

Erörterung einiger Fehlerquellen der quantitativen Spektralanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Bleilegierungen*)

Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei

Von Dr. O. WERNER und Dr. W. RUDOLPH

Mitteilung aus dem Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Eingeg. 4. Juli 1938

Einleitung.

Die am meisten verwendete Methode der quantitativen Spektralanalyse beruht auf dem photometrischen Vergleich der Schwärzung einer Linie der Grundsubstanz mit der Schwärzung einer Linie der zu bestimmenden Zusatzsubstanz. Die untere Grenze für die in einem Grundstoff enthaltene, zahlenmäßig noch mit ausreichender Genauigkeit bestimmbarer Menge an Zusatzsubstanz liegt größtenteils mäßig bei etwa 0,001%, während die obere Grenze nach den bisherigen Erfahrungen ungefähr mit 10% angegeben werden kann¹⁾. Die Erzielung einer mit der chemischen Analyse vergleichbaren Genauigkeit setzt die Berücksichtigung einer Anzahl von Fehlerquellen voraus, deren Erörterung der Gegenstand der folgenden Ausführungen ist.

Die Untersuchung befaßt sich lediglich mit der Spektralanalyse fester Legierungen im Hochspannungsfunkens, nicht dagegen mit der Prüfung von Lösungen oder salzartigen Substanzen. Der erste Teil der Arbeit behandelt die Erörterung der Fehlerquellen, der zweite Teil befaßt sich mit der Darstellung der bei der Untersuchung von Legierungen von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen erhaltenen Ergebnisse.

Bei der Beurteilung der Anwendbarkeit der Funkspektralanalyse auf bestimmte Legierungskombinationen hat man neben dem Mengenverhältnis der legierungsbildenden Stoffe — wenn man der Einfachheit halber zunächst nur den Fall binärer Legierungen betrachtet — vor allem auch das Verhältnis ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zueinander zu berücksichtigen. Man kann dabei drei Fälle unterscheiden:

1. Die zu bestimmende Substanz (Zusatzsubstanz) hat ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die Grundsubstanz, d. h. Schmelzpunkt, Verdampfbarkeit und Oxydierbarkeit sind nicht wesentlich von einander verschieden.

Beispiele: Bestimmung von Mangan in Stahl, von Magnesium in Aluminium.

2. Die Zusatzsubstanz hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt, ist schwieriger verdampfbar oder zeigt eine merklich geringere Affinität zum Sauerstoff.

Beispiel: Bestimmung von Kupfer in Lagermetallen oder Bronzen.

3. Die Zusatzsubstanz hat einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt, ist viel leichter verdampfbar oder leichter oxydierbar als die Grundsubstanz.

Hierher gehören z. B. die Legierungen von Blei, Zinn und Zink mit Kupfer²⁾.

*) Nach einem Vortrage von O. Werner auf dem 10. Int. Kongreß für Chemie in Rom am 16. Mai 1938.

¹⁾ Unter Verwendung eines Pt-Stufenfilters ist es neuerdings gelungen, teilweise noch höhere Konzentrationen zu erreichen. Vgl. G. Limmer, Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 87, 41 [1938].

²⁾ Es läßt sich natürlich noch eine Reihe weiterer Kombinationen denken, doch sind hier der Einfachheit halber nur die hauptsächlichsten herausgegriffen worden.

Am günstigsten für die quantitative Spektralanalyse sind die unter 1. genannten Kombinationen. Auch die Bestimmung von Zusatzelementen in Legierungen der zweiten Gruppe macht noch keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

Beim dritten Fall läßt sich jedoch voraussehen, daß Entmischungen, z. B. durch vorzeitiges Verdampfen einer Legierungskomponente, eintreten können³⁾, wodurch die Mengenverhältnisse der Legierungsbestandteile an der untersuchten Stelle unkontrollierbare Änderungen erfahren. In solchen Fällen ist die Analyse u. U. einwandfreier durch Untersuchung von Lösungen, etwa nach der Methode von Scheibe u. Rivas⁴⁾, auszuführen.

Die im folgenden untersuchten Bleilegierungen lassen sich im wesentlichen der Gruppe 1 oder 2 zuordnen, so daß mit Schwierigkeiten, die auf besondere physikalische und chemische Eigenschaften der Legierungselemente zurückzuführen sind, nicht zu rechnen ist.

I. Erörterung der Fehlerquellen⁵⁾.

Bei der quantitativen photometrischen Auswertung der Spektren ist es zweckmäßig, nicht die Schwärzungänderung der Linien der Zusatzsubstanz Z allein in Abhängigkeit von der Konzentration zu beurteilen, sondern diese Schwärzung zu vergleichen mit der Schwärzung einer geeigneten Linie der Grundsubstanz G. Die Intensitäten der Einzellinien eines Spektrums sind auch bei sorgfältiger Einhaltung der einmal festgelegten Versuchsbedingungen zuweilen gewissen Schwankungen unterworfen, wogegen das Intensitätsverhältnis zweier Linien — in diesem Fall je einer Linie von Z und G — weitgehend konstant bleibt.

Je größer die Konzentration des zu bestimmenden Zusatzelementes Z in dem Grundstoff G ist, um so größer ist der Quotient $\frac{S_G}{S_Z}$, wenn man, wie üblich, als Maß für die Intensität die Größe des bei der photometrischen Messung erhaltenen Galvanometerausschlaget ansetzt.

Die Aufnahmebedingungen müssen nun so gewählt werden, daß eine einwandfrei reproduzierbare Beziehung zwischen diesem Quotienten und der Konzentration der zu bestimmenden Substanz besteht.

Die hauptsächlichsten unabhängigen Veränderlichen, für deren optimale Einstellung und größtmögliche Konstanz bei der Aufnahme Sorge zu tragen ist, sind:

⁵⁾ Die Besprechung des Einflusses von Phasen-Entmischungen, wie sie etwa in den Versuchen von Seith u. Beerwald zum Ausdruck kommen, ist nicht Gegenstand dieser Untersuchung. (W. Seith u. A. Beerwald, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 342 [1937].)

⁴⁾ G. Scheibe u. A. Rivas, diese Ztschr. 49, 443 [1936].

⁶⁾ Eine Untersuchung über die bei weitgehender Konstanzhaltung aller Arbeitsbedingungen dem Verfahren zurzeit noch anhaftenden Fehler ist unter Anwendung der Fehlerrechnung von H. Kaiser (Z. techn. Physik 17, 227 [1936]) durchgeführt worden. Vgl. ferner G. Scheibe, C. F. Linström u. O. Schnettler, diese Ztschr. 44, 145 [1931], sowie G. Scheibe u. A. Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. 8, 533 [1934/35] und A. Schöntag, Diss. München 1936.

1. Die elektrischen Anregungs- bzw. Entladungsbedingungen.
2. Die optische Anordnung.
3. Der photographische Prozeß.
4. Die photometrische Auswertung.
5. Form und Beschaffenheit des Versuchsmaterials.

1. Die elektrischen Anregungsbedingungen.

a) Die Energiequelle.

Eine der Hauptfehlerquellen lag anfangs in der mangelnden Konstanz der elektrischen Entladungsbedingungen. Durch die Einführung der auf den Vorschlag von Feußner⁶⁾ zurückgehenden gesteuerten Funkenentladung können diese Schwierigkeiten heute als völlig überwunden gelten. Der Erfolg wurde durch Unterdrückung der die Funkenentladung begleitenden Überlagerungsschwingungen durch einen synchron gesteuerten Unterbrecher erzielt, der den Funkenübergang nur im Augenblick der Scheitelspannung gestattet⁷⁾.

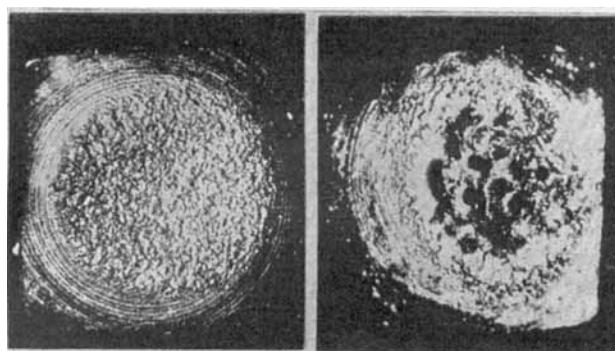


Abb. 1. Einfluß verschiedener Entladungsbedingungen auf die Elektrodenoberfläche (Blei-Elektroden).

Konstante Netzspannung vorausgesetzt, gestattet der nach dem Feußnerschen Prinzip gebaute Funkenerzeuger die Herstellung genau reproduzierbarer Entladungsbedingungen. Bei der Wahl der Entladungsbedingungen müssen die oben erwähnten physikalischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials berücksichtigt werden, damit der Funkenübergang gleichmäßig ist, und die Elektroden auf ihrer ganzen Endfläche gleichmäßig bearbeitet und verdampft werden. Man erreicht dies durch geeignete Wahl von Kapazität und Selbstinduktion auf der Sekundärseite des Funkenerzeugers. Andernfalls bilden sich auf der Elektrodenoberfläche Oxydschichten und Schlacken, die den Funkenübergang behindern oder auch zum Festfressen des Funkens Veranlassung geben. Ein Beispiel für das Aussehen der Elektrodenendflächen bei richtiger und falscher Wahl der Entladungsbedingungen zeigt Abb. 1.

b) Elektrodenabstand.

Für die Gleichmäßigkeit der Entladung sind ferner wichtig: Elektrodenabstand und Elektrodenform. Eine Änderung des Elektrodenabstandes bewirkt eine Änderung der zwischen den Elektroden herrschenden elektrischen und thermischen Anregungsbedingungen. Bei den leicht schmelzenden Bleilegierungen tritt schon nach kurzer Abfunkzeit eine Vergrößerung des Abstandes durch den verhältnismäßig großen Abbrand ein und bildet, wenn nicht berücksichtigt, eine Hauptursache für unerwünschte Schwankungen der Analysenwerte. Nach Badum u. Leilich⁸⁾

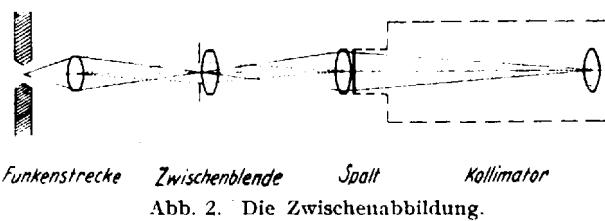
kann man die Konstanz der Entladung während der Aufnahme dadurch kontrollieren, daß man die Helligkeit des Funkens während der Aufnahme mit Hilfe einer Photozelle überwacht und durch dauerndes Nachstellen der Elektroden konstant erhält.

Dasselbe Ziel erreicht man mit einer Projektionseinrichtung, die die Elektroden auf dem Schirm der Zwischenblende abbildet. Mit Hilfe von zwei auf dieser Blende angebrachten Marken kann der Elektrodenabstand vor jeder Belichtung kontrolliert werden.

2. Die optische Anordnung.

a) Die Zwischenabbildung.

Die optische Anordnung muß so eingerichtet sein, daß der Funke nicht nur lichtstark abgebildet wird, sondern daß er auch für alle Aufnahmen gleichmäßig ausgenutzt wird. Da das elektrische Kraftfeld einer Funkenstrecke in der Entladungsrichtung, die ja auch zugleich die der Kraftlinien ist, inhomogen ist (Kathodenfall), so ist auch der Anregungszustand der darin befindlichen Metallatome von Flächenelement zu Flächenelement verschieden. Während die Funkenlinien, die von den ionisierten Metallatomen emittiert werden, an den Orten höherer Spannung, d. h. in dem elektrodennahen Raum, entstehen, ist die Emission der Bogenlinien ziemlich gleichmäßig auf den ganzen Dampfraum der Funkenstrecke verteilt. Es ist daher wichtig, daß immer derselbe mittlere Teil der Funkenbahn, der zwischen zwei Äquipotentialflächen liegend gedacht werden kann, in den Spektrographen abgebildet wird. Die Abbildung dieses mittleren Teiles des Funkens geschieht durch geeignete Abblendung der elektrodennahen Randzonen. Die hierfür entwickelte optische Einrichtung heißt Zwischenabbildung, deren Anordnung aus Abb. 2 hervorgeht.



Funkenstrecke Zwischenblende Spalt Kollimator
Abb. 2. Die Zwischenabbildung.

Die Zwischenabbildung hat noch einen weiteren Zweck. Würde man den Funken mit Hilfe einer Linse direkt auf den Spalt des Spektrographen scharf abbilden, so würden die Spektrallinien, die infolge der stigmatischen Abbildung des Prismenspektrographen nur ein monochromatisches Bild des Spaltes darstellen, auf der Platte ungleichmäßig geschwärzt erscheinen (vgl. Abb. 3). Die Abbildung läßt erkennen, daß die Funkenlinien (b), ihrem Ursprungsort entsprechend, an den Enden stärker die Platte schwärzen

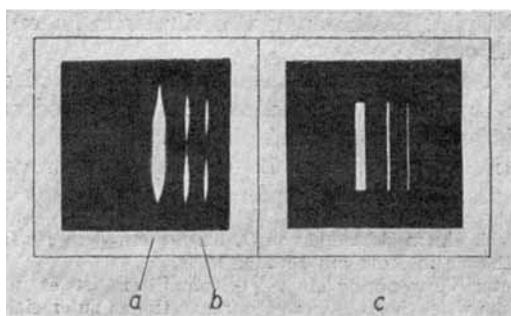


Abb. 3. Wirkung der Zwischenabbildung, a u. b Funkenlinien ohne Zwischenabbildung, c mit Zwischenabbildung.

⁶⁾ O. Feußner, Z. techn. Physik 13, 573 [1932].
⁷⁾ Vgl. auch H. Kaiser, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1095 [1937].

⁸⁾ E. Badum u. K. Leilich, diese Ztschr. 50, 279 [1937].

als in der Mitte, während die Bogenlinien (a) nach der Mitte zu verbreitert erscheinen. Erst durch die Zwischenabbildung (c) wird eine gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltbildes erhalten.

b) Die Spaltbreite.

Bei einer eingehenden Untersuchung aller Fehlermöglichkeiten hat sich ferner herausgestellt, daß auch die Breite des Spektrographenspaltes nicht ohne Einfluß auf die Schwärzungsdifferenz ist. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Breite des durch die Spaltabbildung auf der Platte erhaltenen Bildes nach der Vergrößerung im Photometer in einem richtigen Verhältnis zur Breite des Photometerspaltes stehen muß. Jedenfalls darf der Photometerspalt nicht größer sein als die Breite des im Photometer vergrößerten Spektrographenspaltes. Es ist also zweckmäßig, wenn irgend möglich, mit einem breiten Spektrographenspalt zu arbeiten. Im allg. liegt die Breite des Spektrographenspaltes bei quantitativen Analysen bei etwa 0,05 mm. Bei linienreichen Spektren würde jedoch diese Spaltbreite schon in vielen Fällen zu einem gegenseitigen Überdecken der eng beieinander liegenden Linien führen, was eine quantitative Auswertung der Spektren unmöglich machen würde. In diesen Fällen ist die Spaltbreite am Spektrographen zu vermindern. Bei der quantitativen Untersuchung von Stahl und Eisen arbeitet man daher meist mit Spaltbreiten von der Größe 0,02 mm. Wenn auch die genaue Untersuchung des Einflusses der Spaltbreite auf die Schwärzungsdifferenz gegenwärtig noch Gegenstand einer eingehenden Untersuchung ist, so soll andeutungsweise hier doch ein Ergebnis wiedergegeben werden, das bei verschiedenen Aufnahmeserien erhalten wurde, in denen der Einfluß veränderlicher Spaltbreite auf die Schwärzungsdifferenz bei konstanter Belichtungszeit untersucht wurde. Die Untersuchungen wurden an Blei-Antimon- und Blei-Wismut-Legierungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4 enthalten. Ohne auf eine theoretische Deutung der Kurve zunächst weiter einzugehen (z. B. Erörterung des Einflusses der Streuung), sei nur auf die aus diesen und ähnlichen Kurven zu ziehenden praktischen Schlüssefolgerungen hingewiesen.

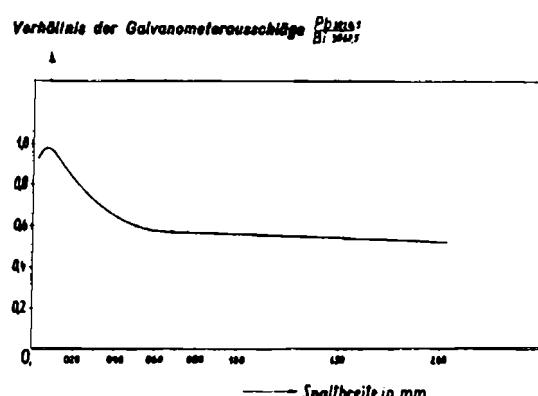


Abb. 4. Abhängigkeit des Quotienten $\frac{Pb}{Bi}$ von der Breite des Spektrographenspalts.

Bei Spaltbreiten über 0,03 mm ist der Einfluß der Spaltbreite auf die Schwärzungsdifferenz augenscheinlich nur gering. Bei kleineren Spaltbreiten dagegen (das Gebiet beginnt bereits bei den für Stahlanalysen wichtigen Spaltbreiten von 0,02 mm) wurde eine merkliche Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz von der Spaltbreite gefunden, die unabhängig von der Lage des Linienpaars zur Gradationskurve (vgl. weiter unten) ist. Auf gute Reproduzierbarkeit der Spaltbreite ist daher besonders bei linienreichen Spektren Wert zu legen.

3. Der photographische Prozeß.

Die meisten der heute verwendeten Methoden der quantitativen Spektralanalyse benutzen die Konzentrationsabhängigkeit des Schwärzungsverhältnisses zweier geeigneter Linien der Grundsubstanz und der Zusatzsubstanz

$$S_G : S_Z = f(c) \quad (1)$$

Bei der noch bis vor wenigen Jahren fast ausschließlich verwendeten Methode der homologen Linienpaare wurde ein Sonderfall, die einfache Beziehung

$$S_G : S_Z = \text{const.} \approx 1 \quad (2)$$

benutzt, wobei die visuelle Beurteilung der Schwärzungsgleichheit zweier Linien mit Hilfe des Spektrenprojektors als ausreichend erachtet wurde. Mit den zunehmenden Anforderungen an die Genauigkeit der Methode sah man sich genötigt, auf Gleichung (1) zurückzugreifen, wobei die Schwärzung der beiden Linien auf photometrischem Wege bestimmt wird.

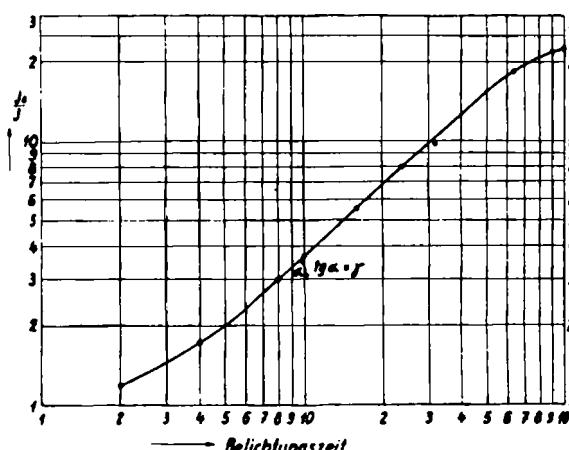


Abb. 5. Schwärzungskurve.

Als Schwärzung bezeichnet man den Logarithmus des Verhältnisses der von einer unbelichteten Plattenstelle hindurchgelassenen Lichtmenge I_0 zu der von der belichteten Plattenstelle hindurchgelassenen Lichtmenge I :

$$S = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

Da I_0 für die Linie der Grundsubstanz und für die Linie der Zusatzsubstanz den gleichen Wert hat, so eliminiert sich dieser Wert bei Bildung der Schwärzungsdifferenz zweier Linien.

$$\Delta S = S_G - S_Z = \log \frac{I_G}{I_Z} \quad (4)$$

Die Größe I ist umgekehrt proportional dem durch den Photostrom oder Thermostrom bewirkten Galvanometerausschlag (je nachdem man zur Messung der von einer Linie hindurchgelassenen Lichtmenge eine Photozelle oder ein Thermoelement verwendet).

Trägt man für verschiedene Belichtungszeiten, d. h. also für verschiedene Lichtmengen, den Quotienten $\log \frac{I_0}{I}$ als Ordinate gegen den Logarithmus der Belichtungszeit als Abscisse auf, so erhält man die Schwärzungskurve für die betreffende Wellenlänge (Abb. 5). Sie verläuft in ihrem mittleren Teil, der der normalen Belichtung entspricht, geradlinig und bildet in diesem Bereich gegen die Abscisse einen von den Platteneigenschaften und von der Entwicklung abhängigen Winkel α . Den Tangens dieses Winkels bezeichnet man als Gradation γ .

$$\tan \alpha = \gamma \quad (5)$$

Man benutzt die Gradation zur Kennzeichnung der Eigenschaften einer bestimmten photographischen Platte. Abb. 6 zeigt die Gradationskurven der beiden Plattenarten Agfa Normal und Agfa Diapositiv (normal), die bei den beschriebenen Untersuchungen vorwiegend Verwendung fanden. Die Gradationskurven wurden unter Verwendung des Platinfunkens aufgenommen. Aus Abb. 6

geht hervor, daß die Gradation γ von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und von der Platten sorte abhängig ist¹⁾.

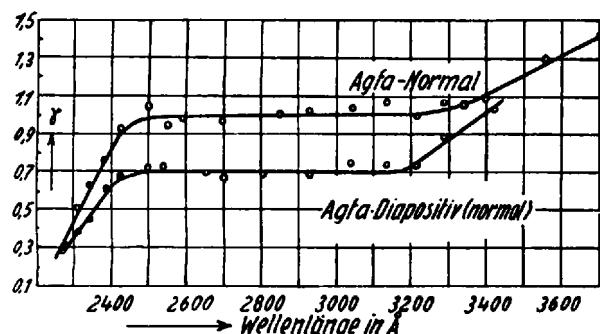


Abb. 6. Gradationskurven für Agfa-Normal- und Agfa-Diapositiv-Normal-Platten.

Für die quantitative Auswertung eines Spektrogramms ist es am günstigsten, wenn 1. die Belichtungszeit so gewählt wird, daß die Schwärzung der Linie noch im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve liegt ($S = 0,4$ bis $1,6$), andernfalls besteht nicht mehr Proportionalität zwischen Schwärzung und Konzentration, und wenn 2. die zu verwendenden Linien wenn möglich so ausgewählt werden, daß sie im horizontalen Teil der Gradationskurve, d. h. in dem Intervall zwischen 2450 und 3300 Å liegen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Gradationswerte im oberen und unteren Teil der Gradationskurve macht sich auf die Schwärzungsdifferenz ΔS in einer Weise geltend, die durch

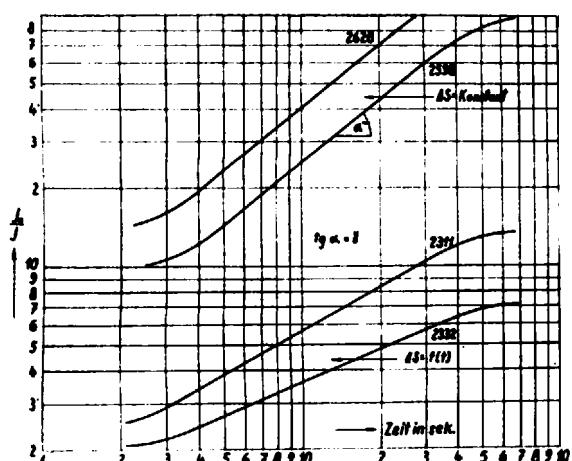


Abb. 7. Schwärzungskurven für verschiedene Wellenlängengebiete.

Abb. 7 näher erläutert werden soll. Für ein Linienspaar, dessen Wellenlängen im horizontalen Teil der Gradationskurve liegen (z. B. für das Linienspaar $Pb_{2528}-Sb_{2598 \cdot 4}$) verlaufen die beiden Schwärzungskurven in ihrem geradlinigen Teil parallel zueinander, d. h.

$$\Delta S = \text{const.}$$

Dies bedeutet, daß die Schwärzungsdifferenz unabhängig von der einfallenden Lichtmenge, in diesem Falle von der Belichtungszeit ist. Die Schwärzungskurven für das andere Linienspaar ($Pb_{2522}-Sb_{2311}$) verlaufen dagegen divergent, d. h. die Schwärzungsdifferenz ΔS ist abhängig von der Belichtungszeit

$$\Delta S = f(t),$$

wobei die Abhängigkeit um so stärker ins Gewicht fällt, je größer der Abstand der beiden miteinander zu vergleichenden Wellenlängen ist.

¹⁾ Vgl. auch G. Scheibe, C. F. Linström u. O. Schnettler, I. c., sowie O. Schließmann u. K. Zänker, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 345 [1936/37].

Die Abhängigkeit bzw. Unabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz (der Einfachheit halber wurde das Verhältnis der Galvanometerausschläge aufgetragen) von der Belichtungszeit, je nach Lage der Linienpaare zur Gradationskurve, geht auch aus Abb. 8 hervor, in der für die beiden Linienspaare $Pb_{2528}-Sb_{2598 \cdot 4}$ und $Pb_{2522}-Sb_{2311}$ das Verhältnis der Galvanometerausschläge gegen die Belichtungszeit aufgetragen ist. Die Veränderung der Belichtungszeit ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit zur Erzielung einer Schwärzungsdifferenz. Nach dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz bzw. nach der Erweiterung dieses Gesetzes durch Schwarzschild besteht die Beziehung

$$S = f(i \cdot t) \quad (6)$$

$$S = f(i \cdot t^{\alpha}) \quad (6a)$$

Die Gleichung läßt erkennen, daß die Änderung der Schwärzung entweder durch Veränderung der Belichtungszeit t bei konstant gehaltener Intensität i , oder aber durch Veränderung der Intensität i bei konstant gehaltener Belichtungszeit t vorgenommen werden kann.

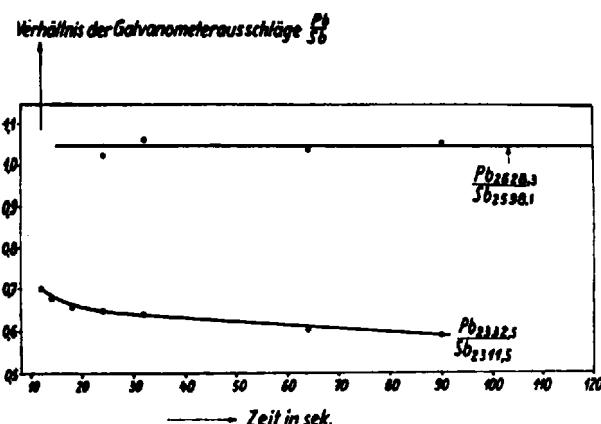


Abb. 8. Abhängigkeit der Größe des Quotienten $\frac{Pb}{Sb}$ von der eingestrahlten Lichtmenge (veränderliche Belichtungszeit) für verschiedene Linienspaare.

Die Veränderung der Intensität i kann z. B. durch Änderung der Größe der Blende bei der Zwischenabbildung geschehen. Die Blendenhöhen sind so ausgewählt, daß jede folgende Blende die von der vorhergehenden Blende hindurchgelassene Lichtmenge auf die Hälfte verringert. Man kann also durch Aufnahmen mit verschiedenen Blendenhöhen ähnliche Schwärzungskurven erhalten wie bei Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten. Die Veränderung des Verhältnisses der Galvanometerausschläge mit der Blendenhöhe geht aus Abb. 9 hervor, die eine weitgehende Ähnlichkeit mit Abb. 8 aufweist. Auch hier ist

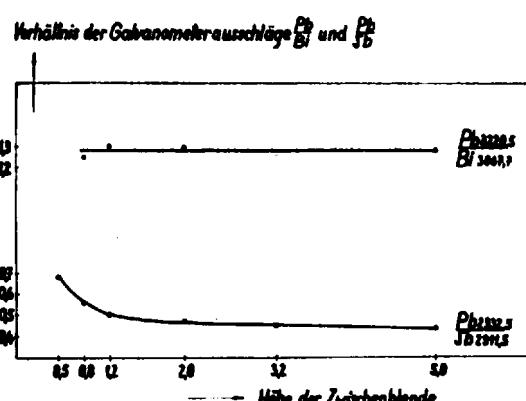


Abb. 9. Abhängigkeit des Quotienten $\frac{Pb}{Bi}$ und $\frac{Pb}{Sb}$ von der eingestrahlten Lichtmenge (veränderliche Blendenhöhe).

wieder für das im horizontalen Teil der Gradationskurve gelegene Linienpaar die Schwärzungsdifferenz konstant, während für das im ansteigenden Teil der Gradationskurve gelegene Linienpaar eine beträchtliche Abhängigkeit von der Blendenhöhe zu verzeichnen ist. In der Arbeitsvorschrift ist also eine als zweckmäßig befundene Höhe der Zwischenblende festzulegen, die bei allen Untersuchungen genau innezuhalten ist. Der Einfluß von Änderungen in der Belichtungszeit oder in der Blendenhöhe ist bei Linienpaaren, die im ansteigenden Teil der Gradationskurve liegen, um so größer, je größer der Unterschied der beiden Wellenlängen ist.

4. Die photometrische Auswertung der Spektren.

Die Beurteilung der durch die photometrische Anordnung bei der Auswertung der Spektrogramme möglichen Fehler soll zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht werden. Daher sei hier einstweilen nur auf die entsprechenden Ausführungen in der Arbeit von Kaiser¹⁰⁾ verwiesen, nach denen die photometrische Anordnung so weit entwickelt ist, daß die hierdurch bedingten Fehler wesentlich unter der durch die übrigen Fehlerquellen bedingten Grenze liegen.

5. Form und Beschaffenheit des Versuchsmaterials.

a) Die Elektrodenform.

Die Gleichmäßigkeit des Funkenüberganges wird gefördert durch eine zweckmäßig gewählte Elektrodenform. Ecken, Spitzen und scharfe Kanten sind an den Endflächen in jedem Falle zu vermeiden, da sie die Entladung beeinflussen, und weil sich an diesen Stellen der Funke mit Vorliebe festfrißt.

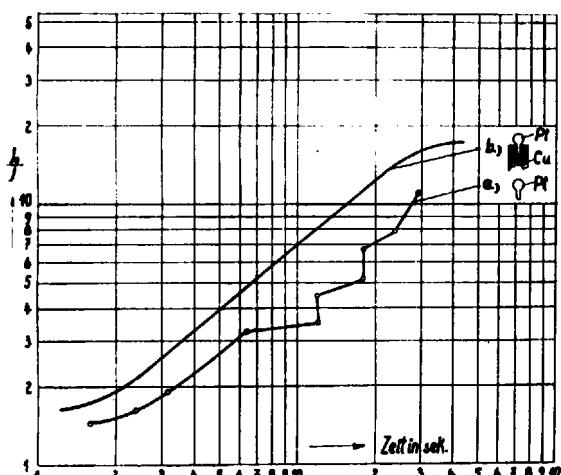


Abb. 10. Einfluß von Wärmestauungen auf das Schwärzungsvorhältnis.

Ebenso soll der Querschnitt der aus Gründen der Herstellung, Befestigung und Materialsparnis meist stäbchenförmigen Elektroden nicht zu klein, aber auch nicht zu groß sein. Im ersten Fall ist mit besonders schneller Veränderung des Elektrodenabstandes sowie bei schlechten Wärmeleitern mit Wärmestauungen zu rechnen, die zu einer unerwünschten Erhitzung des Elektrodenmaterials führen; dadurch kann die Schwärzungsdifferenz der Meßlinien erheblich beeinflußt werden. In besonderen Fällen kann z. B. durch wärmeableitende Kupferbacken, in die die Elektroden eingeklemmt werden, eine wesentliche Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Entladung erzielt werden. In Abb. 10 sind zwei Schwärzungskurven wiedergegeben,

¹⁰⁾ H. Kaiser, I. c. Vgl. a. G. Scheibe u. Schöntag, I. c.

die mit Hilfe von Pt-Elektroden einer etwas ungünstigen Form (a) und nach Verbesserung der Wärmeableitung durch Kupferbacken (b) erhalten wurden. Es ist einleuchtend, daß auch die Schwärzungsdifferenz durch derartige Unregelmäßigkeiten der Schwärzungskurve beeinflußt wird.

Ist andererseits der Elektrodenquerschnitt zu groß, so besteht die Gefahr, daß der Funke die Fläche nicht mehr gleichmäßig bestreicht. Im allg. soll die abzufunkende Elektrodenoberfläche eine Größe von 5—7 mm² haben. Bei den in der vorliegenden Arbeit benutzten Bleielektroden war an die Elektroden mit einem Querschnitt von 6 × 6 mm eine flache Kalotte als Endfläche angedreht worden, die während der eigentlichen Aufnahme eine Fläche von etwa 7 mm² hatte. Die flache Kalotte hat bei den sich während der Aufnahme stark abnutzenden Bleielektroden gegenüber der zuweilen verwendeten Dachform den Vorzug, daß sie leicht auf der Drehbank herzustellen ist und daß die Vergrößerung des Abstandes während der Aufnahme nur gering ist.

b) Die Vorfunkzeit.

Die Untersuchung des Einflusses der sog. Vorfunkzeit ist schon Gegenstand einer größeren Anzahl von Untersuchungen gewesen¹¹⁾, daher seien hier nur wenige kurze Bemerkungen gemacht.

Unter dem Einfluß der elektrischen Entladung findet sowohl eine Anregung der Metallatome als auch der Luftmoleküle statt, wobei die Wechselwirkung von aktivierten Metallatomen und aktivierten Sauerstoffmolekülen zusammen mit der Temperaturerhöhung an der Oberfläche der Elektroden zu einer mit der Abfunkzeit zunehmenden Oxydation der Elektrodenoberfläche führt. Diese Oxydation der Elektrodenoberfläche beeinflußt naturgemäß die Gleichmäßigkeit der Funkenentladung, da die Oxydoberfläche immer wieder durchschlagen werden muß. Nach einiger Zeit stellt sich jedoch ein Gleichgewichtszustand ein, der von den Entladungsbedingungen, dem Elektrodenmaterial und von der Größe der abgefunkten Fläche abhängig ist. (Vgl. Kaiser¹²⁾).

Man nimmt daher zweckmäßig diese zwangsläufige Veränderung der Elektrodenoberfläche vorweg und beginnt erst nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes mit der Exposition. Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen mit verschiedenen Bleilegierungen hat sich eine Vorfunkzeit von 6 min als zweckmäßig erwiesen.

Das Vorfunken der Elektroden vor Beginn der eigentlichen Aufnahme hat weiterhin den Vorteil, daß etwa von der mechanischen Bearbeitung den Elektroden noch anhaftende Verunreinigungen entfernt werden.

II. Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei.

Die spektralanalytische Bestimmung wurde unter Berücksichtigung vorstehender Überlegungen durchgeführt.

Die Aufnahmebedingungen waren folgende¹³⁾:

Spektrograph Q 24,
Funkenerzeuger nach Feußner,
Kapazität $\frac{1}{2}$, Selbstinduktion $\frac{1}{10}$,
Widerstand 75 Ω, Trafo 4,
Zwischenblende 5 mm, Spalt 0,07 mm
Vorfunkzeit 6 min, Belichtungszeit 3 min,
Platte: Agfa-Diapositiv (Normal) und Agfa-Normal.

¹¹⁾ Z. B. H. Kaiser, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1095 [1937]; H. Winter, Z. Metallkunde 29, 341 [1937]; E. Badum u. K. Leitich, I. c.; O. Schließmann u. K. Zänker, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 383 [1936/37]. G. Scheibe u. A. Schöntag, I. c.

¹²⁾ H. Kaiser, I. c.

¹³⁾ Für die halbquantitative Bestimmung verschiedener Legierungsbestandteile in Blei vgl. G. Balz, diese Ztschr. 51, 365 [1938].

1. Bestimmung von Arsen in Blei.

Der spektralanalytische Nachweis von Arsen in Blei ist ebenso wie der des weiter unten zu besprechenden Tellurs nicht ganz so empfindlich wie etwa der Nachweis von Wismut in Blei. Die empfindlichste Analysenlinie für Arsen ist die Linie As_{2349.8}. Als Vergleichslinie kann die Bleilinie Pb_{2332.5} Verwendung finden. Die ebenfalls verhältnismäßig empfindliche Arsenlinie As_{2288.1} wird leicht durch im Blei vorhandenes Cadmium (Cd_{2288.0}) gestört. Das genannte Linienpaar liegt im ansteigenden Teil der

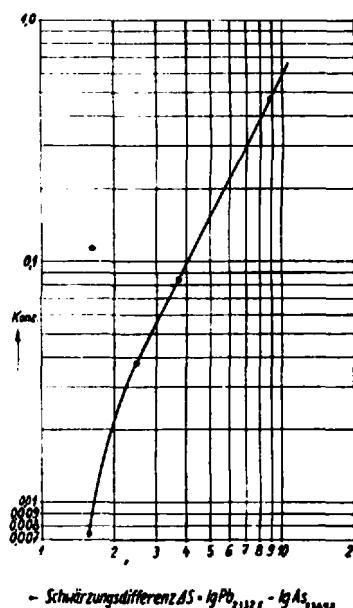


Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz im System Blei-Arsen für das Linienpaar Pb_{2332.5}-As_{2349.8}.

Gradationskurve (es wurde die Agfa-Normal-Platte verwendet). Aus den im I. Teil erörterten Gründen ist dies zwar ein Nachteil; er wiegt indessen nicht sehr schwer, da der Abstand der beiden Linien nur etwa 17 Å beträgt. Den Konzentrationsverlauf der Schwärzungsdifferenz Pb_{2332.5}-As_{2349.8} gibt Abb. 11 wieder. Ein Abbiegen der Kurve von der Geraden nach rechts unterhalb der Konzentration 0,01 % As wird auch sonst zuweilen bei der Bestimmung kleiner Mengen eines Zusatzelementes beobachtet. Es ist noch nicht völlig geklärt, ob die Ursache für dieses Abbiegen von der Geraden darin zu suchen ist, daß bei den geringen Konzentrationen, wenn sie gemeinsam mit merklich höheren Konzentrationen aufgenommen werden, die Linienschärzung so gering ist, daß sie bereits in das Gebiet der Unterbelichtung ($S < 0,4$) fällt, oder ob

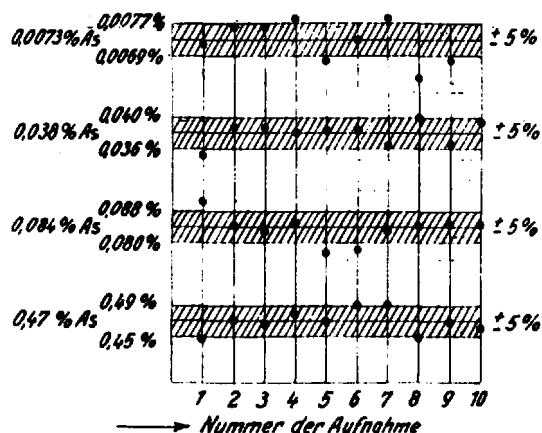


Abb. 12. Streuung der Analysenwerte bei der Bestimmung von Arsen im Blei.

noch andere Umstände, insbes. die Untergrundschärzung, hierbei eine Rolle spielen¹⁴⁾.

Die Streuung der Analysenwerte um einen aus einer größeren Anzahl von Aufnahmen berechneten Mittelwert geht aus Abb. 12 hervor. Die nach der Methode der Fehlerquadrate für die vier Konzentrationen berechneten mittleren Fehler sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Konzentration	0,0073 %	0,038 %	0,084 %	0,47 %
Mittlerer Fehler	6,8 %	3,7 %	4,7 %	3,8 %

Im Durchschnitt ergibt sich über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich ein mittlerer Fehler von 4,8 %.

2. Bestimmung von Antimon in Blei.

Für die spektralanalytische Bestimmung von Antimon in Blei sind zwei Linienpaare geeignet, nämlich das Linienpaar Pb_{2332.5}-Sb₂₃₁₁ und das Linienpaar Pb₂₆₂₈-Sb_{2598.4}. Das erste Linienpaar hat den Nachteil, daß es im

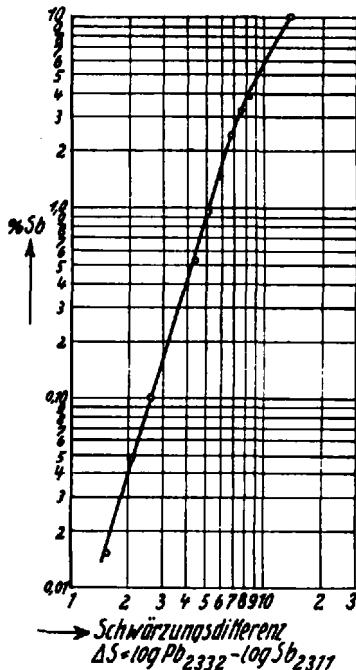


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz im System Blei-Antimon für das Linienpaar Pb₂₃₃₂-Sb₂₃₁₁.

ansteigenden Teil der Gradationskurve liegt, doch fällt dieser Nachteil ähnlich wie beim Arsen nicht allzu sehr ins Gewicht, da der Abstand der beiden Linien nur 21,5 Å beträgt. Es hat aber gegenüber dem anderen Linienpaar den Vorteil, daß das Bleispektrum an dieser Stelle fast vollkommen untergrundfrei ist, ein Umstand, der sich bei der Photometrierung sehr schwacher Linien, d. h. bei sehr kleinen Antimongehalten, als besonders nützlich erweist. Bei größeren Antimongehalten, z. B. oberhalb von 0,10 % Sb, ist auch das andere Linienpaar brauchbar, vor allem, wenn mit der Diapositivplatte gearbeitet wird, die zwar eine geringere Empfindlichkeit und flachere Gradation hat als die Normalplatte, die jedoch die Untergrundschärzung in der Nähe der Linie Sb_{2598.4} nicht so stark hervortreten läßt wie die Normalplatte.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz des Linienpaares Pb_{2332.5}-Sb₂₃₁₁ ist aus Abb. 13 für das Konzentrationsintervall von 0,015 % Sb bis 10 % Sb zu ersehen. Das Umbiegen der Kurve nach rechts bei hohen Konzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß bei hohen Konzentrationen der Zusatzsubstanze die Schwärzung der

¹⁴⁾ Vgl. A. Schöntag, I. c.

Grundsubstanzlinie nicht mehr als konstant angesehen werden kann, wie dies bei den geringen Sb-Konzentrationen (unterhalb von 3% Sb) praktisch der Fall ist. Eine durch hohe Sb-Konzentrationen hervorgerufene Zunahme der Transparenz der Bleilinie hat ein Abbiegen der Kurve in dem angeleiteten Sinne zur Folge.

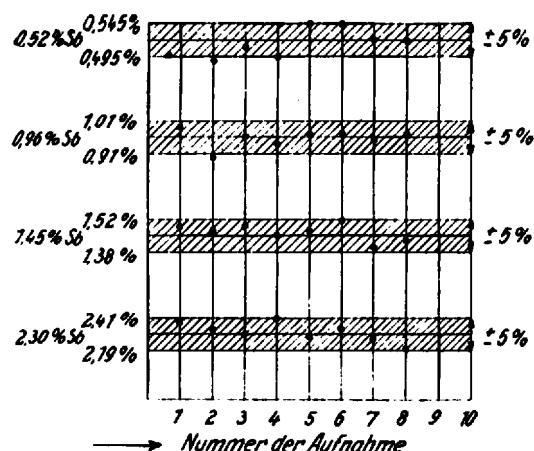


Abb. 14. Streuung der Analysenwerte bei der Bestimmung von Antimon in Blei.

Über die Streuung der Analysenwerte um einen aus acht Aufnahmen berechneten Mittelwert gibt Abb. 14 Aufschluß. Die mittleren Fehler sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Konzentration	0,52%	0,96%	1,45%	2,30%
Mittlerer Fehler	5,5%	2,8%	3,0%	3,3%

Über den hier angegebenen Konzentrationsbereich ergibt sich im Durchschnitt ein mittlerer Fehler von 3,7%. Abb. 15 zeigt einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Analyse von 16 Bleiproben, einerseits auf chemischem Wege, andererseits durch quantitative Spektralanalyse. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie nur wünschen kann. Hervorzuheben ist, daß der Materialverbrauch bei

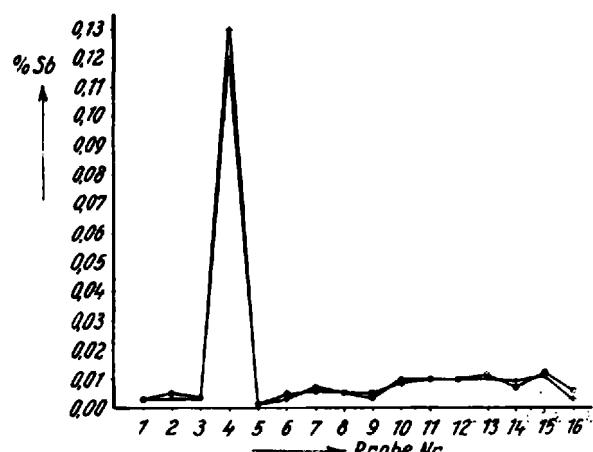


Abb. 15. Bestimmung von Antimon in 16 verschiedenen Bleiproben.
○ = Spektroskopisch + = Chemisch-analytisch.

der Spektralanalyse nur etwa 0,1 g beträgt, während für eine chemische Bestimmung 50 g und mehr erforderlich sind. Ebenso spricht auch die starke Verminderung des Zeitaufwandes für die Anwendung der Spektralanalyse.

3. Bestimmung von Wismut in Blei.

Für die Bestimmung von Wismut in Blei ist das Linienpaar Pb_{3221} — Bi_{3068} besonders geeignet. Nach Gerlach¹⁶⁾ be-

¹⁶⁾ W. Gerlach: Die chemische Emissionsspektralanalyse, 1. Teil, S. 72.

steht schon bei 0,07% Wismut in Blei Intensitätsgleichheit mit der genannten Bleilinie. Das Linienpaar liegt im günstigen horizontalen Teil der Gradationskurve. Geringe Fehler in der Belichtungszeit oder geringe Helligkeits-

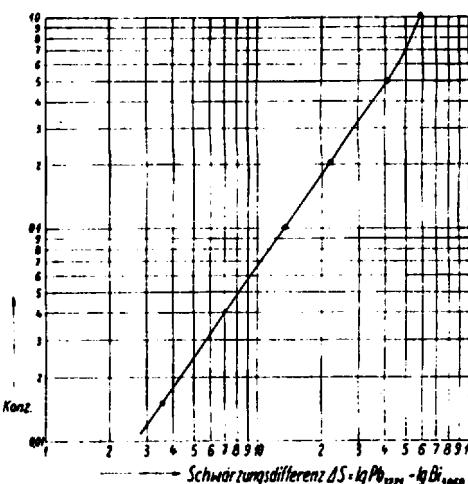


Abb. 16. Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz im System Blei—Wismut für das Linienpaar Pb_{3221} — Bi_{3068} .

schwankungen sind daher bei diesem Linienpaar ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis. Die Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenz ist aus Abb. 16 zu ersehen. Der Kurvenverlauf ist in dem Bereich von 0,016% bis 0,5% Bi völlig geradlinig. Das leichte Umbiegen der Kurve nach links bei der Konzentration 1,0% Bi ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß hier die Schwärzung der Wismutlinie unter den gewählten Belichtungsverhältnissen nicht mehr innerhalb des geradlinigen Teiles der Schwärzungskurve liegt, sondern bereits in das Gebiet beginnender Überbelichtung fällt. Es erscheint daher nicht zweckmäßig, allzu große Konzentrationsbereiche mit einer einzigen Aufnahme überdecken zu wollen. Die untere Grenze für die mit ausreichender Genauigkeit zu erfassende

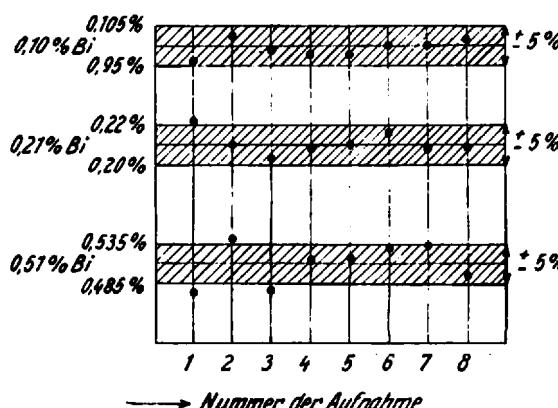


Abb. 17. Streuung der Analysenwerte bei der Bestimmung von Wismut in Blei.

Bestimmung von Wismut in Blei liegt bei etwa 0,002% Bi. Die Streuung der Analysenwerte bei der Bestimmung von Wismut in Blei geht aus Abb. 17 hervor. Die mittleren Fehler für die Konzentrationen von 0,10 bis 0,50 sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Konzentration	0,10% Bi	0,21% Bi	0,51% Bi
Mittlerer Fehler	2,2%	3,0%	4,8%

Der durchschnittliche mittlere Fehler beträgt innerhalb dieses Konzentrationsbereiches 3,3%.

4. Bestimmung von Tellur in Blei.

Geeignete Linien für die Bestimmung geringer Mengen Tellur in Blei sind die beiden Linien Te_{2383-3} und Te_{2385-5} . Leider stört etwas die Untergrundschwärzung der benachbarten Bleilinie Pb_{2388-9} . Die Tellurlinien werden für die Auswertung mit der Bleilinie Pb_{2332-5} kombiniert. Es wurden nur verhältnismäßig niedrige Konzentrationen und das Intervall von 0,026% Te bis 0,053% Te untersucht. Als Negativmaterial wurde wie beim Arsen die Agfa-Normal-Platte verwendet, da die Diapositivplatte zu lange Expositionszeiten erfordert hätte, wenn noch eine einigermaßen ausreichende Schwärzung der Linien hätte erreicht werden sollen. Ungünstig ist ferner die Lage des Linienpaares im ansteigenden Teil der Gradationskurve und der verhältnismäßig große Abstand der beiden Linien (etwa 53 Å). Die Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz von der Konzentration ist aus Abb. 18 zu ersehen. In Abb. 19 ist nicht wie in den

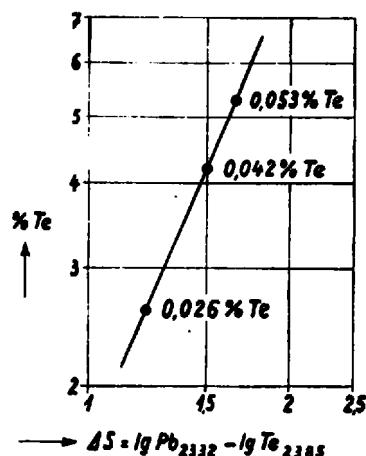


Abb. 18. Bestimmung von Tellur in Blei.

Abb. 11, 13 und 16 als Abscisse die Zahl der mit einem Elektrodenpaar durchgeführten Aufnahmen, sondern die Zahl des jeweils untersuchten Elektrodenpaars (10) eingetragen. Es sollte hier der Versuch gemacht werden, über das Ausmaß der Seigerung Aufschluß zu gewinnen, die bei einer größeren Anzahl aus einer Gußplatte geschnittener Elektroden auftritt. Wie Abb. 19 erkennen läßt, liegen in jeder Reihe 1–2 Elektroden hinsichtlich der Abweichungen vom

Mittelwert wesentlich oberhalb der Streugrenze von $\pm 5\%$. Durch wiederholte Versuche konnte der Nachweis erbracht werden, daß diese Abweichungen auf Inhomogenitäten in der Tellurverteilung zurückzuführen sind.

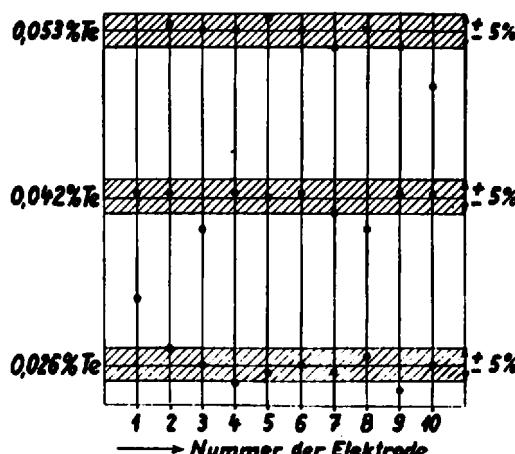


Abb. 19. Streuung der Analysenwerte von 3 × 10 Elektroden bei der Bestimmung von Tellur in Blei.

Wegen der mit den vorangehenden Untersuchungen nicht ganz vergleichbaren Verhältnisse wurde auf die Berechnung des mittleren Fehlers verzichtet. Aus den angeführten Gründen dürfte der mittlere Fehler bei der Tellurbestimmung jedoch merklich höher liegen als der mittlere Fehler bei den genannten anderen Elementen. Die untere Grenze für eine einigermaßen exakte Bestimmung von Tellur in Blei liegt bei etwa 0,01% Te.

Zusammenfassung.

1. Es werden die bei der spektralanalytischen Bestimmung kleiner Mengen von Zusatzsubstanzen in Blei auftretenden Fehlerquellen erörtert.
2. Es werden die Ergebnisse der Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei mitgeteilt und Angaben über die Fehlerstreuungen gemacht.

Für die Untersuchung kamen Standard-Elektroden des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem zur Verwendung.
[A. 89.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Vervollkommenung der hydrochemischen Analyse III*)

Die Phosphorbestimmung

Von Dr. WALDEMAR OHELE

Aus der Hydrobiologischen Anstalt der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zu Plön in Holstein

Eingeg. 25. Mai 1938

Als Bestandteil der Nucleoproteide ist der Phosphor einer der wichtigsten Stoffe der belebten Natur und verdient als solcher ganz besondere Beachtung. Entsprechend dieser seiner hervorragenden Stellung unter den lebensnotwendigen Substanzen ist es auch erklärlich, daß künstliche Phosphordüngungen in der Land- wie in der Teichwirtschaft nahezu immer durchschlagenden Erfolg bringen; jedoch ist ein großer Fragenkomplex noch offen. Insbes. sind die Kenntnisse über den Phosphorstoffwechsel der Gewässer noch unzureichend, wobei die Fragen der künstlichen Düngung von Teichen besondere Bedeutung haben.

Ihrer Erforschung gilt ein wesentlicher Teil unserer Arbeit, und wir hatten uns daher eindringlich mit der Prüfung und Verbesserung der P-Methodik zu befassen, deren Ergebnisse wir im folgenden mitteilen.

1. Zustandsformen des Phosphors im Wasser.

Der Phosphor kommt in den natürlichen Gewässern in einer ganzen Reihe von Zustandsformen vor, die, soweit sie allgemein wichtig sind, nach Möglichkeit in der chemischen Analyse zu erfassen sein müssen. Zunächst haben wir zwischen gelöstem und suspendiertem P zu unterscheiden, sodann zwischen anorganischer und organischer Festlegung. So ergibt sich folgende Übersicht:

*) I. s. diese Ztschr. 49, 206 [1936]; II. ebenda S. 778.