

## Die unmittelbare photoelektrische Bestimmung von Elementen in der Flamme

Von Dr. JOSEF HEYES

Mitteilung aus dem KWI. für Eisenforschung zu Düsseldorf

Eingeg. 8. September 1937

Die meisten der vorliegenden spektralanalytischen Untersuchungen benutzen zur Anregung der Spektren den Bogen oder den Funken. Für eine Reihe von Problemen hat jedoch die Anregung in der Flamme, die zuerst von H. Lundegårdh<sup>1)</sup> benutzt wurde, verschiedene Vorteile. Die Probe wird bei diesem Verfahren gelöst, die Lösung zerstäubt und als feiner Nebel in eine Preßluftacetylenflamme eingeführt. Ein großer Vorzug dieser Methode muß darin gesehen werden, daß die Anregungsbedingungen in der Flamme bedeutend gleichmäßiger als im Funken oder Bogen sind. Bei den beiden letztgenannten Anregungsarten hat die Form und die Beschaffenheit der Probenoberfläche ebenso wie die Änderung ihrer Zusammensetzung durch die Entladung einen erheblichen Einfluß auf die Intensität der Spektrallinien und damit auf das Ergebnis. Bei der Flammenanalyse jedoch wird bei Konstanzhaltung der Gasdrucke in der Zeiteinheit eine immer gleichbleibende Menge der Lösung und damit der gelösten Atome in der Flamme zur Anregung gebracht. Während bei einer Funken- oder Bogenaufnahme ein und derselben Probe wegen der Schwankungen der Lichtquelle ziemlich erhebliche Intensitätsschwankungen derselben Linie festzustellen sind, treten diese in einer Aufnahme des Flammenspektrums nicht in Erscheinung, weil hier die Schwankungen nur recht kleine Werte erreichen. Deshalb ist bei der Flammenanalyse auch die Bildung des Intensitätsverhältnisses zwischen einer Linie des Grundelements und einer der Beimengung, die bei der Funken- oder Bogenanalyse den Ausgleich der Intensitätsschwankungen der Lichtquelle bezweckt, überflüssig. Es genügt die Messung der Linienintensität des zu bestimmenden Elements an sich zur Festlegung seiner Konzentration in der Probe.

Lundegårdh hat als erster in großem Umfange die Flammenspektralanalyse zu analytischen Zwecken benutzt und mit ihrer Hilfe die Nährstoffaufnahme der Pflanzen studiert, nachdem er eine Apparatur entwickelt hatte, die eine gleichmäßige Anregung in der Flamme gewährleistete. Die Flammenspektren wurden fotografiert und die Intensität der Linien mit einem thermoelektrischen Photometer gemessen. Er untersuchte dann weiterhin den Einfluß einer Reihe von Kationen und Anionen auf die Intensität der zu messenden Linien und fand, daß dieser Einfluß nur gering ist. In einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> hat er diesem Problem wieder seine Aufmerksamkeit zugewandt und kommt zu der Feststellung, daß ein großer Überschuß an Fremdelementen zu einer Intensitätsänderung der zu untersuchenden Linie führen kann.

W. H. Jansen, J. Heyes u. C. Richter<sup>3, 4, 5, 6)</sup> haben die Lundegårdhsche Methode weiterentwickelt und ihre Anwendbarkeit auf physiologische Probleme geprüft. Es gelang ihnen, noch aus einem  $1/100$  cm<sup>3</sup> Blut quantitative Natriumbestimmun-

gen durchzuführen. Ebenso war es möglich, mit der Flammenspektralanalyse das Kalium im Blut quantitativ zu bestimmen. In beiden Fällen ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen chemischen und spektralanalytisch gefundenen Werten. H. W. Lohse<sup>7)</sup> untersuchte insbes. den Einfluß einer Variation der Gasdrucke auf die Linienintensität und fand, daß kleine Änderungen nur geringen Einfluß auf das Ergebnis hatten. Auch er konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den chemisch und den spektralanalytisch gefundenen Werten feststellen. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden führt er auf Unterschiede in der Empfindlichkeit der benutzten Platten zurück. F. Waibel<sup>8)</sup> prüfte die Verwendbarkeit verschiedener Gasmischungen für die Flammenspektralanalyse und kommt zu dem Ergebnis, daß die Preßluftacetylenflamme sich am besten bewährt. Er führt eine Reihe von Beispielen für die Anwendung der Flammenspektralanalyse an und gibt in guten Reproduktionen Aufnahmen von Flammenspektren wieder.

Während für qualitative Zwecke, sofern es sich nicht um im Sichtbaren leicht anregbare Linien handelt, auf die photographische Platte i. allg. nicht verzichtet werden kann — ist doch das Auftreten nur einer einzigen Linie eines Elementes im Spektrum der absolute Beweis für sein Vorhandensein in der Probe —, so würde die unmittelbare Messung der Linienintensität unter Verzicht auf die photographische Platte für die quantitative Analyse einen erheblichen Fortschritt bedeuten.

Bei allen Messungen der Linienintensität unter Verwendung der Platte muß die Form der Schwärzungskurve der betreffenden Plattensorte für das der Lage der Linie im Spektrum entsprechende Spektralgebiet berücksichtigt werden. Eine genaue Bestimmung eines Elements ist eben nur in dem Bereich der Schwärzungskurve möglich, in dem eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration in der Probe und der Schwärzung festgestellt werden kann. In vielen Fällen ist auch der Zeitaufwand für das Entwickeln und Fixieren, Wässern und Trocknen zu groß, zumal dann, wenn die einzelne Probe möglichst schnell analysiert werden soll.

Schon Lundegårdh<sup>9)</sup> hat, ausgehend von der großen Konstanz der Lichtemission in der Flamme, den Versuch gemacht, die Intensität der Linien direkt zu messen. Zu diesem Zweck blendet er durch einen Monochromator die zu messende Linie aus dem Spektrum aus und läßt ihr Licht auf eine Photozelle einwirken. Der Photostrom wird über einen Gleichstromverstärker einem Galvanometer zugeleitet und gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die kleinen Schwankungen der Flamme das Galvanometer nie ganz zur Ruhe kommen ließen, so daß genaue Ergebnisse mit dieser Anordnung nicht zu erzielen waren. Einen anderen Weg schlagen A. P. Snessarew, N. N. Rosanow u. P. J. Assoskow<sup>10)</sup> ein, indem sie auf das Verschwinden der ausgeblendeten Spektrallinie vor einem kontinuierlichen Spektrum einer Glühlampe einstellen. Der Lampenstrom und damit die Intensität des Kontinuums werden so lange geschwächt, bis die Spektrallinie gerade verschwindet. G. Scheibe u. G. Limmer<sup>11)</sup> sowie F. Twyman<sup>12)</sup> ver-

<sup>1)</sup> H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (Jena: Verlag Gustav Fischer 1929), 1. Teil.

<sup>2)</sup> H. Lundegårdh, Lantbruks Högskolans Ann. 8, 49 [1936].

<sup>3)</sup> W. H. Jansen u. J. Heyes, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 211, 75 [1932].

<sup>4)</sup> W. H. Jansen u. J. Heyes, Z. physik. Chem. Abt. A. 168, 257 [1934].

<sup>5)</sup> W. H. Jansen, J. Heyes u. C. Richter, ebenda S. 267.

<sup>6)</sup> W. H. Jansen, J. Heyes u. C. Richter, ebenda 171, 268 [1934].

<sup>7)</sup> H. W. Lohse, Canad. J. Res. 12, 519 [1935].

<sup>8)</sup> F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14, 32 [1935].

<sup>9)</sup> H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (Jena: Verlag Gustav Fischer 1934), 2. Teil.

<sup>10)</sup> A. P. Snessarew, N. N. Rosanow u. P. J. Assoskow, J. prakt. Chem. 142, 237 [1935].

<sup>11)</sup> G. Scheibe u. G. Limmer, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11, 107 [1932].

<sup>12)</sup> F. Twyman, Trans. opt. Soc. 33, 176 [1931].

suchen durch meßbare Schwächung der Intensität auf optischem Wege die zur Analyse benutzte Linie des zu bestimmenden Elements der einer Linie des Grundelements anzugleichen. Gegen die allgemeine Brauchbarkeit dieser okularen Meßver-

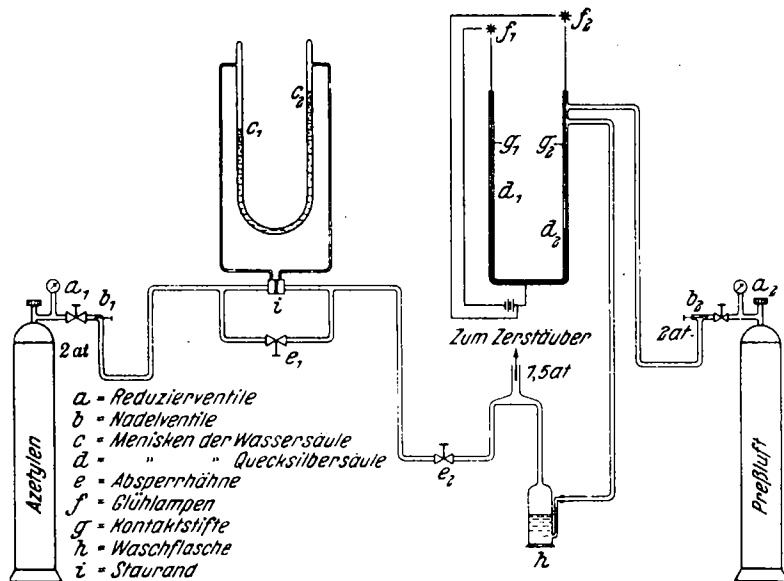


Abb. 1. Schema der Gasmeßeinrichtung.

fahren läßt sich aber einwenden, daß ihre Ergebnisse stark von der Augenempfindlichkeit des Beobachters abhängen, und daß ihr Anwendungsbereich auf den sichtbaren Teil des Spektrums beschränkt bleibt. Weiterhin macht die genaue Messung der Intensität deshalb Schwierigkeiten, weil die Flamme, wenn auch nicht so stark wie Funken oder Bogen, in ihrer Intensität dauernd schwankt, wodurch ein okularer Vergleich sehr erschwert wird.

In einer Arbeit von W. H. Jansen, J. Heyes u. C. Richter<sup>13)</sup> wird am Beispiel der Alkalien gezeigt, daß eine genaue unmittelbare Messung der Linienintensität dann möglich ist, wenn man zur Anregung der Spektren die Flamme benutzt und weiterhin zur Steigerung der Empfindlichkeit und Beseitigung der Intensitätsschwankungen der Lichtquelle die Summe der von einer Linie ausgestrahlten Intensität über eine gewisse Zeit mißt. Sie bringen deshalb die zu untersuchende Probe in Lösung, zerstäuben sie in die Flamme und messen die Intensität der durch ein Spektrometer ausgeblendeten Linie mit einer Photozelle, deren Photostrom ein Elektrometer auflädt. Die für die Aufladung des Elektrometers notwendige Zeit ist dann dem Photostrom und damit der Linienintensität umgekehrt proportional, wobei die letztere von der Konzentration der Lösung abhängt.

G. Thanheiser u. J. Heyes<sup>14)</sup> haben die Brauchbarkeit dieser Methode für die Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen geprüft. Da die erzielten Ergebnisse ein allgemeines Urteil über die Genauigkeit und den Wert der Flammenspektalanalyse zulassen, seien diese hier etwas eingehender behandelt.

### Beschreibung der Apparatur.

Die Anordnung zur Anregung der Spektren in der Flamme stellt eine Fortentwicklung der von Lundegårdh angegebenen Anordnung dar, die den besonderen Verhältnissen bei der Einführung von konzentrierten sauren Lösungen in die Flamme angepaßt wurde.

<sup>13)</sup> W. H. Jansen, J. Heyes u. C. Richter, Z. physik. Chem. Abt. A. 174, 291 [1935].

<sup>14)</sup> G. Thanheiser u. J. Heyes, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 19, 113 [1937].

Die in die Flamme gelangenden Gas mengen werden durch Nadelventile  $b_1$  und  $b_2$  (Abb. 1) geregelt, die hinter den Reduzierventilen  $a_1$  und  $a_2$  angeordnet sind. Der Gasdruck vor den Nadelventilen liegt über dem in den Zuleitungen zum Zerstäuber herrschenden Druck und wird durch die Reduzierventile  $a_1$  und  $a_2$  auf etwa 2 at eingestellt. Es ist deshalb unmöglich, daß das eine Gas durch das an der anderen Bombe sitzende Nadelventil in das darüber befindliche Reduzierventil eintreten kann. Die in die Flamme gelangende Acetylenmenge wird durch den Staurand  $i$  gemessen. Der Höhenunterschied der beiden Menisken  $c_1$  und  $c_2$  ist ein Maß für die in die Flamme gelangende Acetylenmenge. Der Hahn  $e_1$  erlaubt, beim Öffnen der Acetylenbombe einen Druckausgleich zwischen den vor und hinter dem Staurand liegenden Teilen der Gasleitung herbeizuführen, wobei der Hahn  $e_2$  geschlossen bleibt. Im Gegensatz zum Acetylen wird die Menge der durch den Zerstäuber hindurchtretenden Preßluft durch den vor dem Zerstäuber herrschenden Druck festgelegt und durch ein Quecksilbermanometer kontrolliert. Nach der Einstellung des günstigsten Drucks werden zwei Kontaktstifte  $g_1$  und  $g_2$  so eingestellt, daß eine kleine Über- oder Unterschreitung des Drucks zum sofortigen Kontakt mit dem Quecksilber führt und dadurch eine der Glühlampen  $f_1$  oder  $f_2$  zum Aufleuchten bringt. Auf diese Weise wird eine Änderung des vor dem Zerstäuber herrschenden Drucks sofort angezeigt. In der Waschflasche  $h$  befindet sich eine Flüssigkeit, die den gleichen Dampfdruck wie diejenige im Zerstäuber besitzt. Durch die Anreicherung der Preßluft mit dem Dampf dieser Flüssigkeit wird eine Verdunstung im Zerstäuber verhindert und so eine Konzentrationsänderung vermieden.

Der in der Arbeit von Jansen, Heyes u. Richter<sup>13)</sup> beschriebene Zerstäuber wurde wegen der guten mit ihm erhaltenen Ergebnisse auch für diese Arbeit benutzt und sei hier nochmals beschrieben. Das Preßluft-Acetylen-Gemisch tritt bei  $a$  (Abb. 2) in den Zerstäuber  $b$  und saugt die Lösung  $c$  durch das Rohr  $d$  an. Beim Austritt aus dem Rohr  $d$  wird die Lösung durch das aus dem Zerstäuber austretende Gasgemisch in einen feinen Flüssigkeitsnebel zerstäubt. Im oberen Teil des Zerstäubergerätes  $e$  werden die größeren Tropfen durch die Richtungsänderung des Rohres abgefangen und wieder zurückgeleitet. Das den Zerstäuber abschließende Mundstück  $f$  ermöglicht eine Änderung der Durchtrittsöffnung für das Gasgemisch. Hierdurch läßt sich die Geschwindigkeit des aus dem Zerstäuber heraustretenden Gasgemischs und damit die Zerstäubung der Flüssigkeit in weiten Grenzen regeln und auf den günstigsten Wert einstellen. Die Menge des bei  $h$  in die Flamme gelangenden Flüssigkeitsnebels ist von der Menge der zerstäubten Flüssigkeit und der Feinheit der Zerstäubung abhängig. Durch Ansetzen eines Chlorcalciumrohres an die Brenneröffnung  $h$  und durch die Zerstäubung von Wasser kann die Wirksamkeit des Zerstäubers geprüft werden. Der Brenner  $i$  aus schwer schmelzbarem Glas trägt einen seitlichen Ansatz  $k$ , durch den die in dem Tropfenfänger  $l$  sich ansammelnde Flüssigkeit entfernt werden kann. Der Zerstäuber  $d$  wurde aus Mipolam angefertigt, das sich dem Säureangriff gegenüber außerordentlich beständig erwies.

Zum Ausblenden der zur Untersuchung kommenden Linien wurde ein Zeisscher Monochromator mit Glasoptik benutzt. Der Brenner wird so vor dem Monochromator aufgestellt, daß die Flamme in einem Abstand von 20 bis 30 mm vor dem Spalt brennt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß kein Licht des inneren bläulichen Kegels der Flamme in den Monochromator gelangt, weil dieser ein intensives Bandenspektrum zeigt, das seiner großen Intensität wegen die Bestimmung kleiner Konzentrationen erschwert. Da die benutzten Linien am Ende

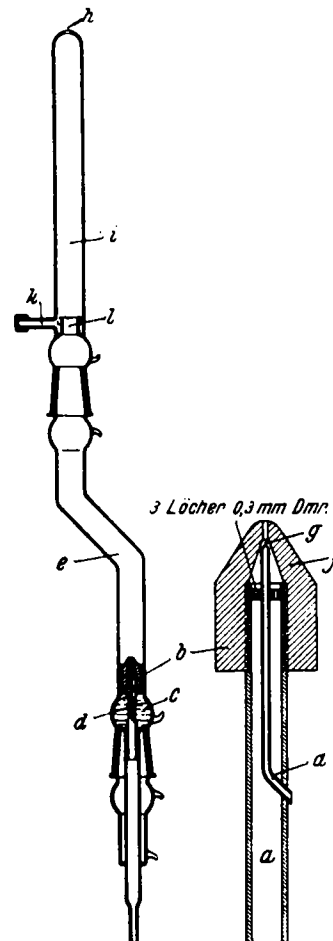


Abb. 2. Zerstäuber und Brenner.

des sichtbaren Teiles des Spektrums liegen (Mn 4030,8 bzw. Cr 4254,3) und deshalb eine okulare Einstellung nicht gut möglich ist, werden die Linien auf der Wellenlängentrommel ihrer Wellenlänge entsprechend eingestellt. Zur genauen Einstellung der Wellenlänge wird die Flamme mit einer Lösung von hoher Konzentration an dem zu bestimmenden Element beschickt und die einzustellende Linie durch Drehen der Wellenlängentrommel langsam über den Austrittsspalt hinweggeführt. Bei der Stellung der Trommel, die der Lage der Linie auf dem Austrittsspalt entspricht, ergibt sich dann ein Höchstwert des Photostroms. Auf diese Weise kann eine genaue Einstellung der gewünschten Spektrallinie auf den Austrittsspalt leichter herbeigeführt werden, auch dann, wenn die Linie im Ultraviolett liegt.

Das aus dem Austrittsspalt des Spektrometers austretende Licht der eingestellten Linie fällt auf eine Photozelle. Die Zelle befindet sich in einem lichtdichten Kasten, der an einem seitlichen Ansatz ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Trockengefäß trägt. Die von der Firma Infram, Leipzig, gelieferte Caesopreßzelle mit Edelgasfüllung bewährte sich bei den Messungen sehr gut. Bei der Benutzung gasgefüllter Zellen ist es notwendig, die Zelle vor der Messung und während der Meßpausen mit einer konstanten Lichtquelle dauernd zu belichten, um genaue Ergebnisse zu erhalten, wie das aus den eingehenden Untersuchungen von H. Rosenberg<sup>15)</sup> und H. Janssen<sup>16)</sup> hervorgeht, deren Ergebnisse durch eigene Messungen bestätigt werden konnten. Es ist vorteilhaft, die Vorbelichtung der Zelle so zu wählen, daß der sich ergebende Photostrom nur wenig größer ist als der der größten zu messenden Intensität entsprechende.

Der Dunkelwiderstand der benutzten Zelle hat einen Wert von rd.  $3 \cdot 10^{14} \Omega$ . Es ist zweckmäßig, eine Zelle mit großem Dunkelwiderstand zu verwenden, weil der für das Meßergebnis allein maßgebende, auf die Belichtung der Zelle entfallende Anteil des durch die Zelle hindurchgehenden Gesamtstromes um so genauer gemessen werden kann, je kleiner der Dunkelstrom der Zelle ist. An der Zelle lag eine Spannung von 100 V. Die Schaltung der Meßanordnung ist aus Abb. 3 ersichtlich.

Das auf die Photozelle b fallende Licht löst aus der lichtempfindlichen Kathode der Photozelle Elektronen aus, die von der an der Batterie k liegenden Anode beschleunigt werden. Da es sich bei der verwendeten Zelle um eine gasgefüllte Zelle handelt, werden durch die beschleunigten Elektronen die Gasmoleküle ionisiert. Jedes vom Licht aus der photoelektrischen Schicht ausgelöste Elektron vermag auf seinem Wege zur Anode eine von der Größe der an die Zelle angelegten Spannung abhängige Zahl von Elektri-

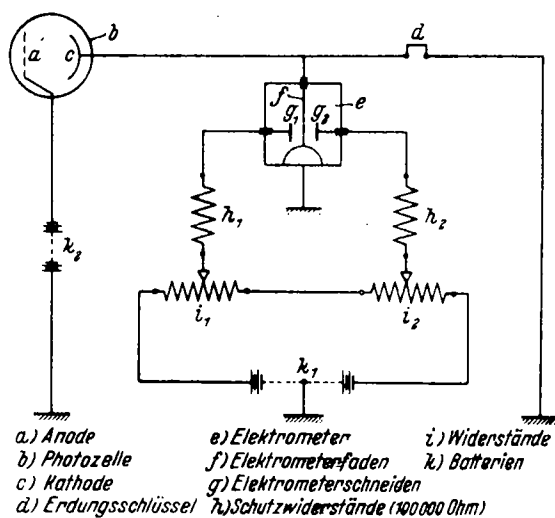


Abb. 3.

Schaltbild der photoelektrischen Meßanordnung.

zitsträgern zu erzeugen. Auf diese Weise ist es möglich, den vom Licht ausgelösten Photostrom erheblich zu verstärken.

Die Kathode c und das mit ihr verbundene Elektrometer e werden unter dem Einfluß der aus ihr ausgelösten Elektronen und

der durch sie im Gas erzeugten Ladungsträger immer stärker positiv aufgeladen, wenn die Erdung des Elektrometers bei d aufgehoben wird. Die Aufladung erfolgt um so schneller, je größer die Lichtintensität ist, die die Kathode trifft. Dabei gilt die Gleichung

$$i = C \frac{\Delta e}{\Delta t}, \quad (1)$$

wobei  $\Delta e$  den Betrag der Elektrometerraufladung in Volt und  $\Delta t$  die zur Aufladung erforderliche Zeit bedeutet. Weiterhin ist  $i$  der

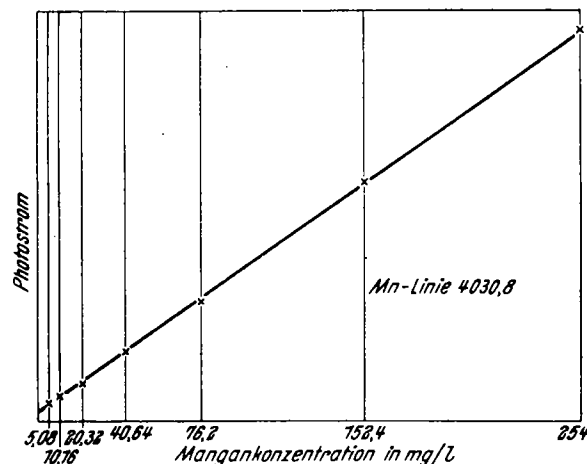


Abb. 4.

Abhängigkeit des Photostromes von der Mn-Konzentration (von 5,08 bis 254 mg/l).

Photostrom und  $C$  die Kapazität des Systems Photozelle—Elektrometer. Wird nun bei jeder Messung das Elektrometer auf einen bestimmten Betrag  $\Delta e$  Volt aufgeladen, so ist der Photostrom  $i$  der Aufladezeit umgekehrt proportional. Das von der Firma Spindler & Hoyer hergestellte Lindemann-Elektrometer hat sich bei den Messungen bestens bewährt. Mit einer hohen Spannungsempfindlichkeit verbindet es eine große Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen. Die Empfindlichkeit des Elektrometers kann in weiten Grenzen durch Anlegung verschiedener Spannungen an die Schneiden  $g_1$  und  $g_2$  geändert werden. Die Grobeinstellung erfolgt durch Anlegung der von der Batterie  $k_2$  gelieferten Spannungen an die Widerstände  $i_1$  und  $i_2$ , während die Feinregelung der Spannung durch Verschiebung der an den Widerständen  $i$  befindlichen Kontakte möglich ist. Die Schutzwiderstände  $h$  von je  $100000 \Omega$  verhindern ein Durchbrennen des Fadens bei einer etwa eintretenden Berührung der Schneiden  $g$ . Die gemessenen Photoströme liegen in der Größenordnung von  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  A, also weit unterhalb des mit Galvanometern zugänglichen Meßbereichs.

### Meßgenauigkeit der Anordnung.

Die mit der Anordnung erreichbare Meßgenauigkeit wurde zuerst mit einer konstanten Lichtquelle geprüft, die vor den Spalt des Spektrometers gesetzt wurde. Die auf die Photozelle gelangende Lichtmenge wurde durch Änderung der Spaltweite variiert und die Aufladezeiten in Sekunden gemessen. Aus je 10 Einzelmessungen wurde dann der mittlere Fehler der Einzelmessung bestimmt. Ähnliche Meßreihen wurden dann auch mit einer vor den Spalt gesetzten Preßluftacetylenflamme durchgeführt, wobei die Spaltweite des Elektrometers unverändert blieb. Die Konzentration der in die Flamme zerstäubten Lösung wurde jedoch bei Konstanzhaltung der übrigen Größen variiert und auch hier der mittlere Fehler der Einzelmessung ermittelt. Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen zeigt, daß beim Übergang von der konstanten Lichtquelle zur Flamme der mittlere Fehler bei der Messung der Aufladezeit zwar größer wird, i. allg. 1% jedoch nicht überschreitet.

<sup>15)</sup> H. Rosenberg, Z. Physik 7, 18 [1921].

<sup>16)</sup> H. Janssen, Z. Astrophysik 7, 248 [1933].

Tabelle 1.

Prüfung der Wiederholbarkeit der Einstellungen auf der Wellenlängentrommel?  
10 g Carbonyleisen auf 1 l HCl 1:1 + 50 mg Mn + 50 mg Cr. Spaltweite 0,50 mm.

	Eingestellte Linie	Aufladezeiten s										Mittelwert s
Wellenlängentrommel fest eingestellt	Mn 4030,8	19,6	19,7	19,6	19,8	20,0	19,7	19,9	19,9	20,0	20,1	19,83
	Cr 4254,3	27,0	27,0	27,1	27,4	27,1	27,2	27,1	27,1	27,3	27,2	27,15
Wellenlängentrommel nacheinander auf die Mangan- und Chromlinie eingestellt	Mn 4030,8	19,8	19,9	19,7	19,9	19,8	19,7	19,9	20,0	19,8	20,0	19,85
	Cr 4254,3	27,0	27,2	27,2	27,1	27,1	27,2	27,2	27,2	27,4	27,3	27,19

Für die Ermittlung des mittleren Fehlers bei der Bestimmung von Mangan nach der neuen Methode waren die untersuchten Lösungen den Bedingungen bei der Untersuchung von Stahlproben dadurch angepaßt worden, daß jede Lösung 10 g Eisen auf 1 l Salzsäure 1:1 enthielt. Der mittlere Fehler der Einzelmessung, in Prozenten des Mangangehaltes angegeben, betrug 1,1, 1,0, 0,7, 1,0, 1,5, 1,4, 1,1, 0,9, 1,0 und 1,8. In einer weiteren Meßreihe wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der Eisenmenge auf das 30fache des in der Lösung vorhandenen Mangangehaltes nur einen recht geringen Einfluß auf die Manganbestimmung hat. Praktisch fällt dieser Einfluß bei der Untersuchung von Proben deshalb nicht ins Gewicht, weil der Gehalt der Probe an dem Grundelement sich verhältnismäßig wenig ändert, so daß eine Berücksichtigung dieser Änderung unnötig ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das photoelektrische Meßverfahren eine ausreichende Genauigkeit besitzt. Am Beispiel des Mangans wurde untersucht, wie der Photostrom von der Konzentration in der Lösung abhängt. *Lundegårdh*<sup>9)</sup> und andere haben für die Alkalien festgestellt, daß bei kleinen Konzentrationen die emittierte Linienintensität der Konzentration proportional ist (Abb. 4). Es wird weiterhin aus Abb. 4 deutlich, daß noch Mangankonzentrationen von 5 mg/l photoelektrisch quantitativ bestimmt

Wie weitere Versuche zeigten, läßt sich ebenso wie Mangan auch Chrom in Stählen bestimmen. Die Analysen zeigen, daß andere ebenfalls in den Stählen vorhandene Elemente keinen Einfluß auf das Ergebnis haben. Das wird verständlich, wenn man die Flammenspektren der hauptsächlich im Stahl vorkommenden Legierungselemente betrachtet. Aus Abb. 5 geht deutlich hervor, daß bei der Mangan- und Chrombestimmung eine Störung durch andere Elemente nicht zu befürchten ist.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse, die der Arbeitsrichtung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung entsprechend sich insbes. auf die Bestimmung der hauptsächlich im Eisen vorkommenden Elemente beziehen, sind naturgemäß nicht auf diese beschränkt. Die Untersuchungen *Lundegårdhs* über die Anregbarkeit der einzelnen Elemente zeigen, daß die Elemente Lithium, Natrium, Mangan, Calcium, Strontium, Silber, Kupfer, Kalium, Thallium, Magnesium, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Rubidium und Cesium in der Flamme bis zu Verdünnungen von  $\frac{1}{1000}$  Mol und darunter bestimmbar sind. Da die Empfindlichkeit der photographischen Methode nicht sehr von der photoelektrischen Methode verschieden ist, kann man diese Elemente wohl alle mit Erfolg direkt bestimmen. Bis jetzt ist das neue Verfahren nur auf die Alkalien sowie auf

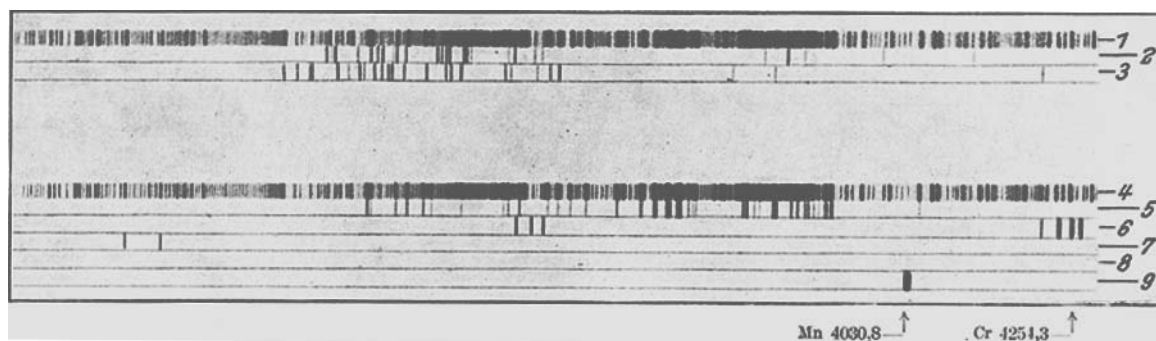


Abb. 5. Flammenspektren verschiedener Legierungselemente des Eisens.

- |  |   |   |
|--|---|---|
| 1 = Fe-Funke, Bel. 2 min                       | 4 = Fe-Funke, Bel. 2 min                      | 7 = Flammenspektrum, Kupferlösung, Bel. 10 min  |
| 2 = Flammenspektrum, Kobaltlösung, Bel. 10 min | 5 = Flammenspektrum, Eisenlösung, Bel. 10 min | 8 = Flammenspektrum, Vanadinlösung, Bel. 10 min |
| 3 = Flammenspektrum, Nickelösung, Bel. 10 min  | 6 = Flammenspektrum, Chromlösung, Bel. 10 min | 9 = Flammenspektrum, Manganlösung, Bel. 10 min  |

werden können. Bei höheren Mangangehalten der Lösung biegt die Photostrom-Konzentrations-Kurve allerdings um. In dem Konzentrationsgebiet von 0—400 mg/l besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Mangangehalt der Lösung und dem Photostrom. Sind zwei Photoströme gemessen, die zu zwei innerhalb des gekennzeichneten Bereichs liegenden Mangankonzentrationen gehören, so können unbekannte Konzentrationen aus den zugehörigen Photoströmen durch Eintragen ihres Wertes in die durch die beiden Vergleichspunkte gelegte Gerade ermittelt werden.

Mangan, Chrom und Kupfer angewandt worden. Doch wird die Bestimmung der übrigen oben angeführten Elemente ebenso ausführbar sein. Es ist ohne weiteres möglich, auch mehrere nebeneinander vorkommende Elemente in Lösungen zu bestimmen. Dazu ist es nur erforderlich, die Wellenlänge der zur Messung benutzten Linie der einzelnen Elemente nacheinander am Spektrometer einzustellen. Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der nach diesem Verfahren erzielbaren Genauigkeit sei die Bestimmung von Mangan und Chrom in derselben Lösung angeführt (Tab. 1).

[A. 104.]