Versuchsspektrum (Sn, Ca); c = Schablone
(Abb. 1 Sn, Abb. 2 Ba).

¹⁾ Nicht etwa durch rotierenden Sektor o. ä. gewonnen, sondern durch Benutzung wirklicher abgestufter Konzentrationen.

²⁾ In der Abb. 1 aus drucktechnischen Gründen kaum zu erkennen.

verzogene Kopien zu verwenden, ohne daß die Sicherheit leidet. — Die Entwicklung hat natürlich unter denselben Bedingungen der Temperatur usw. zu geschehen.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß im oberen Teil nur die dem betreffenden Element eigenen Linien weiß erscheinen und nur auf diese geachtet zu werden braucht, während alle anderen Linien sich praktisch nicht bemerkbar machen. Diese „Halbierungskoinzidenz“ ist so auffällig, daß sie durch einen einzigen Blick zu erfassen ist, ein Irrtum ist so gut wie ausgeschlossen. Dieser psychische Effekt ist nun um so aufdringlicher, je mehr Linien zur Verfügung stehen. Umgekehrt verwirrt auch ein Viellinienspektrum (z. B. Eisen) keineswegs bei der Auffindung anderer Komponenten, da ersteres hierbei im Untergrund verschwindet und nur die Linien der fraglichen Komponente ins Auge springen.

Es ließe sich einwenden, daß hier Vergleiche zwischen weißen und schwarzen Linien zwecks Konzentrationsbestimmung auszuführen sind, wobei optische Täuschungen durch Irradiation, also Überschätzung der weißen Linien vorkommen können. Das ist zwar richtig, andererseits liegt in dem Einpassen eines schwarzen Streifens in eine weiße Lücke erfahrungsgemäß mindestens dieselbe Sicherheit wie im Vergleich der Dicken zweier untereinander befindlicher schwarzer Streifen. Die Irradiation tritt insofern gar nicht in Erscheinung, als es sich nicht um Breitenvergleich, sondern um Deckung handelt. — Überdies liegt der Schwerpunkt der Konzentrationsbeurteilung weniger hierin, als vielmehr in der Zahl der noch verbliebenen Linien.

Der Einwand, daß das Durchprüfen aller Schablonen eine nicht unerhebliche Arbeit darstellt, demgegenüber das übliche Verfahren günstiger erscheint, trifft nur in dem Fall zu, daß im Versuchsspektrum ganz wenig Linien auftreten. Bei zahlreichen Linien ist eine Ausmessung an der Skala mit nachfolgender Zuordnung unter allen Um-

ständen zeitraubender, denn nach dem neuen Verfahren lassen sich bei einiger Übung ganze Reihen von Schablonen überspringen. Im Falle der Prüfung auf ein bestimmtes Element aber ist gerade für den Ungeübten das Auffinden der entscheidenden Linien ganz wesentlich erleichtert.

Auch kohlefreie Versuchsspektren lassen sich auf gleiche Weise auswerten. Man setzt hierbei genau wie vorher ein reines Kohlespektrum darüber. Im Effekt unterscheidet sich jedoch eine solche Auswertung dadurch, daß die Kohlelinien hierbei ebenfalls halbiert, aber oben schwarz und unten weiß, also umgekehrt wie die charakteristischen Linien erscheinen. Das bedeutet eine geringe Mehrarbeit bei der Durchprüfung, wobei jedoch die früheren Kriterien nach wie vor gelten, die Sicherheit also keineswegs leidet.

Die optische Durchführung dieses Verfahrens kann einfach subjektiv mit Spiegel und Lupe oder dgl., oder objektiv durch Projektion geschehen. Die Verschiebung erfolgt in bekannter Weise durch Kreuztisch oder ähnliches, z. B. ist der Zeißsche Projektor fast ohne weiteres verwendbar. An Stelle von Diapositivschablonen lassen sich auch Papierpositive verwenden, wobei man von Zusatzgeräten unabhängig ist. Bei der Herstellung der Papierschablonen kann man eine Schrumpfung beim Trocknen dadurch vermeiden, daß man sie in bekannter Weise auf Glas aufquetscht; geringfügige Verzerrungen sind wie gesagt belanglos.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Kohlespektrum als zur Orientierung notwendig verwandt. Es steht nichts im Wege, an Stelle dessen ein anderes, etwa das Eisenspektrum, hierfür zu benutzen, wobei sich im Verfahren nichts ändert. In Frage kommt dies z. B. für den Nachweis von Zusätzen bei Stahl oder dgl. linienreichen Stoffen, bei denen die Kohle leicht charakteristische Linien verdecken könnte.

[A. 85.]

Die volumetrische Elektroanalyse der Gase*

Ein neues Gerät zur Bestimmung des Wasserstoffs und zur Trennung von Methan

Von Dr. A. DASSLER, Hagen in Westfalen

Eingeag. 19. März 1937

Die im folgenden beschriebene elektrochemische Arbeitsweise zur Analyse von Gasen benutzt die bekannte Tatsache, daß elektrochemisch aktive Gase (d. h. Gase, die sich an geeigneten Gaselektroden stromliefernd betätigen können) an arbeitenden Gaselektroden verbraucht, d. h. absorbiert werden. Gase dieser Art sind z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Chlor, Ozon u. a., während Gasketten oder Gaselektroden, an denen Gase wie Stickstoff oder Methan unmittelbar wirksam sind, bisher nicht bekanntgeworden sind. Diese Gase, zu deren volumetrischer Bestimmung es auch an rein chemisch wirksamen Absorptionsmitteln mangelt, scheiden deshalb bei der Betrachtung einer Gasanalyse auf elektrochemischer Grundlage von vornherein aus.

Unter den elektrochemisch aktiven Gasen sind einige, z. B. Chlor und Sauerstoff, zu deren volumetrischer Bestimmung viele genügend rasch arbeitende und rein chemisch wirksame Absorptionsmittel bekannt sind, so daß die neue Methodik hier kaum etwas Einfacheres und Besseres zu bieten vermag. Anders steht es mit dem Wasserstoff; seine genaue und rasche volumetrische Bestimmung in Gasen und besonders im Leuchtgas ist schon lange ein Schmerzenskind des Analytikers. Viele Methoden zur quantitativen Absorption sind bekanntgeworden. Zuletzt haben

sich wohl E. Biesalski u. H. Giehmann¹⁾ mit diesem Problem beschäftigt (besonders verwiesen sei in dieser Arbeit auf die Kritik der bisher bekannten Methoden).

Allgemeines über das Verhalten von Gaselektroden.

Zum besseren Verständnis der nachstehend beschriebenen elektrochemisch arbeitenden Absorptionspipette sei zunächst einiges Allgemeines über das Verhalten von Gaselektroden ausgeführt. Eine Wasserstoffelektrode, wie wir sie in den bekannten Geräten zur potentiometrischen pH-Bestimmung in Anwendung sehen, besteht meist aus einem Platinblech, welches oft noch mit fein verteiltem Platin (Platinmohr) überzogen ist und zur Hälfte in den Elektrolyten eintaucht und zur anderen Hälfte von Wasserstoff umgeben oder bespiilt ist. Eine derartige Elektrode nimmt — sich selbst überlassen, d. h., wenn ihr weder elektrische Ladungen zugeführt noch entnommen werden — in ziemlich kurzer Zeit ein bestimmtes Potential an, dessen Höhe im wesentlichen von dem pH-Wert des Elektrolyten abhängig ist. Wenn wir dieser Elektrode, nachdem sie dieses Ruhepotential erreicht hat, negative Ladungen zuführen, dann werden an ihr die positiv geladenen H-Ionen aus dem Elektrolyten entladen, und es entsteht an ihr Wasserstoff in Gestalt von Gasblaschen. Eine solche, wie man sagt, kathodisch über das Ruhepotential des Wasserstoffs hinaus polarisierte Wasserstoffelektrode entwickelt also einfach Wasserstoff, und zwar in einer den ihr zugeführten negativen Ladungen entsprechenden Menge.

*) Vortrag auf der Monatsversammlung der Ortsgruppe Hagen (Westf.) des VDCh am 9. März 1937.

¹⁾ Diese Ztschr. 45, 767 [1932].