

IV. Internationales Spektroskopisches Kolloquium

vom 8. bis 12. September 1958 in Münster/Westf.

Das IV. internationale Spektroskopiker-Treffen fand auf Einladung der „Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie e.V.“ statt (etwa 300 Teilnehmer). Die Vorträge behandelten Fragen der Absorptions- und Emissionspektroskopie.

G. SCHEIBE, München: *Messung und Deutung der Absorptions- und Emissionsspektren mehratomiger organischer Moleküle im sichtbaren und ultravioletten Gebiet.*

Die Meßmethodik der Elektronenspektren ist in neuerer Zeit bereichert worden durch lichtelektrische Verfahren, z. B. Sekundärelektronenvervielfacher, und durch die Verwendung von tiefen Temperaturen ist der Anwendungsbereich der Emissionsspektren wesentlich erweitert worden, so daß jetzt außer den angeregten Elektronenzuständen auch eine Untersuchung der Grundzustände möglich ist. Im Spektralbereich zwischen 10000 und 1500 Å werden die Elektronenspektren in der Hauptsache durch locker gebundene p-Elektronen bedingt. Ist eine größere Anzahl von solchen p-Elektronen miteinander gekoppelt (konjugiert), wie das für aliphatische Polyene und für aromatische Verbindungen zutrifft, so läßt sich das Verhalten durch einfache quantenmechanische Modelle befriedigend wiedergeben. Beim Benzol z. B. sind drei Elektronenübergänge in dem fraglichen Gebiet zu beobachten. Beim Naphthalin oder Anthracen sind diese Übergänge noch erhalten, verschieben sich nur gegenseitig in ihrer Lage. Ähnliche Verschiebungen können durch Substitutionen im Kern hervorgerufen werden. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den betreffenden Elektronenübergängen gelingt auch in den komplizierteren Fällen. Das Verhalten von phototropen und thermochromen Verbindungen kann mit der Existenz angeregter Zustände in Zusammenhang gebracht werden.

H. KREMPFL, München: *Lichtelektrische Meßeinrichtungen für Absorptions- und Emissionsspektren.*

An Stelle der Photokassette wird ein Adapter mit zwei verschiebbaren Sekundärelektronenvervielfächern am Spektrographen befestigt. Die Photoströme laden je einen Kondensator, deren Spannungen nach dem Kompensationsprinzip durch ein Röhrenvoltmeter gemessen werden, auf. Anordnungen, mit denen man sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren bei tiefer Temperatur messen und mit denen man auch Abklingzeiten der Emissionsspektren bis 10^{-4} sec bestimmen kann, außerdem eine Anordnung zur Bestimmung der Polarisation der Absorption und der Fluoreszenz, wurden beschrieben.

M. PESTEMER, Leverkusen: *Lichtabsorption und Konstitution von Merocyaninen.*

Die Methin-homologe Reihe zeigt mit zunehmender Gliederzahl eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Diese Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gliederzahl läßt sich nach dem Elektronengasmmodell von **H. Kuhn** gut wiedergeben, wenn man die Potentialschwelle zwischen zwei Doppelbindungen mit 1,65 eV ansetzt. Einige Beispiele für den sterischen Einfluß von gesättigten aliphatischen Substituenten auf die Absorptionspektren von Merocyaninen wurden besprochen.

W. STEUBING und **R. GÜNTHER**, Hamburg: *Die Meßgenauigkeit der spektroskopischen Isotopenbestimmung am Kohlenstoff.*

Es sollte gezeigt werden, ob man spektroskopisch aus einer vorliegenden Kohlenstoff-haltigen Probe den Gehalt an ^{13}C im Verhältnis zur ^{12}C -Menge mit für die Praxis genügender Genauigkeit und Einfachheit bestimmen kann. Es wurden die Intensitäten der 1,0 Kanten ($\lambda = 4737$ Å für die $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ -Moleköl und 4744 Å für $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$) miteinander verglichen. Andere Banden waren wegen zu geringen Isotopieeffektes oder wegen Störungen nicht geeignet. Als Teste wurden vier verschiedene Sorten CO_2 ausgemessen. Der ^{13}C -Gehalt betrug 11,9, 5,8, 8,7 und 1,1 % bei natürlichem CO_2 . Die ermittelten ^{13}C -Gehalte waren etwas größer als die spektroskopisch gemessenen Massen. Die Differenz wächst etwas mit dem ^{13}C -Gehalt, jedoch betrug die wahrscheinliche Abweichung der Einzelmessung vom arithmetischen Mittel höchstens 8 % des gemessenen Gehaltes.

H. SCHÜLER, Hechingen: *Beiträge zur Energieumwandlung in der Glimmentladung bei organischen Substanzen.*

Mit einer Eigenkonstruktion einer Glimmentladungsrohre zur Beobachtung des Verhaltens organischer Moleküle bei Anregung in der positiven Säule wurden zahlreiche neue Spektren gefunden, die weder in Absorption noch in Fluoreszenz nachzuweisen sind. Die Befunde deuten darauf hin, daß eine Energieumwandlung der gequantelten Zustände stattfindet. Da eine Umwandlung in Schwingungsenergie mit einer auffallenden Verstärkung der höheren Schwingungen nicht zu erkennen ist, muß mit einer großen Häufigkeit von Dissoziationsvorgängen gerechnet werden, bei der vielatomige Bruchstücke entstehen, die die Ursache für das Auftreten der neuen Spektren sind.

Es wurde eine NH_3 -Entladung beobachtet, bei der mindestens 6 % der gesamten elektrischen Energie zur Bildung von Hydrazin verbraucht werden. Falls die in der Entladung neu entstehenden Substanzen bereits bei der Versuchstemperatur kondensieren, kann diese Kondensation als Nebelbildung nachgewiesen werden, wie z. B. in einer Toluol-Entladung die Entstehung von Dibenzyl beobachtet wurde.

E. TREIBER, Graz: *UV-Absorptionsmessungen an makromolekularen Stoffen.*

E. LÜSCHER, Lausanne: *Anwendung der Raman-Spektroskopie zur Analyse von Kohlenwasserstoffen.*

L. ROBERT, Rueil-Malmaison: *Untersuchung von Mineralölen und Fetten durch Ultrarotspektrometrie.*

Es wurde versucht, durch Anwendung der Ultrarotspektrometrie weitere Kenntnisse über Erdölkohlenwasserstoffe zu gewinnen. Zur Vereinfachung wurden einerseits die aliphatischen Fraktionen und andererseits die aromatischen Fraktionen untersucht. Da die Mineralöle alle sehr ähnliche Spektren aufweisen, ist es relativ leicht, die Anwesenheit fremder Bestandteile festzuhalten. Dem Mineralöl werden fettsaure Metallsalze beigemischt und den Handelsölen verschiedene andere Zusätze, um kennzeichnende Eigenschaften zu erzielen. In gewissen Fällen ist es möglich, direkt aus dem Spektrum des Fettes die Natur der Säure und manchmal sogar die des Kations zu bestimmen.

F. C. MENZIES, London: *Der Raman-Effekt in kristallinem Material.*

Das Raman-Spektrum von kristallinem Material ist komplexer als das derselben Substanz in flüssigem oder gelöstem Zustand, da die Symmetrie der Atomkomplexe im festen Zustand geringer ist. Dies beeinflußt die relativen Intensitäten von Frequenzen, die zu ähnlichen Schwingungen gehören, so daß sie in der festen Substanz schwächer sind. Es können außerdem Linien auftreten, die in der Flüssigkeit verboten sind. Die Linien sind bei festen Substanzen schärfer wegen der größeren Definiertheit der betroffenen Kräfte. So wäre als Raman-Spektrum einer kristallinen Substanz im Vergleich zu dem der entsprechenden Flüssigkeit ein schwächeres, schärferes und komplexeres Spektrum zu erwarten. Da man meist Pulver von unehelicher Korngröße zu untersuchen hat, entstehen viele Reflexionen der Primärstrahlen. Zur Verringerung des rotseitigen Untergrundes werden „Infilter“ (Farbfilter, Monochromatoren und Interferenzfilter in Transmission) verwendet. Die Streustrahlung wird durch ein „Outfilter“ (Farbfilter und Interferenzfilter in Reflexion) beseitigt.

A. GIORNELLI, Mailand: *Analyse von Pulvern durch Absorptionsspektroskopie.*

G. HANSEN, Oberkochen: *Eigenschaften von Spektralapparaten.*

Bei Spektralapparaten ist das Produkt aus Öffnungszahl und Auflösungsvermögen gleich der linearen Dispersion. Bei Prismenapparaten ist das Auflösungsvermögen der Größe des Einzelprismas und der Anzahl der Prismen, bei Beugungsgittern der Anzahl der Striche und der Höhe der Ordnungszahl proportional. Beim Monochromator ist die Strahlungsleistung, die den Austrittsspalt verläßt, dem Auflösungsvermögen und der reduzierten Spaltlänge proportional. Eine astigmatische Abbildung des Spaltes beeinflußt die Lichtstärke. Ein Urteil gewinnt man durch Untersuchung

des Raumwinkels, aus dem Licht auf den Austrittsspalt oder das Spektrum für die Mitte der Spektrallinie fällt. — Bei Prismenspektrographen treten häufig störende Nebenlinien auf, weil die Intensität der Nebenmaxima der Beugungsfigur schon durch sehr kleine Abweichungen von der idealen Strahlungsvereinigung beeinflußt wird. Die Lage der Spektrallinien bei Spektrographen kann von Erschütterungen und von Temperaturänderungen abhängen. Wichtig ist die Beleuchtung des Spaltes. Die Ausnutzung der Lichtstärke der Apparate erfordert die Verwendung eines Raumwinkels für die Beleuchtung, der mindestens gleich dem Raumwinkel im Innern des Kollimators ist. Zur Vermeidung von Streulicht sollte man aber auch keinen übermäßig großen Raumwinkel verwenden. Wenn man lange Spektrallinien gleichmäßig ausleuchten will, bildet man die unregelmäßig geformte Lichtquelle mit einer Linse vor dem Spalt in die Öffnung der Kamera ab. Bei Abbildung von Volumenstrahlern (Raman-Effekt) und bei Absorptionsmessungen muß die Küvette im Inneren des Kollimators abgebildet werden.

D. S. LEES, Stockton-on-Tees: *Ein Infrarotspektrometer für die Routine-Analyse von Flüssigkeiten.*

Es wurde ein neues sehr einfach und sicher arbeitendes Infrarotspektrometer beschrieben, mit dem auch angelernte Hilfskräfte umgehen können. Auflösung und Stabilität sind sehr gut. Als Anwendungsbeispiel wurde die Analyse von Xylo-Gemischen beschrieben. Die o-, m- und p-Anteile wurden bestimmt, außerdem noch Äthylbenzol mit Hilfe der Bande bei 18μ . Das Schreiben des Gesamt-Spektralbereiches erfordert 6 min, das Messen und Berechnen ebenfalls 6 min. Der mittlere Fehler beträgt 1 % der gegenwärtigen Menge.

J. L. HALES, Middlesex: *Neue Entwicklungen in der Absorptions-Spektroskopie.*

Gebrauch des Merton-N. P. L.-Gitters

In der Infrarotspektroskopie haben sich bisher die hohen Kosten und die geringe Dispersion des Prismenmaterials immer unangenehm bemerkbar gemacht. Das „Merton-N. P. L.-Gitter“ dürfte eine wesentliche Verbilligung für die Infrarotspektroskopie bedeuten. Mit Hilfe des neuen Verfahrens können zylindrische Echelet-Gitter, die frei von periodischen Fehlern sind, hergestellt werden. Aus den auf einer Präzisionsdrehbank hergestellten zylindrischen Gittern werden ebene Kopien angefertigt. Man erhält so großflächige, sehr genaue Gitter. In Kürze dürften derartige Gitter im Handel zu erhalten sein.

W. D. HAGENAH, Kiel: *Ein Spektralphotometer großer Dispersion mit einigen Verbesserungen.*

Bei Spektralphotometern sind in der Fokalebene des Spektralapparates statt der photographischen Platte ein oder mehrere Spalte mit dahinterliegenden photoelektrischen Zellen, Thermoelementen oder Bolometern angebracht. Somit entfallen die Fehler, die durch die photographische Platte verursacht werden können. Es wurde ein Spektralphotometer für die Wellenlängen von 2000 bis 10000 Å gebaut, das in den Grundzügen mit dem von G. H. Dieke¹⁾ beschriebenen übereinstimmt. Für die spektrale Zerlegung des Lichtes diente ein Konkavgitter, das den Vorteil hat, daß die Dispersion praktisch konstant ist und daß an mehreren Stellen des angegebenen Spektralbereiches gleichzeitig gemessen werden kann.

M. NORDMEYER, Dortmund: *Ein lichtelektrisches Spektralphotometer des Staatl. Materialprüfungsamtes, Dortmund.*

Beschreibung eines im MPA gebauten Gerätes, welches mit relativ geringen zusätzlichen Mitteln eine schnelle, einwandfreie Messung der Extinktion von Lösungen oder der Färbungszahlen von Farbgläsern gestattet. Benötigt wurden zwei Einfach-Monochromatoren, ein Sekundärelektronenvervielfacher und Spiegeloptik.

H. MOSER, München: *Über das apparative Linienprofil bei Prismenspektralapparaten.*

Unter „apparativem Linienprofil“ verstehen wir die von einer monochromatischen Lichtquelle erzeugte Intensitätsverteilung in der Bildebene bzw. Photoplatte eines Spektrographen. Eine genaue Kenntnis desselben ist Voraussetzung für die Beurteilung des Auflösungsvermögens eines Spektroapparates, für Messungen der natürlichen Linienbreite und die Anwendung des von Gerlach und Rollwagen vorgeschlagenen Linienbreiten-Verfahrens. Die profilbestimmenden Größen sind bei der photographischen Registrierung die Beugung an den begrenzenden Öffnungen, die Streuung an den optischen Grenzflächen und die verschiedenen photographischen Effekte, sowie die Absorption im Prismenglas.

¹⁾ G. H. Dieke, J. opt. Soc. America 35, 471 [1945].

J. ROBIN, Bellevue: *Die Beeinflussung von Spektrallinien durch Druck.*

Durch einen Druck von mehr als einigen cm Hg kann eine Verbreiterung der Spektrallinien verursacht werden. Dieser Effekt, hervorgerufen durch Störungen des Energie-Niveaus des optisch aktiven Partikels, ist mit einer Verschiebung des Liniemaximums verbunden. Gemessen wurde bei hohen Drucken (mehr als 1000 atü) an der Resonanz-Linie 2537 Å des Quecksilbers und der Resonanzlinien und dem ersten Doublet der Hauptserien von einigen Alkalimetallen (Na, K, Rb), die durch verschiedene Fremdgase (N₂, Ar, H₂, He) gestört wurden. Im Falle der Verschiebung zu größeren Wellenlängen zeigen die Kurven als Funktion vom Gasdruck nach einer anfänglichen linearen eine rascher ansteigende Verschiebung; aber bei höheren Drucken schreitet diese nicht in quadratischer Funktion von der Gasdichte fort, wie es die statistische Theorie fordert, sondern wesentlich langsamer. Für die Linie 7890 Å des Rb, welches durch Ar oder N₂ gestört wird, beobachtet man sogar eine Verschiebung des Liniemaximums zu kürzeren Wellenlängen, nach einer anfänglichen Verschiebung zu größeren Wellenlängen. Die Linienverbreiterung der D-Linie des Na ergab sich als nicht proportional mit der Linienverschiebung. Außerdem erschienen in den untersuchten Spektren neue Absorptionsbanden. Verschiedene begründende Theorien wurden entwickelt.

J. van CALKER, Münster: *Über den zeitlichen Aufbau gesteuerter Funkenentladungen.*

Der zeitliche Aufbau elektrischer Funken wird wesentlich durch die geometrischen, elektrischen und thermischen Parameter der Entladung und durch ihre Strahleneigenschaften bedingt. Intensitätskurven bestimmter Linien liefern während der eigentlichen elektrischen Entladung Hinweise für die zeitliche Ausbildung des Metalldampfes. Nach beendetem elektrischem Stromdurchgang läßt sich der Metalldampf noch einige Zeit (bis zu $1/100$ sec) im Raum zwischen den Elektroden nachweisen. Dieser wird mit dem kontinuierlichen Licht einer Xenon-Höchstdrucklampe XBO 301 durchstrahlt. Im Spektrum erkennt man dann die Resonanzlinien des Metalldampfes in Absorption. Da die Grundlinien des Elektrodenmaterials in zeitlicher Auflösung zunächst in Emission und mit „älter“ werdendem Funken in Absorption auftreten, liefert dies eine Möglichkeit zur Bestimmung der Farbtemperatur; sie beträgt 7800 °K. Durch einen besonderen Synchronverschluß kann die räumliche und zeitliche Ausbildung des Nachleuchtens untersucht werden. Bei dem sehr lichtschwachen Nachleuchten handelt es sich um eine gelbrote Bandenemission.

W. SIEBERT, Ludwigshafen: *Nicht-dispersive Ultrarotspektroskopie.*

Bei der nicht-dispersiven Spektroskopie werden — ohne monochromatische Zerlegung — gleichzeitig integral alle für die betreffende Molekül charakteristischen Wellenlängen, aber auch nur diese, innerhalb des durch den verwendeten Strahler gegebenen Wellenlängenbereiches, auf ihren Intensitätsverlust nach Durchgang durch das absorbierende Medium untersucht. Als typische Ausführungsbeispiele wurden erläutert: Der Ultrarotsorptionsbeschreiber der BASF (URAS)²⁾, für die nichtselektiven Empfänger der „Gas Analyzer“ von Baird und der „TRI-NON-Analyzer“ von Perkin-Elmer, eine Kombination beider Verfahren. Das Anwendungsgebiet der nicht-dispersiven UR-Spektroskopie liegt im wesentlichen auf dem Gebiet der quantitativen Analyse: Überall da, wo bei konstanter Wellenlänge der zeitliche Ablauf der Veränderung der betreffenden Bandenintensität von Interesse ist, oder wo es sich um die Messung sehr kleiner Konzentrationen handelt. Anwendungsbeispiele liegen auf dem Gebiet der Reaktions- und Produktionskontrolle und der Sicherheitsüberwachung in Industrie und Technik für die registrierende und überwachende CH₄- und CO-Bestimmung.

R. SCHMIDT, Arnhem: *Die Bedeutung von neueren statistischen Methoden für die Spektralanalyse.*

H.-J. EICHHOFF, Mainz: *Untersuchungen zu den halbquantitativen Verfahren von C. E. Harvey.*

Es wurde geprüft, in welchem Umfang sich die mit einer speziellen spektrographischen Ausrüstung gewonnenen Werte der Harveyschen Tabellen auf andere Versuchsanordnungen übertragen lassen. Zu diesem Zweck wurde experimentell der Korrekturfaktor (l') bestimmt, welcher die Empfindlichkeitsfaktoren (k) der Harveyschen Tabellen und die nach der Auswertereformel

$$C = 2 k \frac{l_L + l_U - 1}{l_U}$$

²⁾ Vgl. Chem.-Ing.-Technik 19, 2 [1947].

(C = Konzentration in %; k = Empfindlichkeitsfaktor; $I_L + U$ bzw. I_U = Intensität von Linie + Untergrund bzw. Untergrund) mit der veränderten Versuchsanordnung ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren (k^*) in der Form $K \times F = k^*$ verbindet. Es wurden 3 Standardmischungen aus Chloriden und Oxyden von Cu, Cr, Fe, Al, Mg, Ni, Zn, Co, Mo und Sn hergestellt und mit Spektralkohlepulver bzw. Li_2CO_3 so verdünnt, daß sich jeweils verschiedene Konzentrationsbereiche von 1 bis 0,005 % ergaben. Für 47 Spektrallinien im Bereich von 2400 bis 3500 Å wurden die F -Werte als Mittelwerte aus 3 bis 5 Einzelmessungen bestimmt; die größte Abweichung vom Mittelwert lag im Durchschnitt unter $\pm 20\%$ und überstieg nur selten $\pm 30\%$. Das vereinfachte Photometrierverfahren von Addink erwies sich als sehr gut geeignet für halbquantitative Methoden (Genauigkeit $\pm 5\%$).

Addink warnte in der Diskussion vor Verwendung der Harveyschen Werte bei Untersuchung hochschmelzender Substanzen.

O. MASI, Mailand: Über einige Anomalien in der spektralen Emission von monokristallinen Oberflächen, die auf kristallographischem Wege gekennzeichnet sind.

Um eventuelle systematische Unterschiede im spektrochemischen Verhalten von zwei Reihen von Kupfer-Legierungen mit Gehalten von 0,91 % bis 5,99 % Aluminium festzustellen, wurden große Einkristalle untersucht, wobei bei einer Serie die angefundene Oberfläche der Ebene (100), bei der anderen die der Ebene (111) korrespondierte. Es wurden die Intensitäten von 2 Kupfer-Linien und 2 Aluminium-Linien gemessen. Nach Aufnahme dreier aufeinanderfolgender Spektren wurden die Oberflächen wieder poliert und mit Röntgenstrahlen auf ihre Lage und evtl. strukturelle Veränderungen kontrolliert. Die Eichkurven zeigten: 1.) daß die mittleren Fehler für die Proben (111) merklich höher sind (bei (100): 0,006 bis 0,16 %; bei (111): 0,23 bis 0,68 %); 2.) daß die Neigung der Eichkurve steiler verläuft bei den Proben (100). Effekte dieser Art können zuweilen für die Nichtreproduzierbarkeit der Spektralanalyse fester Legierungen verantwortlich sein.

A. KEIL, Pforzheim: Nachweis von Oxydationsvorgängen in der Funkenstrecke.

Chemische Reaktionen mit dem Luftsauerstoff an Elektrodenoberflächen sind bisher nur selten näher beachtet worden. F. Twyman weist darauf hin, daß die Materialüberführung in die Bogensäule an einer Kupfer-Kathode über die Bildung von Kupfer(I)-oxyd verläuft, das zunächst eine flüssige Phase auf der Elektrodenoberfläche bildet. F. E. Haworth hat für die Glimmentladung zwischen Silber-Elektroden die Bildung von Silberoxyden und -nitriden quantitativ nachgewiesen. Das „chemische Verhalten“ eines Bogens ist als Funktion seiner Temperatur anzusehen. Liegt die Bogenansatztemperatur über der Dissoziationsgrenze bzw. dem Sublimationspunkt der gebildeten Oxyde, so bleibt die Oxydbildung auf peripheren Zonen der Bogenbahn beschränkt; die Elektrodenoberfläche wird durch die Entladung „gereinigt“. Liegt die Dissoziationsgrenze der gebildeten Oxyde über der Bogenansatztemperatur, so verschlackt die gesamte Elektrodenoberfläche. Bei Silber konnte die Bildung oxydischer Mischphasen in der Randzone des Funken wahrscheinlich gemacht werden. Am Beispiel des Silbers wurde weiterhin gezeigt, daß Reaktionen mit dem Luftsauerstoff gleichfalls für die bevorzugte Überführung von Legierungskomponenten in den Entladungsraum verantwortlich gemacht werden können.

G. F. POHL, Graz: Zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstmetallen.

Bei der spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstmetallen ist es meist notwendig, die Verunreinigungen vom Hauptbestandteil zu isolieren. Hierdurch werden Störungen durch Koinzidenzen ausgeschaltet und die Empfindlichkeit um Zehnerpotenzen gesteigert. Da die Spektralanalyse die Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander gestattet, wird man mit einer Anreicherungsmethode arbeiten, die mehrere Elemente in einem Arbeitsgang erfaßt, z. B.: Fällung der Spuren nach Zusatz von Spurenfängern; Extraktion des Hauptbestandteiles oder Extraktion der Spuren; Verflüchtigung des Hauptbestandteiles. Die erforderlichen Probemengen können auf ein Zehntel bis Hundertstel vermindert werden, wenn man zur Isolierung hochempfindliche Reagenzien verwendet, zuweilen zwei der Anreicherungsmethoden kombiniert, die Spurenkonzentrate im Mikromafstab weiterbehandelt und dann der spektralanalytischen Bestimmung zuführt. Auf diese Weise sind Verunreinigungen in Reinstmetallen (z. B. Eisen, Aluminium) bis zu 0,00001 % quantitativ bestimmbar.

F. J. BRÜNING, Dortmund: Über die Verwendung von Preßelektroden auf Metallpulver-Basis zur quantitativen Analyse von elektrisch nichtleitenden Pulvern und von Lösungen.

Aus Kupfer- und Silberpulver werden Elektroden von 5 mm Durchm. und 3 mm Höhe hergestellt, dabei wird das Mischungsverhältnis Probe zu Metall nach oben dadurch begrenzt, daß einerseits eine bestimmte Elektrodenfestigkeit erhalten bleiben muß und andererseits eine bestimmte, von der Entladung abhängige Wärmemenge in den Elektroden abgeleitet werden muß. Für den Abbrand der Elektroden sind außerdem Verschlackungseffekte an ihren Oberflächen maßgebend. Für die Bestimmung der meisten Elemente ergaben sich für die Streuung Werte um $\pm 3\%$. Für Lösungselektroden wird eine geeignete organische Substanz, z. B. Anthracen, mit Metallpulver gemischt. Eine Schicht davon wird einem Kern aus reinem Metallpulver aufgepreßt. Aus der Schicht wird die organische Substanz verdampft und so ein Metallschwamm (90 % Poren) auf einem dichten Metallkern erzeugt. Die Elektroden können mit dem kondensierten Funken, dem fremdgezündeten Wechselstrombogen oder dem Gleichstrombogen abgebrannt werden. In der Gegenwart einiger Milligramm Ballastsalze können absolute Mengen spektral mittelempfindlicher Elemente von weniger als 10^{-7} g bestimmt werden.

G. HARTLEIF, Dortmund: Spektrochemische Schnellbestimmung an Tonen und Schamotten.

Es wurde über ein einfaches Verfahren zur laufenden Kontrolle technischer Tone und Schamotte berichtet, bei dem die Probe vor der Analyse nicht aufgeschlossen wird, um Arbeitszeit zu sparen. Bei den nicht aufgeschlossenen Tonen verläuft die Eichkurve geradlinig für Gehalte von 10 bis 40 % Al_2O_3 (Analysenfehler $\pm 2,5\%$), über 40 % knickt die Kurve ab und ergibt stärkere Streuungen. Bei aufgeschlossenen Tonen tritt dieser Effekt nicht auf, auch nicht bei Schamotten. Am Beispiel des Neuroder Schiefertones (rd. 45 % Al_2O_3) wurde die Möglichkeit diskutiert, die bei hochprozentigen, nicht aufgeschlossenen Tonen gefundenen stärkeren Streuungen zu kleineren Werten hin durch das Auftreten von Korund bzw. Diaspor und Boehmit neben restlichem freiem Quarz und den normalerweise in Tonen vorhandenen Mineralien der Kaolingruppe zu erklären.

N. W. M. ADDINK, Eindhoven: Betrachtungen über Reaktionen im Kohlebogen.

Im Kohlebogen beobachtet man Reaktionen des zu untersuchenden Materials selbst sowie Reaktionen desselben mit dem Kohlenstoff. Außerdem treten Reaktionen mit den Beimengungen auf, die aus verschiedenen Gründen zugefügt werden. Z. B. verwendet der Vortr. Kohlenstoff zur Konstanthaltung der BogenTemperatur, Nickel zur Förderung der Verdampfung des Probe materials (z. B. bei W), SiO_2 zur Verzögerung der Verdampfung (bei Zn, Sb), $BaCO_3$ zur Erhöhung der Leitfähigkeit und der Emission (z. B. bei ZrO_2) und H_3BO_3 zur Herabsetzung der Oberflächenspannung (z. B. bei Al_2O_3). Alle diese Substanzen beeinflussen die BogenTemperatur nicht merklich. Vortr. arbeitet zu meist mit der „totalen Verdampfungsmethode“. Hiermit wurde z. B. der Ni-Gehalt in verschiedenen Glassorten bestimmt. Es ergab sich, daß die Intensität der Linie Na 3302 bei Bleihaltigem Glas erheblich größer ist als bei dem entsprechenden Bleifreien Glas. Durch Beimengung von Li_2CO_3 wird dieser Effekt aufgehoben. Die Anregung des Na findet in den kühleren Außenzonen der Bogenentladung statt. Eine Erniedrigung der BogenTemperatur (z. B. durch Beimengen von Li_2CO_3) vergrößert die Außenzone und verstärkt dadurch die Anregung des Na. Es konnte gezeigt werden, daß die Nachweisbarkeitsgrenze von Elementen mit kleiner Anregungsspannung durch Temperaturverminderung erniedrigt werden kann.

A. HANS, Lüttich: Resultate mit Hilfe von Geräten zur direkten Intensitätsmessung.

Das „Quantometer“ des Laboratoriums für Spektrochemie des Thomas-Stahlwerkes der „S. A. d’Ougrée-Marlhaye“ wurde Ende des vergangenen Jahres in Betrieb genommen. Mit ihm werden stündlich P, Mn und Si im Gußeisen und bei jedem einzelnen Stahlguß P, Mn, Si und Cu bestimmt, dazu kommen bei 6 Güßen pro Tag noch die Bestimmungen von Cr, Ni, V, Mo und Sn. Die Einrichtung ist Tag und Nacht in Betrieb und führt mit guter Genauigkeit 36000 Einzelbestimmungen im Monat durch, was eine monatliche Einsparung gegenüber der chemischen Analyse von 300000 belg. Frs. bedeutet. Das Laboratorium von „La Vieille-Montagne-Usine d’Angleur“ bestimmt Al, Cu, Mg, Fe, Pb, Cd in Zink-Legierungen vom Typ „Zincual“ und Fe, Cu, Pb, Cd in elektrisch und thermisch gewonnenem Zink. Der Fehler der Analysenresultate liegt bei etwa 2 %.

A. HANS, Lüttich: *Analyse des Sauerstoffs in Stählen mit Hilfe einer Hohlkathode.*

Eine Hohlkathode aus Graphit nach **B. Rosen** dient als Schmelzegel, in dem die zu untersuchenden Proben in Argon-Atmosphäre zum Schmelzen gebracht werden. Der freiwerdende Sauerstoff reagiert mit dem Graphit und bildet Kohlenoxyd. Die Messung der Intensität der CO-Banden in bezug auf die Intensität der Argon-Linien erlaubt es, die aus dem Stahl freiwerdende Sauerstoff-Menge mit einer Genauigkeit von etwa 10 % bei Gehalten an O₂ zwischen 0,001 bis 0,030 % zu bestimmen.

D. MACQ, Brüssel: *Über einen Spektrographen mit Konkavgitter und einen neuen Funkenerzeuger.*

Unter der Bezeichnung „Macq-Electronique“ baut die Gesellschaft „Radio Synthèse“ in Brüssel einen Gitterspektrographen nach einem völlig neuen Prinzip. Von Prof. **Swings**, Universität Lüttich, wurde ein Gitter berechnet, das eine spezielle Strahlenverteilung ergibt. Man kann gleichzeitig photographische Aufnahmen und direkte photometrische Intensitätsmessungen ausführen. Alle Teile des Spektrographen sind sorgfältig im Hinblick auf eine möglichst einfache Bedienung entwickelt worden. Außerdem wurde eine neue Energiequelle für Bogen- und Funkenentladungen beschrieben, die von derselben Firma gebaut wird. Der Grundgedanke hierfür war: Unabhängigkeit von der Netzfrequence; keine Begrenzung auf nur eine mittlere und eine hohe Sekundärspannung. Es soll vielmehr ein großes Spannungsbereich zur Verfügung stehen, innerhalb dessen die jeweils am besten geeignete Betriebsspannung frei gewählt werden kann.

K. M. BILLS, Birmingham: *Ein in weitem Spektralbereich arbeitender Vakuum-Gitterspektrograph für metallurgische Analysen.*

Versuche, routinemäßige Methoden zur Bestimmung einiger nichtmetallischer Elemente zu entwickeln, führten zur Konstruktion eines in weitem Spektralbereich arbeitenden 2-Meter-Konkav-Gitter-Vakuumspektrographen. Es wird eine „Paschen-Runge-Montierung“ verwendet mit 2 festen Spalten bei 36,9° und 17,1°. Dadurch wird ein Spektralbereich von 1200 bis 6500 Å in der ersten Ordnung eines Siegbahnschen Gitters erzielt (Dispersion 4,23 Å/mm). Die Fähigkeiten des neuen Instrumentes wurden illustriert durch die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Eisenlegierungen unter Benutzung der letzten Linien bei 1807,3 und 1774,9 Å. Die Genauigkeit ist besser als 10 % der gegenwärtigen Menge von 0,2 %. Die Nachweisgrenzen wurden auf 0,002 % S und 0,05 % P geschätzt.

J. ORSAG, Chambéry: *Einige Fortschritte in der spektrochemischen Analyse von Al-Legierungen durch direkte Ablesung.*

Die Spektralanalyse von Legierungen vom Typ „Alpax“ mit 13 % Si und übereutektischer Legierungen mit bis zu 22 % Si bereitete große Schwierigkeiten, da Si mit Al ein Eutektikum bei 11,7 % Si bildet. Der Überschuss an Si scheidet sich in charakteristischen Kristallen aus. Durch Zugabe von Na wird die Struktur erheblich verfeinert. Das muß auch mit den zu analysierenden Proben geschehen, da sonst zu große Streuungen auftreten, je nachdem, wo der Funken ansetzt. Zur Verfeinung des Gußgefüges wird das geschmolzene Metall mit 2 % „Dispersal“ (70 % NaF₂ + 30 % NaCl) zwischen 750 °C und 780 °C veredelt. Die hieraus gefertigten Scheiben-Elektroden werden gegen Graphit-Elektroden abgefeuert. Es wird ein direkt anzeigendes Gerät der „Radio Cinéma“ verwendet. Der mittlere Fehler, berechnet aus 60 Analysen, beträgt ± 1,4 % für die Einzelbestimmung, bezogen auf 13 % Si also ± 0,18 %.

L. de AZCONA, Madrid: *Bestimmung des Alters des Glimmers mittels spektrochemischer Methoden.*

Das Alter des Glimmers kann aus dem Konzentrationsverhältnis an Rb und Sr bestimmt werden. Die Methode wird bei einigen „Lepidolithen“ und bei vielen „Biotiten“ angewandt, wobei man hofft, das Absolut-Alter des „Galaisch-Portugiesischen Massivs“ der Iberischen Halbinsel bestimmen zu können.

I. A. SMIT, Utrecht: *Einige Erfahrungen mit der spektrochemischen Kupfer-Bestimmung auf lichtelektrischem Wege.*

Zur Kupfer-Bestimmung in nichtleitenden Proben wurde die vorbehandelte Probe in die Hohlkathode eines Kohlebogens gebracht. Die emittierte Strahlung wurde lichtelektrisch mit einem „Spektralanalysator“ gemessen. Orientierende Messungen über Kathodenbeschichtungseffekt (Intensität der Strahlung als Funktion des Ortes in der Entladung), selektive Verdampfung (Intensität als Funktion der Zeit) und optimale Form der Elektroden, ergaben folgende unerwartete Effekte: Die Neigung der Eichkurve ist mit 35° geringer als theoretisch zu erwarten war. Der Verlauf der

selektiven Verdampfung ist abhängig von dem jeweiligen Gehalt an Kupfer. Die Anodenform ist wichtig, obwohl die untere Elektrode (Kathode) die Probe enthält. Für analytische Zwecke ergeben die Versuche, daß die Analyse von nichtleitenden Proben auf Schwierigkeiten stößt, wenn man eine größere Genauigkeit als 10 % rel. Fehler anstrebt.

VITTO RIO GAZZI, Bologna: *Quantitative spektralanalytische Methode der Zusätze.*

Zur Lösung, welche das gesuchte Element A zusammen mit erheblichen Mengen anderer Elemente enthält, wird eine geeignete Menge des Vergleichselementes B hinzugefügt und dann bekannte und wachsende Mengen des Elements A selbst. Man nimmt nun die Spektren von 5 bis 6 so zubereiteten Lösungen auf und trägt deren Schwärzungsdifferenzen in Diagramme gegen den Logarithmus von A/B auf (worin die Gewichte von A die Zusatzmengen allein bedeuten). Man erhält so eine zu kleinen Werten von A/B hin gekrümmte Linie. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, daß der wirkliche Wert dieses Quotienten $\frac{A + x}{B}$ ist, weil die Substanz schon vorher A, dessen Wert bestimmt werden sollte, enthielt. Wenn man alle Werte von A empirisch um gleiche wachsende Werte erhöht, erhält man eine Gerade, wenn der Zusatz der Menge x dem Anfangsgehalt von A gleich wird.

A. H. GILLIESON, Abingdon/Berks: *Direkte spektrographische Überwachung der Luft mit besonderem Bezug auf Beryllium-Staub.*

Die laufende Einatmung von Be-haltigem Staub kann zur Berylliosis führen (Handy 1946). Die sehr niedrige Toleranz von $2 \cdot 10^{-6}$ g Beryllium pro m³ stellt ein akutes analytisches Problem dar. Es wurde deshalb ein bewegliches, direkt anzeigendes spektrographisches Überwachungsgerät für Beryllium in Luft entwickelt und zur Gefahrenkontrolle in einem Laboratorium und in zwei Beryllium herstellenden Fabriken verwendet. Die Anzeige ist nur halbquantitativ, da das Ansprechen von der Größe der Partikel beeinflußt wird. Bei den Vergleichen der Eichung mit Filterproben und unter den wirklichen Bedingungen in der Fabrik sind die Zahlenwerte, die das Überwachungsgerät liefert, innerhalb eines Faktors 2 bei den sehr niedrigen Gehalten im Toleranzbereich. Das Instrument spricht auf Beryllium in Form des Oxyds (als Schornsteindampf oder Staub), des Fluorids, des Ammonium-Doppelfluorids und des Berylliumoxydes an. Das Instrument ist auch kurz auf seine Anwendbarkeit auf Silicium geprüft worden. Es könnte theoretisch auch angewendet werden für Pb, Zr, V, Cr, Cd, Ti, Ge, Sn, Mn.

K. DIXON, Sheffield: *Die Analyse von Nickel unter Verwendung von festen Proben und Lösungen.*

Die besondere Auswahl von Nickel zum Walzen und zum Anodenplattieren schließt die Kontrolle auf die Spurenelemente Blei und Zink ein. Diese dürfen einen Gehalt von 0,10 % bzw. 0,01 % und im Falle des Kupfernickels 0,005 % nicht überschreiten. Da die chemischen Methoden unsicher waren, wurden zwei Methoden der Lösungsanalyse herangezogen. Die erste war die „Feldmannsche“ Sicker-Methode. Die zweite verwendete eine niedrige ausgehöhlte Graphit-Elektrode, in die man die Lösung einsickern läßt. Dieser Typ wurde von Nielsch bei ähnlichen Problemen verwendet. Beim Gebrauch beider Methoden war es möglich, 0,01 % Mn, Fe und Co; 0,005 % Cu, Pb und Zn und 0,001 % Mg nachzuweisen. Die Genauigkeit war für die Sicker-Methode größer als für die andere. Beim Vergleich mit der Technik fester Proben unter Verwendung eines schnell abgeschreckten Nickelstäbchens mit 6 mm Durchm. als untere Elektrode mit ebener Oberfläche ergaben sich mit der Sicker-Methode vergleichbare Resultate.

A. FINK, Linz: *Die flammenphotometrische Bestimmung hoher Calcium-Gehalte.*

Die flammenphotometrische Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle stellt eine Methode dar, die mit geeigneten Lichtfiltern (Metallinterferenzfilter) oder mit einem Monochromator äußerst spezifisch ist. Für Analysen von Ca-Mineralien, wie Gips, Anhydrit, Röphosphat, Kalkstein, Calciumsilicat usw. eignet sich die flammenphotometrische Bestimmung durchaus. Der CaO-Gehalt läßt sich in 30 min zur Betriebsüberwachung von Phosphatdüngern oder Rohmehlen für die Zement-Industrie mit einer Genauigkeit von 0,3 % CaO abs. bestimmen, wobei höchstens eine Filtration von kleinen Mengen unlöslicher Silicate nach einer Kochzeit von 15 min mit HCl und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen die Vorbereitung zur Messung ausmachen.

W. K. [VB 529]