

# Versuche über den spektrographischen Nachweis kleinster Substanzmengen

Von

WALTER SPATH

Aus dem Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften in Wien

(Mit 2 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1932)

## A. Allgemeines und Versuchsanordnungen.

### 1. Problemstellung.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des spektrographischen Nachweises kleinster Substanzmengen. Es handelt sich darum, die bisherigen Methoden dahin zu verändern, daß weniger als bisher noch spektrographisch nachgewiesen werden kann. Diese Versuche über die Empfindlichkeit kleiner Substanzmengen sollen für später durchzuführende Arbeiten über Atomzertrümmerung verwendet werden. Hierbei ist die Mengen- und Konzentrationsempfindlichkeit zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Mengeneempfindlichkeit.

Die bisher kleinsten spektrographisch noch nachweisbaren Mengen geben BAYLE<sup>1</sup> und A. CZAPEK<sup>2</sup> an. Ersterer verwendete als Anregungsart den Funken. Es konnte auf diese Weise noch nachgewiesen werden:  $10^{-10}$  g Pb,  $10^{-10}$  g Mn,  $10^{-8}$  g Zn usw. A. CZAPEK gibt an, daß erhöhte Empfindlichkeit im Abreibbogen erreicht werden kann gegenüber dem Funken. Seine Versuche führte A. CZAPEK mit As und Te auf Cu- und Ag-Elektroden aus und konnte im Abreibbogen noch  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  g As,  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  g Te,  $10^{-8}$  g Po nachweisen. GERLACH<sup>3</sup> berichtet über den Nachweis von Te, As, S, Se, daß diese Elemente im Funken eine geringe Empfindlichkeit besitzen, da dieselben ihrer großen Flüchtigkeit wegen aus der Funkenbahn entweichen, bevor sie

<sup>1</sup> BAYLE, Compt. rend. 185, 1927, S. 1325.

<sup>2</sup> A. CZAPEK, Mitt. d. Ra-Inst. 268, 1930.

<sup>3</sup> GERLACH, Die chem. Emissionsspektralanalyse, 1930, S. 53.

noch angeregt werden. Daher ist es erklärlich, daß für As und Te der Abreißbogen empfindlicher ist.

Da also mit Funken und Abreißbogen schon beträchtliche Empfindlichkeiten festgestellt wurden, so mußten beide Methoden bei den einzelnen Substanzmengen verglichen werden.

## 2. Spekt ral a p p a r a t .

Die Aufnahmen wurden unter anderem mit einem sehr lichtstarken Modell der Firma Leiss durchgeführt. Der Durchmesser der Kollimator- und Objektivlinse beträgt 6 *cm*, die Entfernung von Spalt und Kollimatorlinse 30 *cm*. Diese hohe Lichtstärke konnte für scharfe Spektren jedoch nicht ausgenützt werden. Der Apparat wurde meist auf eine Lichtstärke 1 : 15 abgeblendet. Die Länge des Gesamtspektrums von 6000—2100 ÅE beträgt 9·3 *cm*.

## 3. Lichtquelle und Kondens or .

Wir müssen die bisher verwendeten Anordnungen von Kondens or und Lichtquelle immer dahin prüfen, ob sie für unsere Aufgabe die zweckmäßigsten darstellen und den Weg des Lichtes genauestens von seinem Ursprung, dem angeregten Atom, bis zur photographischen Platte studieren. Die Einstellung der Lichtquelle auf den Spalt erfolgte so, daß hinter der Lichtquelle in der optischen Achse eine Lampe aufgestellt und durch den Kondens or so ein scharfes Schattenbild auf demselben entworfen wurde. Für den ultravioletten Teil des Spektrums wurde die Lichtquelle zuerst für das sichtbare Licht fokussiert und dann der Kondens or um ein bestimmtes ausprobiertes Stück verschoben. Auf diese Weise konnte für jeden Spektralbereich die günstigste Ausnützbarkeit der Lichtquelle erreicht werden. Es erwies sich als vorteilhaft, den Abstand der Elektroden bei der Anregungsart mittels Funken möglichst klein zu halten, da die Konzentration des Metaldampfes in der unmittelbaren Umgebung der Elektroden am größten ist, das Bild auf dem Spalt und damit auch die Spektrallinien viel intensiver werden. Für die Mengeneempfindlichkeit im Funken erwiesen sich Elektroden mit einer kreisflächenförmigen Endfläche von 2 *mm* Durchmesser als am geeignetsten. Diese Elektroden standen einander in einer Entfernung von  $\frac{1}{4}$  *mm* gegenüber, und wenn die Lichtquelle auf den Spalt fokussiert war, so zeigte sich auf den Platten ein Spektrum mit sehr kurzen Linien. Die Elektroden wurden nun um 90° gedreht und der Elektroden-

zwischenraum möglichst genau auf dem Spalt abgebildet. Die Änderung der Gestalt des Spektrums, die wir durch diese neue Stellung der Elektroden erreichten, besteht darin, daß die Spektrallinien bei gleicher Intensität, dem Bild der Lichtquelle auf dem Spalt entsprechend, jetzt viel länger werden, nur muß auf das Zusammenfallen von Spalt und Schattenbild des Elektrodenzwischenraumes genau geachtet werden. Um die auf diese Weise entstandenen Spektrallinien auf der Platte mehr zu konzentrieren, wurde zwischen Platte und Objektivlinse eine Zylinderlinse eingeschaltet. Die Versuche wurden mit einem Spektralapparat von Zeiß durchgeführt, der infolge der Verstellbarkeit der Prismen jede Wellenlänge normal auf die Platte einfallend machen kann. Für die Beobachtung des sichtbaren Spektrums auf der Mattscheibe erwies sich die Konzentration der Linien mit der Zylinderlinse als sehr vorteilhaft. Es konnten viele Linien noch beobachtet werden, die bei Ausschaltung der Zylinderlinse nicht mehr sichtbar waren. Bei den photographischen Aufnahmen zeigte sich jedoch nach längerer Exposition ein störender kontinuierlicher Hintergrund, welcher daher kommt, daß falsches Licht, welches auch ohne Zylinderlinse sich bemerkbar macht, durch das Einschalten derselben konzentriert wird. Diese Methode bietet nur Vorteile bei Substanzen, die äußerst rasch flüchtig sind und daher nur ganz kurze Expositionszeiten verlangen.

#### 4. Die Herstellung der Elektroden und definierten kleinen Substanzmengen.

Die Elektroden wurden aus Blechen oder Reguli herausgeschnitten oder gesägt und in entsprechenden Klemmschrauben befestigt. Lag wenig Elektrodenmaterial vor, z. B. bei gereinigtem Ag, so wurden kleine geschmolzene Kügelchen mit Papier umhüllt, zu Plättchen flachgepreßt, auf einen nagelartigen Träger mit Kaltlötpaste aufge kittet und auf der Seite mit Gips umgeben. Die kleinen definierten Substanzmengen, die auf die Elektroden gebracht werden sollten, wurden aus verdünnten Salzlösungen hergestellt. Es erwies sich als günstiger, das Präparat auf einer möglichst kleinen Fläche auf den Elektroden aufzubringen als in Gestalt eines großen Tropfens. Das Aufbringen des Präparates auf eine kleine Fläche wurde mit einer Pipette durchgeführt, die folgende Gestalt hatte:

Bei *A* ist eine sehr enge Öffnung, durch die die verdünnte

Salzlösung in die Pipette eingesaugt wird und infolge der Kapillarität aus ihr nicht heraustreten kann, außer wenn man bei *B* hineinbläst. Zwischen zwei Marken *C* und *D* befindet sich ein bestimmtes geeichtes Volumen, z. B. wie es bei einer verwendeten Pipette der Fall war,  $\frac{1}{87} \text{ cm}^3$ . Nachdem nun in die



Fig. 1.

Pipette bis *D* die verdünnte Lösung bekannter Konzentration eingesaugt worden war, wurde sie wie ein Schreibstift gefaßt und auf die Elektrode sanft aufgetastet. Es bleiben so winzige Tröpfchen auf der Metalloberfläche haften. Es können z. B. 10.000 bis 20.000 solcher Tröpfchen aus einem Kubikzentimeter erhalten werden. Auf der Elektrode, die immer erwärmt wurde, damit die Tröpfchen rascher verdunsten können, war mit einer Stahlnadel eine kleine Vertiefung in der Mitte gemacht worden, auf die die Tröpfchen aufgesetzt wurden. Die Lösungen wurden in bestimmten bezeichneten Bechergläsern und Büretten, von denen jedes nur für eine Konzentration bestimmt war, hergestellt. Um die Homogenität der Lösungen zu erzielen, leitete ich immer zirka 10 Minuten lang Luft durch dieselben. Die hochverdünnten Lösungen mußten immer frisch angefertigt werden, da eine ältere Lösung, wenn sie spektrographisch untersucht wurde, nicht mehr dieselbe Konzentration aufwies, die sie anfangs zeigte, sondern eine viel kleinere. Es ist ja bekannt, daß bei derartigen hochverdünnten Lösungen die Metallionen von den Gefäßwänden adsorbiert werden. Die Reproduzierbarkeit der Spektralreaktion bei solchen stets frisch hergestellten verdünnten Lösungen ist eine gute. Die kleinen Schwankungen in der Intensität der letzten Linien rühren von den vielen Nebenumständen her, die bei den Aufnahmen zu berücksichtigen sind.

##### 5. Elektrische Anordnungen zur Erzeugung des Abreißbogens und Funkens.

Für die Versuche mit dem Abreißbogen wurde dieselbe Apparatur wie bei A. CZAPEK<sup>4</sup> verwendet. Zur Erzeugung des Funkens diente folgende Anordnung:

Von der Gleichspannung 220 Volt wird der Strom über den Wehnelt-Unterbrecher *U*, den Widerstand *W* und über das Amperemeter *A* der Primärspule zugeführt. An die Sekundärklemmen

<sup>4</sup> l. c.

des Transformators ist ein Schwingungskreis, bestehend aus Kapazität und Selbstinduktion, die variiert werden können, abgeschlossen. Durch Veränderung der Größe des Kondensators und

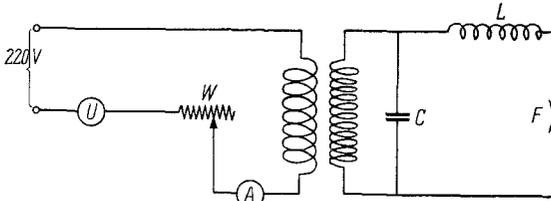


Fig. 2.

der Selbstinduktion können nun die verschiedensten Entladungsbedingungen hergestellt werden. Es erübrigt sich wohl, hier auf diese Dinge näher einzugehen.

#### 6. Reinigungsmethoden der Unterlage.

Die ersten Versuche wurden mit Cd angestellt. Wegen der leichten Übersicht das Ag-Spektrums, wurde dieses als Elektrodensubstanz gewählt. Das hierzu verwendete Silberblech z. A. von Kahlbaum und viele andere Arten zeigten spektrographisch einen minimalen Cd-Gehalt an, weshalb das Ag gereinigt werden mußte. Zuerst möge eine Methode geschildert werden, welche gestattete, Cd-freies oder besser Cd-verarmtes Ag zu liefern. GERLACH<sup>5</sup> und SCHWEITZER geben bei ihren Untersuchungen über Konzentrationsempfindlichkeit an, daß es notwendig sei, bei hochverdünnten Legierungen, wenn die in geringer Menge vorhandene Komponente leicht flüchtig ist, zuerst eine Zeitlang abzufunken, damit nicht eine erhöhte Konzentration vorgetäuscht werde. Denn es wurde beobachtet, daß die Intensität der Linien des leicht verdampfbaren Metalls, wenn hintereinander Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit ausgeführt werden, zuerst größere Werte aufweist und hierauf abfällt. Bei unserem Cd-haltigen Ag zeigte sich ebenfalls, wenn hintereinander Aufnahmen derselben Elektroden im Funken hergestellt wurden, auf den ersten Aufnahmen eine Spur der letzten Cd-Linie 2288 ÅE, während sie nach einigen Minuten Expositionszeit gänzlich verschwunden war. Das Cd als leichter flüchtiger Bestandteil wird aus einer bestimmten Tiefe des Ag herausverdampfen und dadurch tritt eben eine Verarmung der Elektroden an Cd ein. Da also nach dem Abfunken des Ag die Cd-Linie nicht mehr hervor-

<sup>5</sup> Z. physikal. u. allg. Chem. 173, 1928, S. 92 ff.

trat, so konnte dieses so behandelte Ag für die Versuche über Cd-Empfindlichkeit im Funken verwendet werden. Bei den spektrographischen Untersuchungen des abgefunkteten Ag *im Abreibbogen* zeigte sich noch eine Spur der Cd-Linie, wenn im Funken diese Linie nicht mehr auftrat. Das Spektrum des abgefunkteten Ag wurde hintereinander je eine Viertelstunde lang im Abreibbogen aufgenommen. Auf der ersten Aufnahme nach dem Abfunken zeigte sich, wie schon gesagt, eine Spur der Cd-Linie, aber viel schwächer als auf dem unabgefunkteten Ag. Auf den weiteren Aufnahmen stieg ihre Intensität wieder an. Die Abnahme des Cd-Gehaltes ist also nur auf die oberste Fläche beschränkt, und wir können aus diesem Versuch die Lehre ziehen, daß für die hochverdünnte Legierung Cd in Ag der Abreibbogen eine erhöhte Empfindlichkeit besitzt. Für die Untersuchungen im Abreibbogen mußten also andere Methoden zur Reinigung des Ag vom Cd herangezogen werden.

Chemische Reinigung des Silbers: Als Ausgangssubstanz diente  $\text{AgNO}_3$  z. A. von Kahlbaum; das aus demselben mittels Elektrolyse mit KCN gewonnene Ag zeigte jedoch spektrographisch eine Spur von Cd an, weshalb das  $\text{AgNO}_3$  gereinigt werden mußte. Das  $\text{AgNO}_3$  wurde mit verdünnter HCl versetzt, das entstandene AgCl in konzentriertem  $\text{NH}_3$  gelöst und aus der Lösung das AgCl wieder mit  $\text{HNO}_3$  ausgeschieden. Der Prozeß wurde siebenmal wiederholt und hierauf das AgCl im Überschuß von KCN gelöst und elektrolysiert. Durch diesen Prozeß konnte keine vollständige spektrographische Reinheit erzielt werden, wenn auch die Cd-Linien bereits schwächer waren als auf dem ungereinigten Ag. Es seien nun zwei Verfahren angegeben, welche das Ag so weit vom Cd befreien, daß spektrographisch keine Spur einer Cd-Linie mehr zu erkennen war. Aus einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde das AgCl mit verdünnter HCl ausgefällt und der entstandene Niederschlag drei Monate hindurch in wiederholt erneuerter 2 n. HCl-Lösung stehen gelassen. Das AgCl wurde hierauf in  $\text{NH}_3$  gelöst und auf einer rotierenden zylinderförmigen Elektrode aus Ag-Blech das Ag elektrolytisch niedergeschlagen. Der lose haftende kristallinische Niederschlag konnte mit Papier abgestreift werden und wurde in einem Tiegel in der  $\text{O}_2$ -Flamme zusammengeschmolzen. In diesem Ag fand sich nicht die geringste Spur von Cd. Als weiteres Reinigungsverfahren sei folgendes erwähnt: Dasselbe  $\text{AgNO}_3$  wurde mit verdünnter HCl versetzt und der entstan-

dene Niederschlag von  $\text{AgCl}$  in konzentriertem  $\text{NH}_3$  gelöst. Diese Lösung wurde drei Tage lang, bis eben der  $\text{NH}_3$  größtenteils verdampft war, im Dunkeln stehen gelassen. Das  $\text{AgCl}$  kristallisierte aus, u. zw. in schönen, durchscheinenden regulären Kristallen (bis  $\frac{3}{4}$  mm Kantenlänge). Es war zu erwarten, daß hier kein Einbau des Cd in das Kristallgitter des  $\text{AgCl}$  stattfindet, da ja das  $\text{CdCl}_2$  rhombisch kristallisiert und auch keine Mischkristalle der beiden Chloride bekannt sind. Tatsächlich zeigte das Ag, das aus dem  $\text{AgCl}$  genau so wie früher hergestellt worden war, keine Spur der Cd-Linie. Für die später erwähnten Versuche mit Tl, Li, As und Sr konnte gewöhnlicher Ag-Draht als Elektrode verwendet werden, da in der Umgebung der letzten Linien dieser Elemente keine störenden Linien auftraten.

## B. Versuchsergebnisse.

### 7. Versuche über die spektrographische Mengenempfindlichkeit von Kadmium.

Bei Verwendung des oben beschriebenen Spektralapparates von Leiss zeigte sich bei den Untersuchungen im Abreibbogen in Anbetracht der größeren Lichtstärke und der besseren Anordnungsmöglichkeit vor dem Spalt eine Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber der Anordnung, welche A. CZAPEK verwendet hat. Die Empfindlichkeit konnte auch noch dadurch um etwa eine halbe Zehnerpotenz gesteigert werden, daß das Präparat auf eine ganz kleine Stelle in der Mitte der Elektrode mittels der schon erwähnten Pipette aufgetragen wurde. Es wurde nun auf dem gereinigten Ag  $10^{-10}$  g Cd aufgetragen und in  $\text{O}_2$  exponiert. Aufnahme 6 zeigt uns die Intensität der Cd-Linie 2288 ÅE. Bei den Aufnahmen 4 und 5 ersehen wir die Intensitäten der Cd-Linie bei  $10^{-8}$  und  $10^{-9}$  g Cd. Bei kleineren Mengen versagt die Spektralreaktion, so daß  $10^{-10}$  g die kleinste im Abreibbogen nachgewiesene Menge darstellt.

Die Versuche im Funken wurden mit der Apparatur, die bereits früher kurz beschrieben, durchgeführt. Die verwendete Kapazität betrug bei den meisten Versuchen 1850 cm und die Selbstinduktion  $1.5 \cdot 10^{-4}$  Henry. Bei diesen Werten der Selbstinduktion wurde das Linienspektrum des Sauerstoffes gänzlich zurückgedrängt und auch das N-Bandenspektrum trat sehr stark zurück. Die oben angegebene Kapazität erwies sich auch als günstig, denn mit kleineren Kapazitäten bzw. ohne Kapazität konnten nicht so hohe Mengenempfindlichkeiten konstatiert werden. Um die Intensitäten der letzten empfindlichen Linien des

Cd 2265 Å E (Funkenlinie) und 2288 Å E (Bogenlinie) bei verschiedenen Entladungsbedingungen zu vergleichen, wurden für jede Variation derselben  $10^{-9}$  g Cd aufgetragen und exponiert. Ohne Selbstinduktion war nur die Linie 2265 Å E zu sehen. Mit steigender Selbstinduktion aber zeigte sich immer stärker die Bogenlinie, während die Funkenlinie etwas schwächer wurde. Wir können also beim Funken zwei Linien zum Nachweis des Cd heranziehen. Das Präparat wurde auf Elektroden verschiedenster Größe immer auf eine kleine Stelle in der Mitte aufgetragen. Die besten Resultate ergaben sich bei Elektroden mit kreisflächenförmiger Endfläche von 2 mm Durchmesser und die in einer Entfernung von  $\frac{1}{4}$  mm gegenüberstanden. Besonders deutlich zeigt sich der Erfolg, der mit diesen Elektroden erzielt wurde, bei Aufnahmen, bei denen  $10^{-8}$  g Cd serienweise je 10 sec. hintereinander exponiert wurde. Bei Elektroden mit 1 mm Durchmesser konnte das Präparat zirka 130 sec. lang nachgewiesen werden, während bei den neuen Elektroden die Cd-Linie zirka 490 sec. lang sichtbar war. Die Empfindlichkeitssteigerung beträgt zirka eine Zehnerpotenz.

Die Erklärung dafür scheint folgende zu sein: Bei den breiten Elektroden, die ja nur  $\frac{1}{4}$  mm voneinander gegenüberstehen, muß jedes verdampfte Molekül, Atom oder Ion von der Mitte aus einen viel längeren Weg im Funken beschreiben, ehe es in die Umgebung, also aus der Wirkungssphäre unseres Prozesses gelangen kann. Auf diesem längeren Wege wird es viel öfter angeregt und eine geringe Substanzmenge sendet so mehr Licht aus als bei anderen Elektrodenstellungen. Mit dieser Anordnung konnte noch  $10^{-10}$  g Cd im Funken nachgewiesen werden. Die Aufnahme 7 zeigt uns die Intensität der Linien bei  $10^{-10}$  g. Die Belichtungszeit bei dieser Aufnahme betrug zwei Minuten. Auch auf den Spektrogrammen, die hintereinander aufgenommen wurden, zeigte sich noch eine Spur der Cd-Linie. Trotzdem scheint eine längere Ausdehnung der Exposition wegen des auftretenden störenden Hintergrundes nichts zu versprechen.

#### 8. Untersuchung anderer Elemente.

Nachdem für Cd speziell die günstigsten Bedingungen für die spektrographische Erfassung so kleiner Substanzmengen bestimmt worden waren, wurden auch andere Elemente untersucht. Hierbei zeigte sich, daß für diejenigen Elemente, deren letzte Linien Bogenlinien sind, der Abreißbogen, während für Funken-

linien der kondensierte Funke geeigneter zu sein scheint. So zeigte sich bei Mn, das auf Cu-Elektroden untersucht wurde, eine höhere Empfindlichkeit im Funken, was ja auch erklärlich ist, da die letzte Linie 2576 Å E eine Funkenlinie ist und in der ionenreicheren Lichtquelle viel stärker angeregt wird als im Abreißbogen. Es konnte im Funken noch  $10^{-10}$  g Mn festgestellt werden, im Abreißbogen  $10^{-8}$  g Mn. Bei der Untersuchung anderer Elemente ergaben sich höchste Empfindlichkeiten von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  g. So konnten noch im Funken nachgewiesen werden:  $10^{-7}$  g As,  $10^{-7}$  g Te,  $10^{-9}$  g Li und  $10^{-11}$  g Sr. Im Abreißbogen:  $10^{-9}$  g Tl,  $10^{-9}$  g Te.

#### 9. Begrenzung der spektrographischen Nachweisbarkeit.

Der wichtigste der Faktoren, die unsere Spektralreaktion begrenzen, ist der Hintergrund, die allgemeine Schwärzung, die bei längeren Expositionen stark hervortritt und die Sichtbarkeit schwacher Linien außerordentlich beeinträchtigt oder deren Feststellung gänzlich verhindert. Über den Ursprung dieses Hintergrundes siehe GERLACH<sup>6</sup>. Es können dadurch kleine Substanzmengen, wie  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  g, nicht einmal während der Zeit, in der sie zwischen den Elektroden im Funken verweilen, exponiert werden, sondern viel kürzer. Es ist zu erwarten, daß mit einem Spektralapparat mit sehr großer Dispersion und gleicher Lichtstärke wie der unsere z. B. durch Verlängerung der Expositionszeit durch Summation der Intensitäten der Linien, die bei den einzelnen Teilaufnahmen erhalten werden, viel stärkere Linien resultieren und weiter noch weniger als bisher nachgewiesen werden kann.

#### 10. Zusammenfassung.

Je nach dem nachzuweisenden Element konnten im Abreißbogen und Funken noch Substanzmengen von der Größenordnung  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  g nachgewiesen werden, und die erreichten Empfindlichkeiten betragen im Funken:  $10^{-10}$  g Cd,  $10^{-10}$  g Mn,  $10^{-8}$  g Tl,  $10^{-7}$  g Te,  $10^{-7}$  g As,  $10^{-9}$  g Li,  $10^{-11}$  g Sr, im Abreißbogen:  $10^{-10}$  g Cd,  $10^{-8}$  g Mn,  $10^{-9}$  g Te,  $10^{-9}$  g Tl. Diese mit den hier verwendeten Anordnungen erreichten Empfindlichkeiten können mit den Mitteln der heutigen Experimentiertechnik sicher noch auf dem diskutierten Wege gesteigert werden.

<sup>6</sup> GERLACH, Die chem. Emissionsspektralanalyse, 1930, S. 15.