

Mitteilung aus dem Laboratorium des Versuchswerkes „A“
des Glawredmets zu Moskau

Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle

II. Mitteilung:

Spektrallinienlichtausgleicher

Von A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. J. Assoskow

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 4. April 1935)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾, in der wir die Ergebnisse der Nachprüfung eines bekannten quantitativen Spektralverfahrens der Grenzverdünnungen brachten, war vermerkt, daß wir, dem Vorschlag von K. A. Snessarew folgend, an einem neuen Spektralverfahren und einem neuen Apparat für die Lichtausgleichung der Spektrallinien mit Hilfe eines durch ein Galvanometer genau abgemessenen elektrischen Lichtes arbeiteten.

Der von uns konstruierte Apparat unterscheidet sich prinzipiell von den bis jetzt vorgeschlagenen Apparaten, z. B. von dem photoelektrischen Komparator der Spektralliniendichtigkeit der amerikanischen Firma Bausch & Lomb²⁾ und den ihm analogen Apparaten der „General Elektrique Co.“, dem A. Hilgers-Apparat und anderen. Er besteht aus einem Spektroskop (Fig. 1), einem Lichtausgleicher, einem Rheostat, einem Galvanometer und einem Akkumulator.

Das Prinzip unseres Apparats ist folgendes: Indem wir durch das Spektroskop eine auf irgendeine Weise erhaltene

¹⁾ Dies. Journ. 141, 327 (1934) und „Redkie Metally“ 5, 42 (1934).

²⁾ „Technika“ 110 (377) vom 24. XI. 34.

Linie beobachten, den Schirm des Ausgleichers auf die entsprechende Dicke stellen und die Glühkraft der Lampe mit

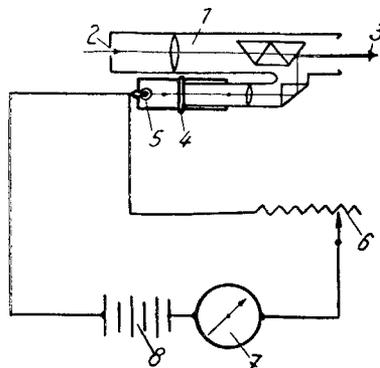


Fig. 1. Schema des Apparats für die Lichtausgleichung der Spektrallinien.

1 = Spektroskop, 2 = Schlitz, 3 = Auge, 4 = Ausgleicherschirm, 5 = Ausgleicherschirm, 6 = Rheostat, 7 = Galvanometer, 8 = Akkumulator

Hilfe des Rheostaten ändern, erhalten wir im Spektroskop ein Blickfeld eines solchen Beleuchtungsgrades, bei dem die beobachtete Linie nicht mehr sichtbar ist. Dieser Stellung entspricht, je nach der Intensität der Linie, eine bestimmte Abweichung des Galvanometerzeigers. Die minimale Angabe des Galvanometers, bei der die Linie verschwindet, dient als Maß der Linienintensität und folglich auch der Konzentration des zu bestimmenden Elementes.

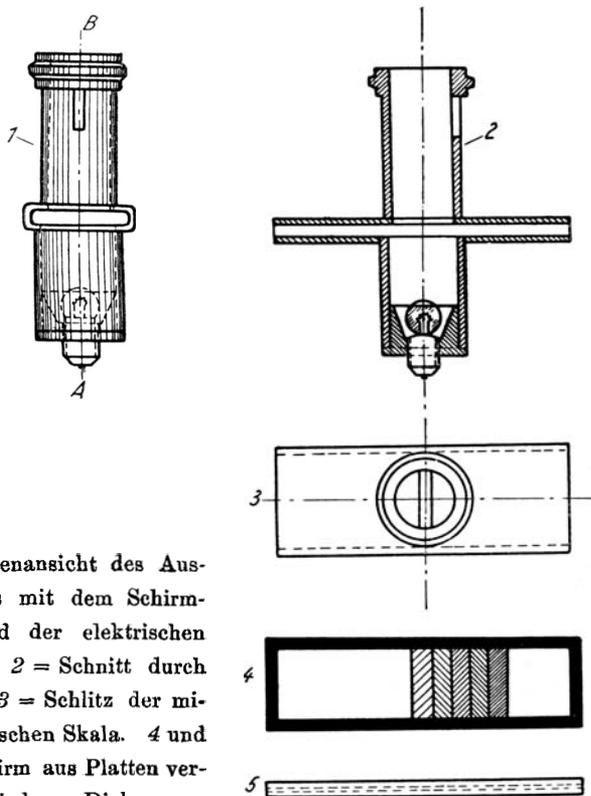
Für die Apparatur, die man leicht selbst ausführen kann, taugt ein beliebiges, mit einer mikrometrischen Skala versehenes Spektroskop (Bunsenspektroskop).

Der Lichtausgleicher (Fig. 2) besteht aus einem kurzen Messingrohr, das an dem geschlossenen Ende mit einer kleinen elektrischen Handlaternenlampe (sicherer sind Diffusionslampen) und einem verstellbaren Schirm versehen ist. Der Schirm besteht aus einem Messingrahmen, in welchen Platten aus rauchfarbenem Glas von verschiedener Dicke oder Papierblättchen (1—10 St.) eingespannt sind.

Die anzuwendende Schirmschichtdicke hängt von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes ab. Die Bestimmung des Schirms ist eine doppelte: erstens zerstreut er das Licht und gibt im Spektroskop ein gleichmäßig beleuchtetes Blickfeld, zweitens gestattet er durch Umstellung auf verschiedene Dicken die Beleuchtungskraft zu ändern, als Ergänzung zu den Änderungen der Glühkraft des Lämpchens.

Der Ausgleicher wird auf das Röhrchen gegenüber dem Schlitz der Mikroskala, die nun entfernt werden muß, fest angesetzt.

Die Apparatur ist vorher zu standardisieren. Nach der Feststellung der Galvanometerangaben, die der uns bekannten Konzentration des zu bestimmenden Elementes entsprechen, wird die Kurve aufgezeichnet und die Bestimmung der un-



1 = Außenansicht des Ausgleichers mit dem Schirmnest und der elektrischen Lampe. 2 = Schnitt durch A—B. 3 = Schlitz der mikrometrischen Skala. 4 und 5 = Schirm aus Platten verschiedener Dicke.

Fig. 2. Lichtausgleicher

bekanntem zu untersuchenden Probe bei strenger Beobachtung der Standardbedingungen durchgeführt. Nach der Kurve wird der Gehalt des zu bestimmenden Elementes gefunden.

Bestimmungsmethode

Das Verfahren und der Apparat wurden bei Lithium-, Natrium- und Bariumbestimmungen geprüft.

Für die Lösungen mit Lithiumgehalt von 1,6—0,0008 g/l wurden die Galvanometerangaben bestimmt (vgl. Tab. 1). Das Spektrum wurde mit Hilfe der Standardflamme des Bunsenbrenners (Bartellampe ist auch geeignet) und der Platindrahtspirale erhalten, wie in unserer ersten Mitteilung beschrieben.

Bei der Bestimmung der Galvanometerabweichungen wurde für die schwächste Lösung die dickste Papierschicht im Schirm benutzt. Bei dicker Schicht ist die ins Spektroskop eindringende Lichtenergiemenge so gering, daß eine bedeutende Glühkraft der Lampe notwendig ist, um die Linie unsichtbar zu machen. Dieses erhöht die Genauigkeit der Bestimmung. Nachdem die Kurve aufgezeichnet war und die Galvanometerangaben für Lösungen unbekannter Konzentration ermittelt, wurde der Lithiumgehalt nach dem Diagramm aufgefunden. Zur Nachprüfung der Apparatur werden von Zeit zu Zeit Bestimmungen mit Lösungen bekannter Konzentration vorgenommen; solche Lösungen müssen immer bei der Hand sein.

Tabelle 1

Verhältnis zwischen der Konzentration der LiCl-Lösungen in g/l und den Galvanometerangaben

Schirm- dicke	Konz. g/l										
	1,6	0,8	0,2	0,16	0,08	0,016	0,012	0,008	0,0016	0,0012	0,0008
1	134	125	119	114	109	102	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	130	124	120	111	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	135	120	115	112

Natriumbestimmung

Bei der Natriumbestimmung muß in Betracht gezogen werden, daß seine Linie, wie bekannt, stets sichtbar bleibt. Aus diesem Grunde wird man damit rechnen müssen, daß einer gewissen Natriumkonzentration nicht diejenige Galvanometerangabe entspricht, bei der die Linie verschwindet, sondern der Unterschied zwischen dieser Angabe und der des blinden Versuches, bei dem die Natriumlinie von den in der Luft enthaltenen Spuren im Moment der Bestimmung erhalten wird. Für Natrium ist also notwendig jedesmal vorher den Nullpunkt des Apparats festzustellen.

In folgender Tab. 2 sind die wiederholten dem Nullpunkt entsprechenden Bestimmungen der Galvanometerangaben zusammengefaßt, so wie die der Natriumkonzentrationsbestimmungen.

Tabelle 2
NaF-Konzentrationen in g/l und die Galvanometerangaben.
Schirm Nr. 3; Flammenspektrum

Bestimmungsnummer	Konz.NaF in g/l	Galvanometerangaben	Nullpunkt	Unterschied
1	0,040	104	88	16
2	0,030	96	88	8
3	0,020	90	88	2
1	0,40	106	90	16
2	0,30	98	90	8
3	0,20	91	90	1
1	0,40	100	84	16
2	0,30	95	86	9
3	0,20	92	90	2

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, stimmen die Zahlen der wiederholten Bestimmungen gut überein. Bedeutend größere Abweichungen sind bei dem Funkenverfahren mit Hilfe einer kleinen Rumkorfrolle zu beobachten. Die größten Abweichungen erreichen 7—8 Galvanometerteilungen. Da aber die Ablesungen rasch (2—3 Ablesungen pro Minute) durchgeführt werden müssen, so kann eine genügende Genauigkeit durch Mittelung der Werte erreicht werden, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist.

Tabelle 3
Galvanometereichung für Natriumbestimmungen.
Funkenspektrum. Schirm 5

Bestimmungsnummern	Galvanometerangaben bei Konz. in mg/l			
	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$0,28 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-2}$
1	97	120	122	132
2	97	112	122	134
3	100	113	124	132
4	93	119	122	133
5	97	113	124	136
6	97	118	122	132
7	97	120	129	133
8	98	120	124	136
9	98	112	129	136
10	92	113	129	136
Mittelwert	96,6	116,0	124,7	134,0

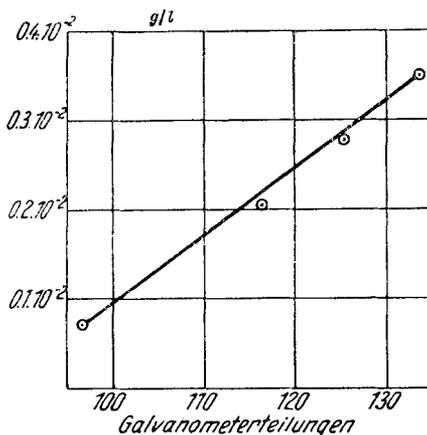


Fig. 3. Kurve der Abhängigkeit zwischen den Galvanometerangaben und der Natriumkonzentration

In Tab. 4 sind die Ablesungen der Galvanometerangaben für verschiedene Chlorbariumkonzentrationen angegeben. Auch in diesem Falle wächst die Mittelangabe mit der Konzentration.

Tabelle 4

Galvanometereichung für Bariumbestimmungen. Funkenspektrum. Schirm 4

Bestimmungsnummer	Galvanometerangaben bei Konz. in g/l			
	3,20	2,66	2,28	2,00
1	132	130	106	102
2	130	116	109	105
3	138	110	114	103
4	134	134	116	105
5	133	128	126	108
6	142	131	120	104
Mittelwert	134,5	124,8	115,1	104,1

Schon in dieser Ausgestaltung kann die beschriebene Methode mit Erfolg bei rasch durchzuführender Kontrolle einiger Betriebsoperationen, z. B. Auslaugen, Waschen von Sedimenten u. dgl. angewandt werden.

Zweck unserer weiteren Arbeit wird sein, die Bestimmungsgenauigkeit zu erhöhen und die Konstruktion des Apparates weiter zu entwickeln. Dies wird den Gegenstand unserer nächsten Mitteilung bilden.

An der Arbeit beteiligte sich Laborant W.N. Petschenkina.