

Gegen diesen Gedankengang ist nichts einzuwenden, wenn geklärt ist, unter welchen Bedingungen man überhaupt wissen kann, ob ein Satz sinnlos ist. In Strenge ist dazu notwendig, daß der Satz einem geschlossenen System mathematischer Sätze angehört, in dem man eindeutig entscheiden kann, welche Aussagen überhaupt gebildet und welche bewiesen werden können. Es ist bemerkenswert, daß dies nicht nur in der reinen Mathematik, sondern auch in der Physik geschehen kann. Vorbedingung dafür ist das Bestehen einer in sich geschlossenen Theorie der jeweils betrachteten Phänomene. Man kann also vor der Aufstellung einer derartigen Theorie die Sinnlosigkeit einer Behauptung höchstens vermuten, aber nicht beweisen. Ferner bleibt wegen der Unabgeschlossenheit der Erfahrung stets der Vorbehalt künftiger Revision der Theorie. Daß man angesichts dieses Vorbehalts überhaupt wagt, die definitive Sinnlosigkeit gewisser Fragen bestimmt zu vermuten, beruht nur darauf, daß diese Vermutung den logischen Raum schafft für die Einführung neuer positiver Aussagen: So schafft z. B. die Vermutung der Sinnlosigkeit der gleichzeitigen beliebig genauen Angabe von Ort und Impuls den Raum für die Vereinbarkeit von Wellen- und Teilchenbild.

Beschränkt der Positivismus seine Behauptungen auf diese Fälle, so ist er richtig, sagt aber nicht mehr aus, als die Wissenschaft schon weiß. Er ist dann gewissermaßen die Nullmenge unter den philosophischen Systemen, mit dem Verdienst der radikalsten Selbstkritik. Er hat weiter das Verdienst, gewisse wichtige logische Sachverhalte bekanntgemacht zu haben. Tatsächlich haben die Vertreter des Positivismus aber meist die engen Grenzen mißachtet, innerhalb derselben der Begriff „sinnlos“ einen Sinn hat, und haben ihre Kritik wahllos wie Sonne und Regen über Böse und Gute ausgegossen. Dabei wäre es möglich gewesen, die tieferen philosophischen Fragen in der Sprache des Positivismus wenigstens zu stellen.

**4. Das Problem des A priori.** Charakterisieren wir die Erkenntnis als das Zuordnen von Symbolen zu Phänomenen, so beschäftigt sich die reine Logik mit den Regeln der Verknüpfung von Symbolen untereinander, während die Philosophie außerdem fragen muß, wie es bei der Zuordnung der Symbole zu den Phänomenen eigentlich zugeht. Wir haben ja bemerkt, daß jedes Wort über die Phänomene im strengen Sinn hinausgeht. Andererseits brauchen wir die Sprache, um die

Phänomene überhaupt zu kennzeichnen, mitzuteilen und zu unterscheiden. Das bedeutet aber, daß wir eigentlich gar nicht im Besitz der Phänomene sind. Das am unzweifelhaftesten Gegebene ist für einen Philosophen, der sich an die Phänomene halten will, immer noch die Sprache selbst. Es bedarf jedesmal einer besonderen Anstrengung, wenn nachgeprüft werden soll, ob ein Wort oder ein Satz die Phänomene wiedergibt; und das Ergebnis dieser Untersuchung kann stets nur in Sätzen ausgesprochen werden, welche andere Worte ununtersucht benutzen. Paradox könnte man dem positivistischen Glaubensbekenntnis: „Es gibt nur das Gegebene“ entgegenhalten: „Es gibt gar kein Gegebenes“, oder lieber genauer: „Es gibt kein definitiv oder schlechthin Gegebenes“. Unsere Erkenntnisarbeit gleicht dem Entwirren eines Garnknäuels, bei dem wir die Enden nicht in der Hand haben, sondern von ein paar freigelegten Fäden in der Mitte nach beiden Seiten weiterschreiten müssen.

Indem wir erst die Dinge, dann die Erfahrungen und schließlich den Begriff des Gegebenen selbst in Frage zogen, haben wir gewiß „alles bekannte Land verlassen“ und befinden uns auf hoher See. Gibt es wenigstens ein paar Sterne, an denen wir uns orientieren können?

Die Physik hat sich in ihren speziellen Fragen in den letzten Jahrzehnten mehrfach in einer ähnlichen Lage befunden. Es hat sich dabei öfters bewährt, wenn man die Fragerichtung umkehrte und gerade den Sachverhalt, der die Quelle aller Schwierigkeiten war, voraussetzte und zum Ausgangspunkt des weiteren Aufbaus machte. Können wir den Sachverhalt, der uns hier in die Schwierigkeiten geführt hat, genau bezeichnen?

Wir fragten nach dem Wesen und den Quellen der Erfahrung. Dabei stellten wir fest, daß schon das einfachste Erfahrungsurteil Behauptungen involviert, deren Inhalt wir weder erfahren haben, noch je in Vollständigkeit erfahren können. Empirie ist ohne nichtempirische Elemente nicht möglich. Der Versuch, die Erfahrung durch ihr Objekt (die Dinge) oder ihr Medium (die Erfahrung, das Gegebene) eindeutig und vollständig zu charakterisieren, ist gescheitert. Wie wäre es, wenn wir die nichtempirischen Elemente der Erfahrung ins Auge fassen, ihre Existenz an die Spitze der Untersuchung stellten und ihre Wirksamkeit erforschten?

Nichtempirisch ist ein anderes Wort für a priori. Wir treten damit in den Problemkreis der Philosophie Kants ein.

Eingeg. 21. November 1941. [A. 91.] (Schluß folgt.)

## Über die spektralanalytische Nachweisempfindlichkeit von Legierungsbestandteilen in Stahl und Eisen<sup>\*)</sup>

Von Dr. O. SCHLIESSMANN

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Firma Fried. Krupp A.-G., Essen

**Inhalt:** Allgemeines — Schrifttum — Nachweisgrenzen ohne Eisen — Anwendungsbeispiele — Nachweisgrenzen in Eisenlösungen — Nachweisgrenzen bei festen Proben — Visuelle Empfindlichkeit im Bogen und Funken.

Die hohe spezifische Nachweisempfindlichkeit einiger leicht anregbarer Elemente, wie Alkalien, Erdalkalien, stellt die Emissionsspektralanalyse seit ihrer Entdeckung in die Reihe unserer empfindlichsten Mikromethoden. Auch für die übrigen Elemente liegen die Erfassungsgrenzen und daher auch die erreichbaren Konzentrationsstufen mit nur vereinzelten Ausnahmen außergewöhnlich niedrig, so daß die Emissionsspektralanalyse für die verschiedensten Aufgabengebiete als universales Hilfsmittel herangezogen werden kann. Die Höhe der Nachweisempfindlichkeit ist zwar in erheblichem Maß von der chemischen Bindung des Fundstoffes, von der Art des Grundstoffes und den experimentellen Arbeitsbedingungen abhängig. Deinzu folge ist es für jeden Aufgabenkreis notwendig, die bei den üblichen Arbeitsbedingungen vorhandenen Nachweisgrenzen gesondert zu ermitteln. Diese Feststellung muß sich in einigen Fällen auch auf abweichende Arbeitsweisen erstrecken, bei denen die praktischen Erfordernisse an Empfindlichkeit noch erreicht werden können. In linienreichen Stoffsysteinen, wie bei Eisenanalysen, erfahren die nachzuweisenden Elemente häufig eine wesentliche Einengung ihrer Nachweisgrenzen. Die hierbei auftretenden Werte sollen im folgenden unter den erwähnten Gesichtspunkten betrachtet werden.

<sup>\*)</sup> Vorgetragen auf der 25. Vollversammlung des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf am 24. September 1940; s. a. Arch. Eisenhüttenwes. 15, 167 [1941]; Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 4, 268 [1941].

Die bisher veröffentlichten Angaben erstrecken sich meistens auf Lösungen reiner Elemente, welche in die Funkenbahn gebracht und deren Erfassungsgrenzen aus der Konzentration und dem Volumen dieser Lösungsmenge errechnet worden sind. Auf solche Weise gelangt man beim spektrographischen Nachweis von Metallspuren (z. B. Pb, Mn) zu Werten bis herab zu  $10^{-4} \gamma$ <sup>1)</sup>. Im allg. ist jedoch nach Ansicht erfahrener Spektralanalytiker als Mittelwert eine größere Stoffmenge in der Größenordnung von 0,01—1 γ zugrunde zu legen<sup>2)</sup>. Bei unmittelbarer Verdampfung und Anregung von Legierungsbestandteilen führt das Funkenlicht zufolge des geringen Materialabbaues der Probe<sup>3)</sup> häufig nur zu Nachweisgrenzen, die schon bei Mengenverhältnissen von 1:10000 (0,01%) liegen. Noch niedrigere Konzentrationen sind meist nur durch Bogenanregung bei hoher Auflösung<sup>4, 5)</sup> zu bestimmen. Lediglich Aluminium wird im kondensierten Funken für den Konzentrationsbereich von 0,010—0,10% durch spektrographische Betriebsanalysen ermittelt<sup>6, 7)</sup>. Betrachtet man weiterhin die Nachweisgrenzen der visuellen spektroskopischen Bestimmung im Funkenlicht<sup>8)</sup>, so beginnen diese meist erst im Konzentrationsgebiet über 0,1%. Zur visuellen Messung niedriger Gehalte bleibt noch die Ver-

<sup>1)</sup> W. Späth, Wiener Anz. 18, 142 [1932].

<sup>2)</sup> W. Gerlach: Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 61.

<sup>3)</sup> A. Schöntag: Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse, S. 89, Diss. T. H. München 1936.

<sup>4)</sup> A. Gatterer: Spektralreines Eisen, Commentationes, Pontific. Acad. Sci. 1, 77 [1937].

<sup>5)</sup> A. Rivas: Beih. zur Ztschr. des VDCh Nr. 29, Berlin 1937; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 50, 903 [1937].

<sup>6)</sup> G. Hartleit, Arch. Eisenhüttenwes. 18, 295 [1930/40].

<sup>7)</sup> O. Schließmann, ebenda 14, 311 [1940/41].

<sup>8)</sup> G. Scheibe u. G. Limmer, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 11, 107 [1932].

dampfung im Gleichstromlichtbogen. Die Schaffung einer konstanten Airegung bereitet hier aber erlöste Schwierigkeiten; ein für visuelle Beobachtungen geeigneter Abreißbogen mit zahlreichen, aber sehr kurzen Abkühlungspanzen wurde noch nicht angewandt.

Aus den erwähnten Berichten ist erst vereinzelt erkennbar, wie weit die im Funken gegebenen unteren Nachweisgrenzen die praktischen Erfordernisse zu erfüllen vermögen. Daher soll im folgenden die spektrale Empfindlichkeit der reinen Bestandteile mit derjenigen in Gegenwart von Eisen noch näher verglichen und ihre mögliche Erweiterung durch größere Dispersion erörtert werden.

### Spektrographische Arbeitsweise.

Für die mitgeteilten Untersuchungen wurde folgende Arbeitsweise gewählt. Zur Lichtzerlegung dient ein *Cornu*-Einprismen-Quarz- und ein *Rutherford*-Prismen-Glas-Spektrograph<sup>10</sup> mit bildebnender Spezialoptik und Lichtstärke 1:10 (Kamerabrennweite 60 cm), die bei  $\lambda$  4000 eine Dispersion von 31 bzw. 12 Å/mm ergeben. Die Aufnahmen erfolgen mit einer Spaltbreite von 0,02 mm. Die Lichtquelle wird auf der Kollimatorlinse durch einen Kondensor von  $f = 12$  cm bzw. 10 cm abgebildet; die Kollimatorlinse des Quarzgerätes wird auf etwa 1:12 abgeblendet. Als Plattenmaterial werden Eisenberger Reformplatten, im langwelligen sichtbaren Gebiet Perutz-Silbercospinplatten gebraucht. Zur Entwicklung dient Metol-Hydrochinon in der Zusammensetzung des *lder-Normalentwicklers*.

Für die Anregung der Linienspektren gelten, soweit kein abweichender Vermerk angeführt ist, folgende Arbeitsbedingungen: Primärspannung 220 V, Sekundärspannung 15000 V, der Stoßkreis wird mechanisch durch Synchronunterbrecher nach *Feusser* gesteuert, Selbstinduktion  $\sim 40000$  cm, Kapazität 3000 cm. Bei den Aufnahmen im Glasspektrographen wird zur Verkürzung der Belichtungszeit abweichend von den angeführten Daten ein lichtstärkerer Funken mit Kapazität 17000 cm angewandt.

Zur Überprüfung der Nachweisgrenzen dienen frische Probelösungen oder auch feste Eisenproben, denen der Fundstoff — soweit erforderlich — in der Abstufung 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05% bis  $10^{-6}\%$  zugesetzt wurde. Die in salzsaurer Lösung vorliegenden Elemente werden in Anlehnung an bekannte Arbeitsverfahren<sup>10,11</sup>, auf eine reine poröse Spektralkohle von 4–5 mm Dmr. aufgegeben und nach vollkommen Absorption im Funkenlicht verdampft. Die erhitzte Basisfläche der unteren Elektrode ist eben, darüber befindet sich im Abstand von 3 mm eine meißelförmig zugefaltete Gegenelektrode aus Spektralkohle. Zur Herstellung einer Aufnahme werden die Kohlen ohne Lösung 1 min abgepunkt, dann 0,1 cm<sup>3</sup> Lösung aufgegeben, 25 s unter weiterem Abfunkeln belichtet und noch 2 weitere Male unter Benetzung mit frischer Lösung abgepunkt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden 2 weitere Spektren auf gleiche Art hergestellt. Für den Nachweis der verschiedenen Elementen werden die empfindlichsten Analysenlinien verwendet und aus dem Wert der niedrigsten nachweisbaren Konzentrationsstufe unter Bezug auf 1 cm<sup>3</sup> die Erfassungsgrenzen ermittelt. Die Porosität der Elektrodenkohle<sup>12</sup> betrug 20–30%; sie wurde nach dem Verfahren von *Heyne* gereinigt<sup>13</sup>. Als Verdünnungsmittel diente bei sehr verbreiteten Nachweiselementen (wie Ca, Mg, Al, Si) doppelt destilliertes Wasser, welches nur mit Gefäßwandungen aus Quarz bzw. Platin in Berührung gestanden hatte. Zur Vermeidung schwankender Blindwerte wurde in letzterem Fall auch die Anregung in geschlossenem Glasgefäß durchgeführt; die umgebende Luft war vom Staub durch Absorption in Wasser gereinigt worden. Zur Ermittlung der Grenzwerte wurde die Schwärzung der Nachweislinie so festgelegt, daß ihre Schwärzungsdifferenz gegenüber dem benachbarten Untergrund zum mindesten  $\Delta S = 0,1$  erreicht<sup>14</sup>. Beschränkt man sich auf eine qualitative Feststellbarkeit der Nachweislinie, die ja auch bei einem Wert von  $\Delta S = 0,02$  noch zu sehen ist, so liegen die Erfassungsgrenzen 1 bis 2 Stufen tiefer.

### Prüfungsergebnisse bei Lösungen.

Abb. 1 bringt die Erfassungsgrenzen der üblichen Begleitelemente zur Darstellung, u. zw. zur besseren Übersicht in logarithmischem Maßstab. Die Längen der verschiedenen Felder kennzeichnen die verschiedene Empfindlichkeit der gelösten, in Abwesenheit von Eisen geprüften Elemente. Links sind die untersuchten, empfindlichsten Nachweislinien mitgeteilt. Mit Ausnahme von Schwefel und Selen benötigen die angeführten 27 Elemente im ungünstigsten Fall (siehe eingekennete Grenzlinie) die Ausgangsmenge von  $5 \cdot 10^{-5}$  g, d. h. 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  zu ihrem quantitativen Nachweis, für die empfindlichsten Elemente liegt die erwähnte Grenze um etwa 2 Zehnerpotenzen tiefer.

<sup>10</sup> Lieferfirma: R. Füss, Berlin-Steglitz.

<sup>10</sup> H. Schlegel, diese Ztschr. **49**, 411 [1936].

<sup>11</sup> G. Scheibe u. A. Ritter, ebenda **49**, 443 [1936].

<sup>12</sup> Herstellerfirma: Schunk & Ebe, Gießen.

<sup>10</sup> Diese Ztschr. **43**, 711 [1930].

<sup>13</sup> Tafel unvermeidlicher Schwankungen in der Empfindlichkeit des Plattenmaterials und in der Änderung der Badzusammensetzung durch den mehrmaligen Gebrauch erstreckt sich der erhaltenen Plattensteiler für die erstgenannte Emulsion auf einen Bereich zwischen 0,05 und 0,1, bei der letztergenannten Emulsion auf einen Bereich zwischen 0,1 und 0,3.

Es ergibt sich daraus, daß auch in Eisen und Stahl nach vorangegangener quauantitativer Abtrennung der Fundelemente vom Grundstoff Eisen diese schon bei 5 g Einwaage bis herab zu  $10^{-3}\%$  bestimmt werden können. Eine wichtige Voraussetzung ist allerdings, daß die durch Fällung abgetrennten Fundstoffe ein sehr niedriges Löslichkeitsprodukt aufweisen. Ein häufig gangbarer Weg ist die Extraktion des Eisens aus der salzsauren Probelösung mit Äther oder Fällung der Metallsulfide durch

Schwefelwasserstoff und Lösen in Königswasser. Zur quantitativen Abtrennung der Metalle Phosphor und Arsen von Eisen kann die Fällung mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung bei Siedehitze dienen; durch nochmalige Umfällung<sup>15</sup> mit Magnesiamixtur

und spektralanalytische Prüfung des in Säure gelösten Niederschlags sind im Unterschied zum chemischen Arbeitsverfahren beide Elemente in einem Arbeitsgang bestimbar. Bei Anwendung der Sulfidfällung für Bestimmungen im Bereich

$10^{-1}$   $10^{-2}$   $10^{-3}$   $10^{-4}$   $10^{-5}$   $10^{-6}$   $10^{-7}$   $10^{-8}$  g/cm<sup>3</sup>

Abb. 1. Erfassungsgrenzen der gelösten Begleitelemente mit Magnesiamixtur.

Größenordnung von  $10^{-4}$ – $10^{-3}\%$  quantitativ bestimmt werden (Abb. 2).

Im weiteren sind die Nachweisgrenzen zu betrachten, welche bei Verzicht auf eine vorhergehende chemische Trennung in Lösungen von Eisenproben erreichbar sind. Dies wurde durch Zusatz der verschiedenen Begleitelemente zu 10%igen Eisenlösungen bei einer Spaltbreite von 20  $\mu$  überprüft. Infolge Überlagerung mit Eisenlinien ist der Fundstoff häufig erst bei höheren Konzentrationen erkennbar; mitunter erweist es sich daher vorteilhafter, andere weniger empfindliche Linien zu wählen, die aber in geringerem Maß durch Eisen gestört werden. Abb. 3 auf S. 106 zeigt diese Werte in Gegenüberstellung zu den Werten bei reiner Lösung. Falls im Spektrum der Eisenlösung andere Nachweislinien geeigneter sind und daher überprüft werden, ist deren Empfindlichkeit in Ab- und Anwesenheit von Eisen veranschaulicht. Keine Abnahme der Empfindlichkeit trotz Anwesenheit von Eisen ist festzustellen bei Molybdän, Vanadin und Wolfram;

<sup>14</sup> Die erwähnte Umfällung ist notwendig, weil bei der angewandten Dispersion die empfindliche Phosphorlinie P 2535,65 nicht nur durch Eisen, sondern auch durch Molybdän gestört wird.

<sup>15</sup> R. Breckpot, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. B **55**, 160 [1935]; Chem. Ztschr. **1935**, II, 2706.

<sup>17</sup> H. Hammerschmid, C. F. Linström u. O. Scheibe, Mitt. Forsch.-Anst. Gutehoffnungshütte-Konzerns **1935**, 223.

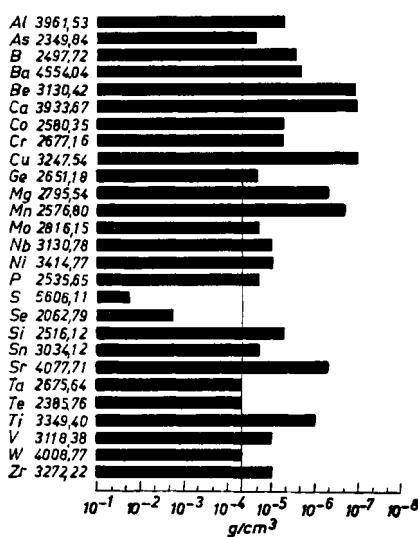


Abb. 1. Erfassungsgrenzen der gelösten Begleitelemente mit Magnesiamixtur.

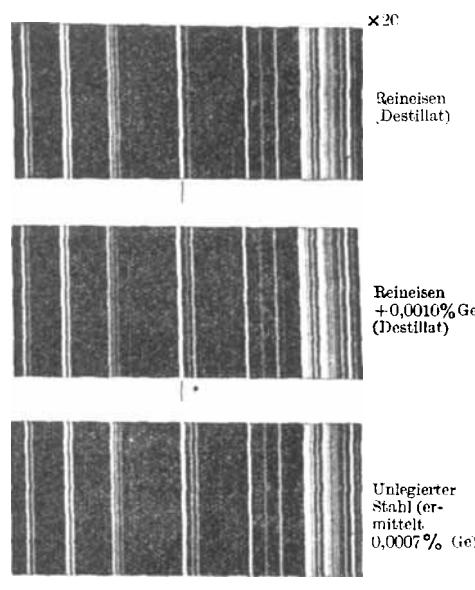


Abb. 2. Nachweis von Germanium durch Funkenspektralanalyse.

(Einwaage: 10 g; Lösungsvolumen: 1 cm<sup>3</sup>; Zusatz von Cu = 0,01 g.)

allerdings liegt in diesen Fällen auch keine störende Überlagerung durch Eisenlinien vor. Meist ist diese jedoch vorhanden, wodurch in dem besonders ungünstigen Fall des Phosphors der Wert von  $20 \gamma$  ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ ) auf  $500 \gamma$  ansteigt.

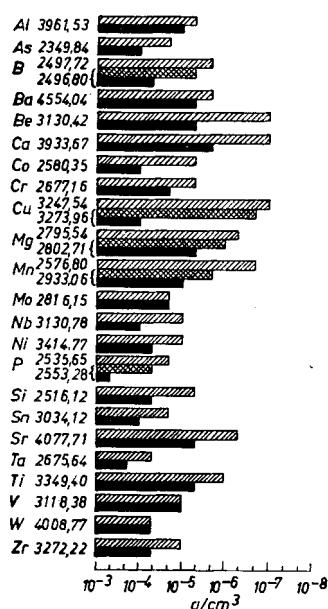
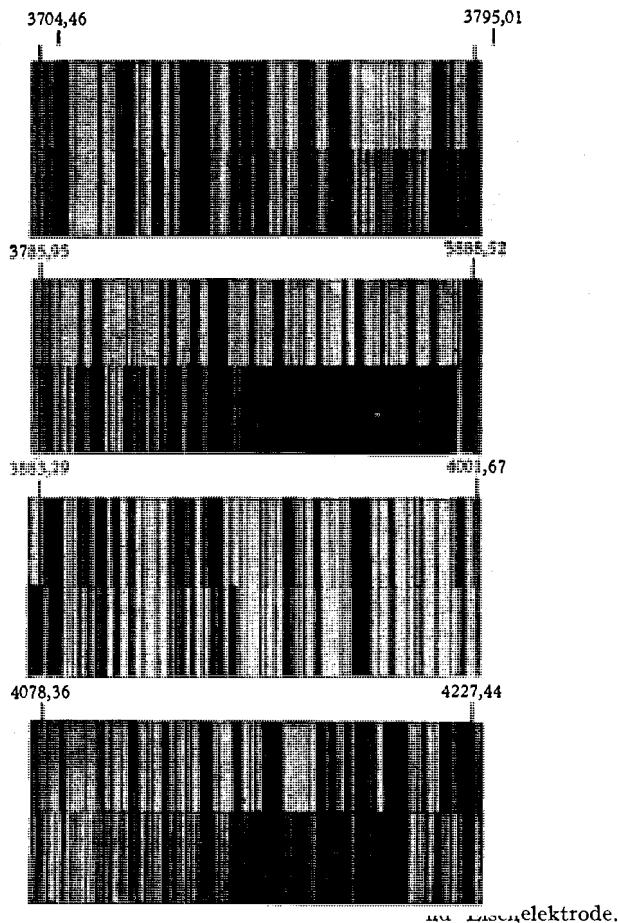


Abb. 3. Vergleich der Erfassungsgrenzen bei Ab- und Anwesenheit von Eisen.

(Ohne Eisen: gestreifte und karierte Flächen; mit Eisen: schwarze Flächen.)

scharfe des angewandten Gerätes<sup>19)</sup> von erhöhtem Einfluß. Ergebnisse beim Abfunken metallischer Oberfläche.

Gegenüber der Lösungsanalyse mit Kohle als Trägerelektrode fehlen beim Abfunken metallischer Proben in deren



<sup>19)</sup> Bei ausreichendem Probenmaterial empfiehlt es sich, die Einwaage auf das Zehnfache, d. h. 1 g zu erhöhen, um ohne mikroanalytische Arbeitstechnik auszukommen. Die Vorbereitung der Lösung ist entsprechend wie bei Niob wie folgt durchzuführen: Lösen von 1 g in Königswasser, Eindampfen zur Trockne, Aufschluß mit 200 mg Bisulfat, Zusatz von 1 g Weinsäure und Lösen in 10 cm³ Wasser.

Spektren die in bestimmten Wellenlängengebieten störenden Cyanbanden (Abb. 4). Letztere sind jedoch in Anbetracht der Lage der gewählten Analysenlinien für die angeführten Nachweisgrenzen ohne Bedeutung, so daß eine weitgehende Übereinstimmung mit den Werten der Lösungsanalyse zu erwarten ist.

Zur Prüfung dieser Nachweisgrenzen werden homogene Standardproben von chemisch analysierten Güßen verwendet. Die Gegenelektrode besteht aus einem Kupferstab von 5 mm Dmr., für die Bestimmung von Cu dient ein entsprechender Silberstab. Ihr Polende ist meißel förmig zugeschliffen. Unter diesem befindet sich im Abstand von 3 mm die ebene Fläche der Probe. Die Belichtungszeit schwankt je nach der Lage der Nachweislinien zwischen 20 und 180 s.

Auf Abb. 5 sind die unteren Grenzen der Konzentrationsgebiete für die üblichen Legierungsbestandteile in logarith-

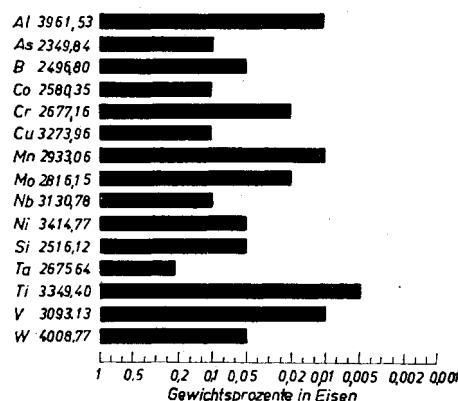


Abb. 5. Nachweisgrenzen im Funken (feste Proben).

mischem Maßstab aufgezeichnet. Es zeigen sich keine bemerkenswerten Unterschiede gegenüber den bei eisenhaltigen Lösungen erhaltenen Werten. Die Metalloide sind in Tabelle 1

Tabelle 1.  
Spektographische Nachweisgrenze der Metalloide in Eisen und Stahl.

Metalloid	Niedrigste Prozentstufe nachgewiesen durch		Analysenlinien	Bemerkungen
	Funken	Abreißbogen		
Arsen (As)	0,10		As 2288,12	hohe Selbstinduktion erforderl.
		0,02	As 2288,12	
Bor (B)	0,01		B 2065,8	geringe Gradation
	0,05 (0,01)		B 2497,72	gestört durch Fe 9497,82
Kohlenstoff (C)		0,005	B 2497,72	
	(0,5 (0,20)		C III 2296,89	gestört durch Fe 2296,78 und Fe 2296,93
Phosphor (P)	0,2		C I 1930,90	hohe Selbstinduktion erforderl., verwendbar in legiert. Stählen
	2,0 (0,20)		P 2554,93 (P 2535,65)	gestört durch Fe 2554,97
Schwefel (S)		0,5 (0,05)	P 2554,93 (P 2535,65)	gestört durch Fe 2554,93
		0,2 (0,05)	P 2149,11	gestört durch Cu 2148,97
Silicium (Si)		(0,02)	P 2136,20	gestört durch Cu 2135,98
	5 (0,01)		S 5606,11 S 1820,37 S 1826,25	nach Versuchen von Harrison m. d. Vakuumspektrographen
	0,05		Si 2516,12	gestört durch Ti 2516,0
	0,05 (0,01)		Si 2881,59	gestört durch Cr 2881,0 bei hohem Gehalt
		0,02 (0,005)	Si 2881,59	

nochmals gesondert zusammengefaßt. Im Hinblick auf ihre nicht immer genügende Empfindlichkeit sind auch die im Bogenlicht ermittelten und bei größerer Dispersion (eingeklammerte Werte) erreichbaren Nachweisgrenzen genannt. Hierzu folgende Erläuterungen:

**Arsen.** Die Bestimmung von Arsen in Eisen ist im Funken ab 0,1% möglich. Da nur in Sonderfällen solche höheren Gehaltsstufen (z. B. durch Verhüttung arsenhaltiger Eisenerze) auftreten, erreicht diese Nachweisgrenze nicht den gesamten praktisch wichtigen Bereich. Eigene Versuche mit dem empfindlicheren Abreißbogen ließen erkennen, daß sich die Nachweisgrenze bis auf 0,02% herab erweitern läßt.

**Bor.** Die Bestimmung von Bor ist im Funken mit Hilfe der Linie 2496,80 bis 0,05% und weiterhin durch eine Linie des äußersten UV.-Gebietes (B 2065,8) bis 0,01% auf sensibilisierter Platte bei der

<sup>19)</sup> In dieser Richtung verdient die Bildbaugabe des Zeiss-Qu 24, welche sich über ein sehr breites Spektralgebiet ( $\lambda$  2000–5800 Å) mit gleichbleibender Güte erstreckt, einen besonderen Hinweis.

angegebenen Dispersion durchführbar. Die Bestimmung noch niedrigerer Gehalte wird ebenfalls möglich, wenn die empfindlichste und in einem Gebiet günstigerer Gradation liegende Borlinie 2497,7 von der sehr starken und eng benachbarten Eisenlinie 2497,82 durch ein Gerät größerer Dispersion getrennt wird. Im Funken wird dann die Nachweisgrenze auf 0,01% C erniedrigt.

**Kohlenstoff.** Obwohl im Kohlenstoffspektrum einige empfindliche Linien vorhanden sind, decken sich diese so ungünstig mit Eisen- oder Luftlinien, daß selbst Aufnahmen im *Hilg r*-Autokollimationsspektrographen mit 160 cm Brennweite<sup>20</sup>) keine Abhängigkeit der Kohlenstofflinien von der Konzentrationszunahme ergaben. Durch Versuche mit kleinerer Dispersion (*Fuess* 110 C mit 7 Å/mm gegenüber *Hilger* E 1 mit 2,5 Å/mm bei  $\lambda = 2500$ ) konnten wir

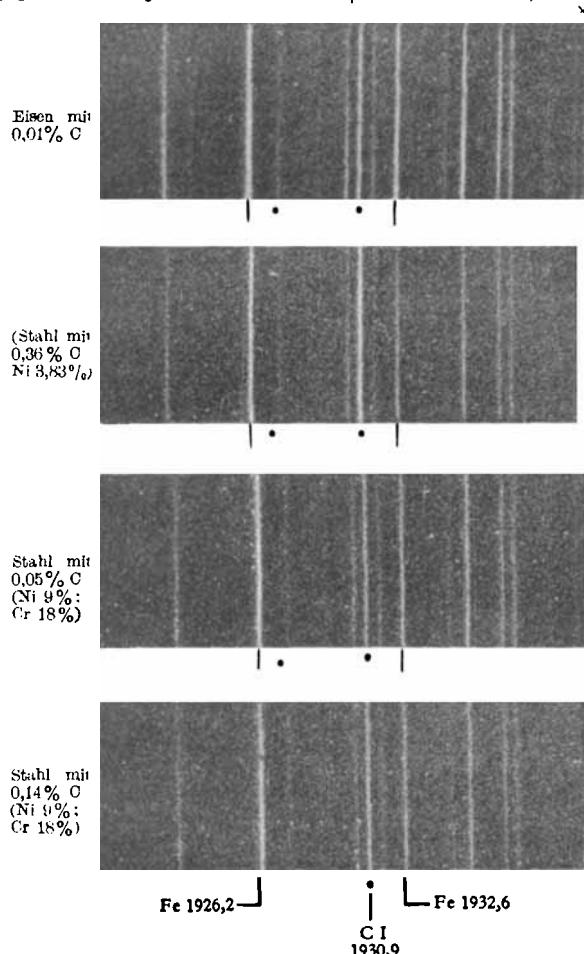


Abb. 6. Nachweis von Kohlenstoff in legiertem Stahl.

(Kapazität 0,05  $\mu$ F; Selbstinduktion  $3 \cdot 10^4$  cm; *Fuess*-Einprismen-Quarzspektrograph; Schumann-Platte.)

jedoch nachweisen<sup>21</sup>), daß in unlegierten, vor allemnickelfreien Stählen Gehalte ab etwa 0,5% mit der Linie C III 2296,8 bei einer Spaltbreite von  $10 \mu$  bestimmbar sind. Durch Anregung in Wasserstoffatmosphäre ist bei dem starken Funkencharakter dieser Linie die Empfindlichkeit noch weiter zu verbessern. Bei weiteren Untersuchungen mit dem gleichen Gerät erwies sich auch die Linie C I 1930,9 zur Bestimmung geeignet. Abb. 6 zeigt die mit steigendem Kohlenstoffgehalt erhaltene Abstufung im Intensitätsverhältnis Fe 1926,2/C 1930,9, wobei die Anregung in Luft ohne Absorption ihres Kohlensäuregehaltes vorgenommen wurde. In dem geprüften Spektralgebiet tritt eine Störung durch Linien anderer Legierungsteilteile (Ni, Cr) nicht auf. Bei Anwendung einer lichtstarken Anregung, u. U. auch Vakuundichtbogen und Gebrauch von Schumann-Platten liegen hier aussichtsvolle Ansätze einer quantitativen spektroanalytischen Kohlenstoffbestimmung für niedrige Gehalte in legiertem Stahl vor. Hierzu ist eine wichtige Forderung, daß beim Bau der Einprismen-Spektrographen<sup>22</sup>) die Zerlegung des äußeren UV.-Gebietes schon ab 1900 berücksichtigt wird.

Mit Quarzspektrographen höherer Dispersion sind nach Mitteilungen von *P. Gmelin*<sup>23</sup>), welche die ersten Angaben über die quantitative Kohlenstoffbestimmung in Eisen enthalten, und späterhin nach einem Bericht von *A. Gatterer* u. *J. Junkes*<sup>24</sup>) Kohlenstoffgehalte schon ab 0,2% mit der Linie C 2296,8 zu bestimmen. Letztere ge-

langen zu dem Urteil, daß durch Erhöhung der Dispersion auf Werte vor etwa 1 Å/mm die Bestimmung auf Gehalte unter 0,1% ausgedehnt werden kann.

**Phosphor.** Phosphorgehalte sind bei der angewandten Dispersion im Funken erst ab 2% zu erkennen, so daß bei den üblichen meist viel niedrigeren Gehaltsstufen keine Anwendung der Funken-Spektralanalyse möglich ist. Im Abreißbogen beginnen meßbare Intensitäten der Analysenlinie P 2554,9 ab 0,5%, womit man also in das bei der Analyse von Automatenstahl bzw. Rohr- und Gußeisensorten erforderliche Konzentrationsgebiet gelangt. Die empfindlichste Phosphorlinie 2535,7 wird von einer eng benachbarten nur 0,14 Å entfernten starken Eisenlinie überlagert. Falls durch sehr hohe Auflösung eine Trennung zu erreichen ist, wird, wie aus den früheren Betrachtungen und aus Vergleichsversuchen mit einer eisenfreien Nickelprobe entnommen werden konnte, die Bestimmung ab etwa 0,2%, im Abreißbogen ab etwa 0,05% möglich. Zu erwähnen ist noch ein weiterer Weg zur Phosphorbestimmung mit Hilfe der Bogenlinie P 2136,20 und P 2149,11, welche auf sensibilisierter Platte bei der überprüften Dispersion und Spaltbreite von  $10 \mu$  noch ab 0,1% P auftritt (Abb. 7). Bei Anwendung eines Spektrographen größerer Brennweite und eines Abreißbogens wird durch bessere Trennung der benachbarten Fe-Linie 2136,04 auch der quantitative Nachweis niedriger Gehalte (bis  $\sim 0,05\%$  P) ermöglicht.

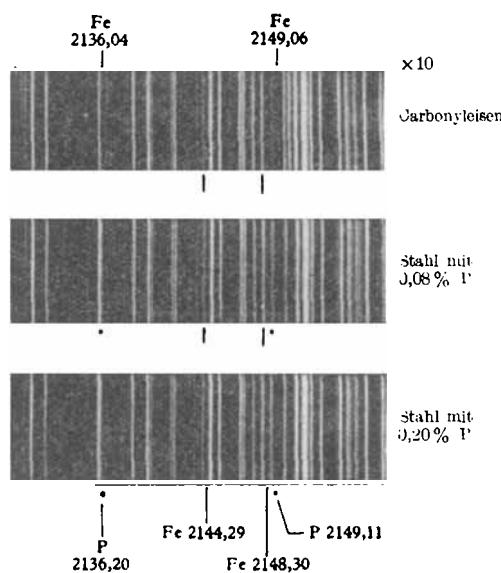


Abb. 7. Nachweis von Phosphor im Stahl.

(Lichtbogen mit 4 A; sensibilisierte Platte; Belichtungszeit 2 min; *Fuess*-Einprismenspektrograph.)

**Schwefel.** Die Nachweisgrenze des Schwefels liegt im kondensierten Funken bei  $\sim 5\%$ . Eine örtliche Feststellung sulfidischer Einschlüsse ist nur bei stärkerer Anhäufung mitunter erreichbar. Bei höherem Öffnungsverhältnis des Gerätes bzw. einer zur Trennung von Fe 5602,96 und Fe 5615,31 eben ausreichenden kleineren Dispersion kann diese Grenze vielleicht noch erniedrigt werden. Nach einem Bericht von *G. R. Harrison*<sup>25</sup>) ist das Schumann-Gebiet zum Nachweis niedriger Schwefelgehalte in Stahl und Eisen geeignet. Im Hinblick auf die besonderen experimentellen Anforderungen kommt aber die Anwendung dieser Arbeitsweise für analytische Aufgaben kaum in Betracht. Andere für quantitative Bestimmungen vorgeschlagene Anregungsbedingungen des Niederspannungsfunkens<sup>26</sup>) bieten weitere beachtenswerte Aussichten auf Erhöhung der Empfindlichkeit. Sie bedürfen für Eisen noch der weiteren Überprüfung.

**Silicium.** Die spektrographische Siliciumbestimmung ist ab 0,05% möglich. Für legierte Stahl besteht die Voraussetzung, daß durch gleichzeitige Anwesenheit größerer Mengen Chrom und Titan die empfindlichsten Siliciumlinien nicht überdeckt werden. Bei erhöhter Dispersion fällt diese Schwierigkeit weg und kann der bestimmbarer Bereich bis 0,01% erweitert werden. Noch niedrigere Gehalte bedingen die Anwendung des Lichtbogens<sup>27</sup>).

**Zusammenfassend** können wir feststellen, daß mit Ausnahme von Schwefel alle erwähnten Metalle ab  $5 \cdot 10^{-2}$  Gewichtsprozent spektrographisch auf trockenem Weg zu bestimmen sind, wenn den besonderen Bedürfnissen der Stahlanalyse durch erhöhte Auflösung ausreichend Rechnung getragen wird. Für das äußerste in Quarz noch durchlässige UV-Gebiet (bis  $\sim 1800$  Å) ist eine gute Abbildung auch für die technische Eisenanalyse von Wichtigkeit. Aussichtsvoll erscheint in einigen Fällen (As, P, S) die Anwendung des Abreißbogens und Anregung im Vakuumgefäß. Über die Bestimmung der Metalle Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in Stahl, die eine unständliche Arbeitsweise und geeignete Gasatmosphäre erfordert, liegen noch keine befriedigenden Angaben vor; auch hierbei bietet der Vakuumniederspannungsfunkens weitere Aussichten.

Gegenüber den nichtmetallischen Bestandteilen liegen bei den metallischen Elementen zahlreiche empfindliche Nachweislinien vor. Sie werden im folgenden nur für die

<sup>20</sup>) *F. H. Emery* u. *H. S. Booth*, Ind. Engng. Chem., analyt. Ed., 7, 419 [1935].

<sup>21</sup>) *O. Schleißmann* u. *K. Zünker*, Arch. Eisenhüttenwes., 10, 346, 383 [1936/37].

<sup>22</sup>) Für diese Aufnahmen ergab ein Quarzspektrograph 110c nach Justierung auf Minimumeinstellung im äußeren UV-Gebiet eine befriedigende Liniedefinition. Das Gerät wurde uns freundlicherweise von der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, für diese Versuche zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen.

<sup>23</sup>) *Chem. Fabrik* 8, 469 [1930].

<sup>24</sup>) *Rö. spettroscop. 1* [1938].

<sup>25</sup>) *Metals and Alloys* 7, 290 [1936].

<sup>26</sup>) *K. Pfeilsticker*, Spectrochim. Acta [Berlin] 1, 424 [1940].

<sup>27</sup>) *A. Gatterer* u. *J. Junkes*, Specola Astron. Vaticana Comun. Nr. 6 [1938].

Anregung im Funkenlicht mitgeteilt (Tab. 2). Um den Gebrauchswert der erwähnten Quarz- und Glasspektrographen für die Analyse dieser Metalle zu kennzeichnen, sind diese Nachweisgrenzen für jedes Gerät getrennt angeführt. In der letzten Spalte sind die Linien angeführt, durch welche bei der angewandten Dispersion die Nachweisempfindlichkeit beeinträchtigt wird. Die hierbei erwähnten störenden Linien der Nebenbestandteile zeigen, daß bei legiertem Stahl

Tabelle 2.

Spektrographische Nachweisgrenzen metallischer Legierungsbestandteile im Funkenspektrum von Eisen und Stahl.

Elemente	Niedrigste Prozentstufe bestimmt durch Quarzspektrograph.	Glas- spektrograph.	Analysen- linien	Störungslinien
Aluminium (Al)	0,05	0,01	Al 3961,53 Al 3961,53	Fe 3961,53 stört Mo 3961,49 stört
Kobalt (Co)	0,10	0,50	Co 2580,35 Co 4121,33	W 2579,6 stört L 4121,48 stört ohne Selbst- induktion Fe 4121,80 eng benachbart
Chrom (Cr)	0,02	0,02	Cr 2677,16 Cr 4254,34	Fe 2676,88 stört
Kupfer (Cu)	0,10	1,0	Cu 3273,96 Cu 5105,54	Fe 5107,64 eng benachbart
Mangan (Mn)	0,01	0,10	Mn 2933,06 Mn 4034,49	L 4031,9 stört ohne Selbst- induktion
Molybdän (Mo)	0,02	0,01	Mo 2816,15 Mo 3834,12	Al 2816,19 L 3864,45 stört ohne Selbst- induktion
Niob (Nb)	0,10	0,10	Nb 3130,78 Nb 4100,92	N 1099,0 stört ohne Selbst- induktion
Nickel (Ni)	0,05	1,0	Ni 3414,77 Ni 4714,42	Fe 3415,53 eng benachbart Fe 4714,37 stört
Tantal (Ta)	0,2 0,5		Ta 2675,64 Ta 2387,1	Cr 2677,16 stört Fe 2387,2 eng benachbart
Titan (Ti)	0,005	0,10	Ti 3349,40 Ti 4533,24	Nb 3349,07 stört
Vanadin (V)	0,01	0,10	V 3093,13 V 4379,24	Al 3092,84 stört
Wolfram (W)	1,0	0,05	W 4008,77 W 4008,77	Fe 4009,71 stört

nicht immer die angeführte Analysenlinie verwendet werden kann und daher die Grenzen des bestimmbareren unteren Konzentrationsbereiches noch höher liegen. Wie ersichtlich, befindet sich mit Ausnahme von Kobalt die Grenze für den Nachweis sämtlicher angeführten Legierungsbestandteile bei 0,1 %, sofern die im Quarz- und Glasspektrographen gefundenen niedrigsten Werte zugrunde gelegt werden. Im Glasspektrographen allein ist diese Grenze für Kobalt, Kupfer, Nickel und Tantal unter diesen Arbeitsbedingungen nicht erreichbar. Mit lichtstärkerer Funkenanregung (nähere Daten siehe unter visueller Analyse) ist jedoch Nickel mit der Linie Ni 3858,28 schon ab 0,2 % zu ermitteln, so daß die wichtigsten metallischen Legierungsbestandteile in den üblichen Gehaltsstufen auch mit Hilfe des Glasspektrographen zu erkennen sind.

Bei einigen Legierungsbestandteilen ist andererseits die stark abnehmende Dispersion des Quarzspektrographen im sichtbaren Gebiet nicht immer ausreichend, wie z. B. schon

in unlegierten Proben beim Nachweis von Wolfram. Für die Bestimmung sehr niedriger Gehaltsstufen unter 10<sup>-2</sup> % — wie z. B. in Eisen für Aluminium und Chrom von praktischem Interesse — muß auf andere Anregungsverfahren<sup>28)</sup> übergegangen werden.

### Visuelle Arbeitsweise.

Wennleich das kurzwellige Gebiet (Wellenlänge unter 3950 Å) visuell nicht mehr zu beobachten ist und damit ein wichtiger Teil empfindlicher Nachweislinsen wegfällt, wird andererseits im langwelligen Bereich die Erkennbarkeit mitunter erweitert. Bei photographischen Aufnahmen ist die Empfindlichkeit vom grünen („Grünlücke“) bis zum roten Gebiet erheblich vermindert und auch die Auflösung eng benachbarter Linien durch mangelnde Kontrastschärfe beeinträchtigt. Hingegen besteht visuell eine wesentlich höhere physiologische Empfindlichkeit für diese Wellenlängen, und es können bei gleicher theoretischer Auflösung sonst zusammenfallende Linien noch getrennt werden. Die Ermittlung der Nachweisgrenzen erfährt gewisse Schwierigkeiten durch Veränderungen in der Dampfphase infolge fraktionierter Verdampfung von Legierungselementen bzw. durch die als Abfunkeffekt bezeichneten Vorgänge bei Beginn der Beobachtung. Es erschien daher zweckmäßig, als untere Nachweisgrenzen erst solche Gehalte zu ernennen, die innerhalb einer zumindestigen Beobachten und Vergleichen mit Eisenlinien ausreichenden Zeit noch eine konstante Intensität ergeben haben.

### Arbeitsweise.

Zur Anregung im Lichtbogen diente ein Gleichstrombogen mit 10 A Stromstärke. Die Probe wird positiv geschaltet, als Gegen-elektrode dient Eisen, in Fällen, bei denen Eisenlinien stören, Kupfer-elektroden. Der Durchmesser der Gegenelektrode beträgt etwa 10 bis 15 mm.

Durch Überlagerung des Gleichstromkreises mit einem Hochfrequenzkreis kann in beliebigen Zeitabständen vom Beobachter eingeschaltet werden. Hierbei wird in Abänderung der Anordnung nach *Peilstickter*<sup>29)</sup> an Stelle des rotierenden periodischen Unterbrechers im Stromkreis des Gleichstroms ein von Hand zu betätigender Schalter verwendet. Durch diese Anordnung wird die Erhitzung und damit verbundene Beschädigung des Probegutes auf die zur Beobachtung erforderliche Zeit beschränkt. Bei Wanderung des Lichtbogens erleichtert das kurze Aus- und erneute Einschalten die richtige Ausleuchtung.

Für die Anregung im kondensierten Funken dient ein starr gekoppelter Transistor, dessen Primärspannung 220 V und 10 A Stromstärke und dessen Sekundärkreis 15 kV Scheitelspannung besitzt. Die Kapazität beträgt 50 000 cm, die Selbstinduktion 3 · 10<sup>8</sup> cm. Die Entladung wird durch einen Synchronmotor mit 3000 U/min — wie erstmals von *Feusner*<sup>30)</sup> zur Sicherung einer gleichförmigen Entladung bei spektrographischen Aufnahmen vorgeschlagen — mechanisch gesteuert. Für die geforderte Helligkeit ist es notwendig, daß Fe 4358,51, Fe 5126,6, Fe 6408,04 noch deutlich erkennbar sind. Gegenüber den bei spektrographischen Aufnahmen üblichen Anregungsbedingungen besteht somit eine erheb-

<sup>28)</sup> A. E. Ruehle u. E. K. Jaycar, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 260 [1940].

<sup>29)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 719 [1937].

<sup>30)</sup> H. Kaiser u. A. Wallraff, Ann. Physik **34**, 297 [1930].

Tabelle 3. Visuelle Nachweislinsen der Legierungsbestandteile.

Element	Bogen				Funken			
	H-Gerät		GH-Gerät		H-Gerät		GH-Gerät	
	Linien	Nachweis- grenze	Linien	Nachweis- grenze	Linien	Nachweis- grenze	Linien	Nachweis- grenze
Al	(Fe 3963,12) Al 3961,53	0,02	(Fe 3960,29) Al 3961,53	0,01	(Fe 3983,96) Al 3961,53	0,20	(Fe 3971,33) Al 3961,53	0,02
Co	(Fe 4123,70) Co 4121,33	0,20	(Fe 4133,87) Co 4121,33	0,05	(Fe 4127,62) Co 4121,33	1,0	(Fe 4112,98) Co 4121,33	0,5
Cr	(Fe 4268,75) Cr 4254,34	0,01	(Fe 4255,85) Cr 4254,34	0,01	(Fe 4245,26) Cr 4254,34	0,05	(Fe 4246,09/88) Cr 4254,34	0,05
Cu	(Fe 5101,4) Cu 5105,54	0,01	(Fe 5115,48) Cu 5105,54	0,01	(Fe 5104,4) Cu 5105,54	0,02	(Fe 5104,4) Cu 5105,54	0,02
Mn	(Fe 4785,96) Mn 4783,43	0,01	(Fe 4785,96) Mn 4783,43	0,01	(Fe 4776,08/34) Mn 4783,43	0,10	(Fe 4779,44) Mn 4783,43	0,02
Mo	(Fe 5520,8) Mo 5533,01	0,01	(Fe 5520,8) Mo 5533,01	0,01	(Fe 5594,66) Mo 5533,01	0,02	(Fe 5512,27) Mo 5533,01	0,01
Nb	(Fe 4104,14) Nb 4100,92	0,20	(Fe 4109,07) Nb 4100,92	0,05	(Fe 4076,64) Nb 4100,92	0,50	(Fe 4104,14) Nb 4100,92	0,01
Ni	(Fe 4721,00) Ni 4714,42	0,50	(Fe 4712,10) Ni 4714,42	0,2	(Fe 4704,09) Ni 4714,42	1,0	(Fe 4735,84) Ni 4714,42	0,5
Ta	(Fe 6475,64) Ta 6485,36	1,0	(Fe 6501,98) Ta 6485,36	0,5	(Fe 6408,04) Ta 6485,36	1,0	(Fe 6408,04) Ta 6485,36	0,5
Ti	(Fe 4572,9) Ti 4571,98	0,02	(Fe 4572,9) Ti 4571,98	0,01	(Fe 4568,79) Ti 4571,98	0,1	(Fe 4560,11) Ti 4571,98	0,05
V	(Fe 4373,57) V 4379,24	0,01	(Fe 4377,50) V 4379,24	0,01	(Fe 4390,46) V 4379,24	0,05	(Fe 4373,57) V 4379,24	0,01
W	(Fe 4000,47/27) W 4008,77	0,20	(Fe 4016,43) W 4008,77	0,05	(Fe 4839,55) W 4843,83	0,50	(Fe 4838,52) W 4843,83	0,50
Si	—	—	—	—	(Fe 6408,04) Si 6371,36	0,50	(Fe 6408,04) Si 6371,36	0,20

liche Intensitätszunahme, da hierbei nur die viel stärkeren Linien Fe 4369,78, Fe 5121,65, Fe 6421,36 noch sichtbar sind.

Zur Lichtzerlegung dient ein Prismenspektroskop mit schwenkbarem Fernrohr und 2 feststehenden 64°-Prismen (Kollimatorobjektiv 26/234 mm, Fernrohrobjectiv 26/234 mm, Okular-Focus 9,7 mm, Brechungsindex  $n_D = 1,7$ , gesamte Dispersion A bis H  $\sim 14^\circ$ ). Weiterhin gelangt zur Anwendung der GH-Steinheil-Spektrograph mit 3 · 60°-Prismen (Kollimatorobjektiv 65/650 mm, Kameraobjektiv 70/640 mm, Brechungsindex des Prismas  $n_D = 1,65$ , gesamte Dispersion B bis H  $\sim 14^\circ$  18 min). Zur Kennzeichnung der erhöhten Auflösung des letzteren Gerätes sei noch erwähnt, daß die Linien Fe 6419,99 und Fe 6421,36 im Bogen bei  $\sim 50$ facher Vergrößerung noch gut getrennt sind, während dies im erwähnten Handspektroskop nicht erreichbar ist. Die Lichtführung erfolgt in beiden Fällen durch Abbildung der Lichtquelle im Kollimator mittels eines Kondensors ( $f = 10$  cm). Durch Verdunkeln des Arbeitsraumes und Abschirmung der Lichtquelle wird die visuelle Erkennbarkeit schwächer Linien begünstigt.

Das Aufsuchen der erwähnten Analysenlinien, die auf Grund einer systematischen Überprüfung mit abgestuften Eichlegierungen als empfindlichste Nachweislinsen ausgewählt worden waren, erfolgt durch Vergleich mit Abbildungen des Bogen- und Funkenspektrums von Eisen<sup>31,32</sup>). Im besonderen bewährte sich die mit verschiedenen Belichtungszeiten ausgeführte Herausgabe des Bogenspektrums von Gatterer u. Junkes durch ihre weitestgehend vervollständigte Wiedergabe und Beifügung schwächer Eisenlinien. Bei Vorhandensein einer zweiten Lichtquelle kann mittels Vergleichsprisma das Vergleichsspektrum auch gleichzeitig abgebildet und beobachtet werden<sup>33</sup>). Die Gewähr für eine genügende Ausleuchtung bietet das Auftreten gewisser schwächer benachbarter Eisenlinien (Sichtlinien). Als Vergleichslinien (homologe Linien) sind diese nur dann verwendbar, wenn die Eisenlinie frei liegt und gleichen Charakter besitzt.

#### Ergebnisse.

Auf Tab. 3 sind die nach den geschilderten verschiedenen Arbeitsbedingungen erhaltenen Nachweisgrenzen gegenübergestellt. Weiterhin sind die zum Nachweis verwendeten Linien und die noch eben sichtbaren Eisenlinien mitgeteilt.

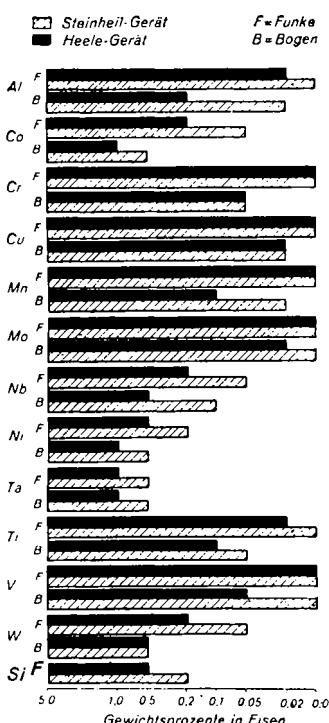


Abb. 8.

Visuelle Nachweisgrenzen von Legierungsbestandteilen.

regungsform in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle den Lichtbogen entbehrließ. Für Sortierungszwecke, die als wesentliches Anwendungsbereich sich auf Gehalte über 0,1 % erstrecken, kann somit meist der Funke mit dem Vorzug der geringeren Materialbeschädigung und besserer Konstanz der Anregung herangezogen werden. Ein Beispiel für eine praktische Anwendung dieser Arbeitsweise zeigt Abb. 9, wo es sich um umhüllte Schweißstäbe handelt, die ohne beachtliche Beschädigung in Serien von über 100 000 Stück in liefer-

fertigem Zustand nochmals sortiert werden mußten. Zu bestimmen waren Unterschiede im Titangehalt zwischen 0,3 und 1 %, deren Abweichung auf die Verwendung von Schmelzen ungeeigneter Chargen zurückzuführen war. Eine geringe Tiefe der Nachweisgrenzen im Funkenlicht zeigen die Legierungsbestandteile Kobalt, Nickel, Tantal und Wolfram, welche erst für Gehalte über 0,5 % visuell noch zu ermitteln sind. Als einziges Metalloid ist Silicium für Gehalte unter 1 % visuell bestimmbar. Zur Schwächung des starken roten Untergrundes darf in diesem Fall nur eine sehr geringe Selbstinduktion gebraucht werden, wodurch die Funkenlinie des Siliciums in den besten Kontrast zum Untergrund gelangt.

Weiterhin läßt die Tabelle erkennen, daß beim Handspektroskop



Abb. 9. Visuelle Schnellsortierung.

beim Nachweisen im violetten Gebiet (Aluminium, Wolfram, Kobalt, Niob) weniger gut sichtbar sind. Dies steht im Einklang mit der stärkeren Lichtabsorption der Prismen aus extra schwerem Flint ( $n_D = 1,7$ ) im kurzwelligen Bereich. Bei dem GH-Gerät macht sich diese zufolge seines nur mittelschweren Flintglases ( $n_D = 1,65$ ) viel weniger geltend; es können daher noch um eine halbe bis zu einer Zehnerpotenz niedriger liegende Nachweisgrenzen erreicht werden. Deinzu folge ist der Gebrauch von extra schwerem Flint — wie auch in neueren Handspektroskopen mit konstanter Ablenkung angewandt — zum Nachweis niedriger Gehalte der erwähnten Legierungsbestandteile nicht geeignet. Um für bestimmte Einzelfälle die günstigsten Sichtbedingungen zu erhalten, ist es mitunter von Vorteil, die geeignete Vergrößerung (Quotient aus Objektiv- und Okularbrennweite) durch Gebrauch von Okularen verschiedener Brennweite zu überprüfen. Durch Verwendung von Anordnungen erhöhter Winkeldispersion können bei den erwähnten Legierungsbestandteilen mäßiger Empfindlichkeit, z. B. Ni, Ta, die visuellen Nachweisgrenzen in den Fällen noch erweitert werden, in denen die Nachweislinsen durch den Untergrund oder benachbarte Fremdlinien des Spektrums erheblich gestört sind. Im allg. ist aber durch den erwähnten Umfang der visuellen Nachweisgrenzen für die Stahlsortierung schon ein weites und ausreichendes Anwendungsbereich gesichert.

#### Schluß.

Die geschilderten Arbeitsverfahren der Emissionsspektralanalyse lassen erkennen, daß ihr universaler Einsatz bei Stahl und Eisen nur in vereinzelten Fällen durch ungenügende Nachweisempfindlichkeit begrenzt wird. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Untersuchungen im wesentlichen erst die Anforderungen der Prüfung unlegierter oder schwach legierter Proben behandeln konnten. Bei der großen Fülle an hochlegierten Werkstoffqualitäten und der Vielfalt ihrer Zusammensetzung gewinnt der dargelegte Vorteil hoher Dispersion noch erhöhte Bedeutung. Der starke Fluß der augenblicklichen Entwicklungsarbeit läßt jedoch erhoffen, daß mit dem weiteren Ausbau der Anregungsverfahren in Verbindung mit einer höheren Zerlegung der Lichtemission auch diese Erfordernisse auf spektralanalytischem Weg gelöst und damit die Bewältigung der verschiedenartigen analytischen Anforderungen erleichtert werden kann.

Die zahlreichen Aufnahmen und Messungen wurden von verschiedenen Mitarbeitern der spektralanalytischen Abteilung vorgenommen. Ich möchte Ihnen allen, insbesondere Herrn H. Hulke und Herrn H. Lümmen sowie Fräulein stud. ass. H. Messing, für ihre gewissenhafte und eifrige Mitarbeit danken.

Eingelegt. 21. Juni 1941. (A. 50.)

<sup>31</sup> G. Scheibe: Tabelle des Funken- und Bogenspektrums des Eisens, Teil II, Bearbeiter G. Limmer, Selbstverlag Füss, Berlin 1932.  
<sup>32</sup> A. Gatterer u. J. Junkes: Arc Spectrum of Iron from 8388—2242, Castel Gandolfo Specula Vaticana 1935.  
<sup>33</sup> O. Schließmann, Arch. Eisenhüttenwes. 8, 159 [1934/35].