

ANLEITUNGEN FÜR DIE CHEMISCHE
LABORATORIUMSPRAXIS

HERAUSGEGEBEN VON H. MAYER-KAUPP

----- BAND I -----

SEITH UND RUTHARDT

CHEMISCHE
SPEKTRALANALYSE

EINE ANLEITUNG ZUR ERLERNUNG
UND AUSFÜHRUNG
VON EMISSIONS-SPEKTRALANALYSEN

FÜNFTE, NEU BEARBEITETE AUFLAGE

VON

WALTER ROLLWAGEN

MIT 80 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND EINER TAFEL



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-540-02245-9 ISBN 978-3-662-00648-1 (cBook)
DOI 10.1007/978-3-662-00648-1

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, dieses
Buch oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen

© 1958 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag OHG, Berlin • Göttingen • Heidelberg 1958
Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1958

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw.
in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der
Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-
Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt
werden dürfen

Vorwort zur fünften Auflage

Am 24. August 1956 verstarb Herr Professor WOLFGANG SEITH. Sein Tod bedrohte auch den Weiterbestand des vorliegenden Buches, das sich im Laufe der Jahre manche Freunde erworben hat; pflegte er es doch mit besonderer Hingabe und widmete sich seiner Verbesserung bei jeder neuen Auflage. Mein eigenes Arbeitsgebiet hat sich seit Jahren so sehr von der Spektrochemie entfernt, daß ich selbst für eine Neubearbeitung nicht mehr in Betracht komme. Ich mußte also Umschau halten, wer zur Weiterführung geeignet wäre. Auf Grund meiner langjährigen Freundschaft mit SEITH wird jeder verstehen, daß ich bei der Wahl nicht nur fachliche Gesichtspunkte berücksichtigte, sondern auch einen Bearbeiter finden wollte, der über Jahre mit SEITH persönlich verbunden war. Ich habe deshalb im Einvernehmen mit dem Springer-Verlag Herrn Professor Dr. ROLLWAGEN gebeten, die Seithsche Arbeit fortzusetzen und danke ihm auch an dieser Stelle, daß er sich dazu bereit erklärt hat.

K. RUTHARDT

Hanau, im April 1957

Vorwort des Bearbeiters der fünften Auflage

Ein ständig wachsender Kreis in wissenschaftlichen Laboratorien und technischen Fertigungsstellen bedient sich physikalischer Methoden. Es handelt sich dabei meist um Personen, die sich nicht mit Physik, zum mindesten nicht als Hauptfach ihrer Ausbildung, beschäftigt haben. Bei aller Liebe zur Gründlichkeit und zur Systematik muß es eine Utopie bleiben, von diesem Kreis generell so fundierte physikalische Kenntnisse zu fordern, daß er die benutzten Methoden hinsichtlich ihrer physikalischen Gesetzmäßigkeiten *kritisch* wertet. Man darf nicht vergessen, daß gerade die Grundbegriffe der Physik besonders schwer verständlich sind, wenn sie nicht zur täglichen geistigen Übung gehören. Soll darum die vorliegende Anleitung ihrem Leserkreis gerecht werden, dann muß sie sich auf ein Minimum an physikalischen Zusammenhängen beschränken. Ich bin für die Neubearbeitung von dem Bestreben ausgegangen, jede nicht unmittelbar für die Ausschöpfung der Methode notwendige Gesetzmäßigkeit auszulassen; z. B. sind diesem Ziel Andeutungen über die Term-Zuordnung der Spektrallinien zum Opfer gefallen, oder Einzelheiten über die Physik der Gasentladungen, über den lichtelektrischen Effekt und die Theorie der optischen Instrumente. Es wurde aber sorgfältig darauf geachtet, die Zusammenhänge so weit aufzuzeigen, daß der aufmerksame Leser Wesen und Grenze der Methode erkennt und somit vor einer falschen Einschätzung ihrer Leistungsfähigkeit bewahrt wird.

Gegenüber den vorangegangenen Auflagen schien mir andererseits notwendig, die handwerklichen Hinweise wesentlich ausführlicher zu bringen. Dies kommt auch dem ursprünglichen Plan dieser Reihe entgegen, von der ihr Begründer E. ZINTL unter anderem sagt: „Sie sollen aber jene technischen Kleinigkeiten daraus ersehen, für die der Anfänger erfahrungsgemäß das meiste Lehrgeld zahlen muß, und die auch den Fortgeschrittenen oft genug ärgern, da sie in keinem Lehrbuch veröffentlicht sind und oft nur als ungeschriebene Spezialerfahrung einiger Laboratorien vorliegen“. Daraus ergab sich zwangsläufig die Notwendigkeit, die Disposition des ganzen Buches dem didaktischen Plan enger anzupassen.

Herr Dr. RUTHARDT hat mir mitgeteilt, daß Herr Professor SERTH für diese Auflage gleichfalls an eine wesentliche Umarbeitung

dachte, die über die natürlich immer notwendige Anpassung an den augenblicklichen Stand des Wissens hinausgehen sollte. Ich weiß nicht, in welchem Sinne diese Umarbeitung geplant war, denn der Abschied von diesem unvergeßlichen Kollegen kam unerwartet, ohne ein Wort des Vermächtnisses. Wer ihn gekannt hat, weiß, daß ihm vor allem am Herzen lag, seine Sache klar, ehrlich und einfach vorzutragen. Möge es im Andenken an ihn gelungen sein, von diesem Geist in der 5. Auflage möglichst viel zu erhalten.

Für die Herstellung der neuen Abbildungen standen mir durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor WALTHER GERLACH die spektralanalytischen Einrichtungen seines Institutes zur Verfügung. Ich danke ihm herzlich für diese Hilfe, besonders auch Herrn cand. phys. FROMM, Frl. cand. phys. A. JÄGER aus dem II. phys. Inst., Herrn Prof. E. PREUSS, der die Spektralaufnahmen zu Abbildung 7 beigesteuert hat, meiner Sekretärin Frl. F. ORTH und den Mitarbeitern des Springer-Verlages für die gewissenhafte und präzise Verwirklichung aller Wünsche. Zahlreiche Herstellerfirmen von Geräten für die Spektralanalyse waren so freundlich, Bildmaterial beizusteuern.

München, im Oktober 1957.

W. ROLLWAGEN

II. phys. Inst. der Universität

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Einleitung | 1 |
| I. Abschnitt: Theoretische und experimentelle Vorbereitung | |
| 1. Kapitel: Allgemeine Grundlagen | 3 |
| § 1. Die Lichtemission der Atome | 3 |
| § 2. Die Farbzerlegung des Lichts | 4 |
| a) Der Prismenspektralapparat | 4 |
| b) Der Gitterspektralapparat | 8 |
| c) Filter | 13 |
| § 3. Die Empfänger | 16 |
| a) Die Photoplatte | 16 |
| b) Photozelle und Photozellenvervielfacher | 17 |
| § 4. Die Lichtführung in optischen Anordnungen | 19 |
| § 5. Anregungsarten | 19 |
| a) Flamme | 21 |
| b) Bogenentladung | 21 |
| c) Funkenentladung | 22 |
| d) Spezial-Entladungen | 24 |
| 2. Kapitel: Experimentelle Grundlagen (Aufg. 1—24) | 24 |
| § 6. Das Arbeiten mit dem Spektralapparat (Aufg. 1—6) | 24 |
| Aufgabe 1: Einrichtung eines Arbeitsplatzes mit Prismenspek- trograph und erste Aufnahmen | 24 |
| Aufgabe 2: Prüfung eines Prismenspektrographen | 30 |
| Aufgabe 3: Prüfung eines Gitterspektrographen | 35 |
| Aufgabe 4: Lichtverteilung in den Spektrallinien bei Be- leuchtung ohne Hilfslinsen | 37 |
| Aufgabe 5: Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt. | 37 |
| Aufgabe 6: Gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes ohne Licht- verlust | 39 |
| § 7. Das Arbeiten mit dem Projektor (Aufg. 7 und 8) | 42 |
| Aufgabe 7: Prüfung und Wartung des Projektors | 42 |
| Aufgabe 8: Bestimmung der Wellenlängen in einem Fe-Spek- trum und Herstellung einer Meßlehre des Fe-Spek- trums | 45 |
| § 8. Spektren und letzte Linien (Aufg. 9—11) | 48 |
| Aufgabe 9: Vergleich der Anregungsarten | 50 |
| Aufgabe 10: Herstellung von Plattenlehren | 51 |
| Aufgabe 11: Herstellung einer Fe-Lehrentafel | 55 |
| § 9. Das Arbeiten mit dem Photometer (Aufg. 12—17) | 56 |
| Aufgabe 12: Prüfung und Wartung des Photometers | 56 |
| Aufgabe 13: Schwärzungs- (<i>S</i>) und Seidelwerte (<i>W</i>) verschieden starker Spektrallinien als Funktion der Photometer- Spaltbreite | 60 |

| | | |
|----------------------------------|--|-----|
| Aufgabe 14: | Schwärzung einer Spektrallinie eines linienarmen Spektrums als Funktion der Spektrographen-Spaltbreite | 62 |
| Aufgabe 15: | Vergleich der Messung von ΔS und S bei Benutzung einer linearen und einer logarithmischen Skala | 63 |
| Aufgabe 16: | Prüfung der homogenen Ausleuchtung von Spektrallinien | 63 |
| Aufgabe 17: | Prüfung auf gleichmäßige Schwächung innerhalb der einzelnen Stufen eines Stufenfilters und auf die Schwächungswerte als Funktion der Lichtwellenlänge im Sichtbaren. | 63 |
| § 10. | Die photographische Platte (Aufg. 18—22) | 64 |
| Aufgabe 18: | Bestimmung von $S = f(\log J)$ und $\gamma = \varphi(\lambda)$ | 65 |
| Aufgabe 19: | Schwärzungskurve und Entwicklungsdauer (T_E) | 66 |
| Aufgabe 20: | Bestimmung des Schwarzschild-Exponenten p | 67 |
| Aufgabe 21: | Die Farbempfindlichkeit | 67 |
| Aufgabe 22: | Die Seidelkurve | 69 |
| § 11. | Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien (Aufg. 23 und 24) . . | 72 |
| Aufgabe 23: | Intensitätsverhältnis eines Linienpaares in verschiedenen Schwärzungsbereichen | 72 |
| Aufgabe 24: | Intensitätsverhältnis eines Linienpaares auf kontinuierlichem Untergrund in verschiedenen Schwärzungsbereichen. | 73 |
| II. Abschnitt: Analytischer Teil | | |
| 3. Kapitel: | Zusammenfassende Einführung in die Emissionsspektalanalyse | 76 |
| 4. Kapitel: | Die qualitative Analyse (Aufg. 25—35) | 79 |
| Aufgabe 25: | Reinheitsprüfung und Reinigung von Spektrokohlen | 80 |
| Aufgabe 26: | Analyse technischer Legierungen | 82 |
| Aufgabe 27: | Reinheitsprüfung von Metallen (Koinzidenzen und Kontroll-Linien) | 84 |
| Aufgabe 28: | Untersuchung weißer Malerfarben | 88 |
| Aufgabe 29: | Vorschläge für Übungsanalysen mit Hinweisen | 91 |
| Aufgabe 30: | Analyse von Oberflächenschichten | 92 |
| Aufgabe 31: | Analyse bei verschiedenen Anregungsbedingungen . . | 94 |
| Aufgabe 32: | Lokalanalyse | 95 |
| Aufgabe 33: | Erhitzungsanalyse | 97 |
| Aufgabe 34: | Qualitative Analyse höchster Nachweisempfindlichkeit durch elektrolytische Anreicherung | 97 |
| Aufgabe 35: | Einfluß der Gasatmosphäre | 99 |
| 5. Kapitel: | Halbquantitative Analyse (Aufg. 36—38) | 100 |
| Aufgabe 36: | Ungefähre Konzentrationsbestimmung durch Vergleich der Spektren von Probe und Testen | 100 |
| Aufgabe 37: | Homologe Linien und Fixierungspaar | 102 |
| Aufgabe 38: | Beispiele aus der Praxis | 109 |
| 6. Kapitel: | Die quantitative Analyse (Aufg. 39—46) | 112 |
| Aufgabe 39: | Schwärzungsvergleich | 112 |
| Aufgabe 40: | Drei- und Zweilinienv erfahren | 115 |
| Aufgabe 41: | Intensitätsvergleich | 120 |
| Aufgabe 42: | Das Rechenbrett | 122 |

| | |
|--|-----|
| Aufgabe 43: Lösungsanalyse im Funken | 125 |
| Aufgabe 44: Bestimmung des Vanadinegehaltes in eisenhaltigem Passauer Graphit | 127 |
| Aufgabe 45: Analyse von Ni-Co-Legierungen im Bereich 0—100% | 128 |
| Aufgabe 46: Flammenanalyse von Alkali in Blutserum | 129 |
| 7. Kapitel: Ergänzungen | 132 |
| 1. Schnellanalyse | 132 |
| 2. Die Analysengenauigkeit | 138 |
| 3. Herstellung von Testlegierungen | 138 |
| 4. Visuelle Analyse | 142 |
| 5. Der Niederspannungsfunke | 145 |
| 8. Kapitel: Ausblick | 149 |
| Verzeichnis einiger Bücher und Tabellen | 151 |
| Spezialausdrücke zur Spektralanalyse | 152 |
| Sachverzeichnis | 158 |
| Tafel der Spektren der wichtigsten Elemente | |