

Beiträge
zur
quantitativen Spektralanalyse von Stählen
(Mo, Cr, Ti).

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von
Peter Habitz
aus Anrath bei Krefeld

1941

ISBN 978-3-662-31462-3 ISBN 978-3-662-31669-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-31669-6

Berichterstatter: Prof. Dr. F ü c h t b a u e r
Prof. Dr. W e i z e l

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse von Stählen (Mo, Cr, Ti).

Von

Peter Habitz, Bonn*.

Mit 11 Textabbildungen (13 Einzelbildern).

(Eingegangen am 5. Dezember 1941.)

Entscheidend für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse ist neben der Festlegung der äußeren Bedingungen (elektrische Anregung, optische Abbildung usw.) vor allem die Auswahl geeigneter Linien. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Bestimmung von Mo, Cr und Ti in Stählen gezeigt, wie solche Linien ausgewählt und geprüft werden können.

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung einer Legierung (Grundelement G , Zusatzelement Z) geschieht bekanntlich durch Vergleich der Intensität einer Linie von Z mit der einer Linie von G (Verfahren der homologen Linien). Dieses Intensitätsverhältnis — dem bei photographischer Fixierung des Spektrums eine Schwärzungsdifferenz ΔS entspricht** — soll, damit das Analysenverfahren überhaupt sinnvoll ist, nur abhängig sein von der Konzentration des Elementes Z in der Legierung. Bei der Ausarbeitung neuer Arbeitsvorschriften sind die ausgewählten Linienpaare also auf Unabhängigkeit von allen anderen Einflüssen zu prüfen.

Um aus der gemessenen Schwärzungsdifferenz auf das Konzentrationsverhältnis Z/G schließen zu können, bedarf man einer Eichkurve. Diese ist im allgemeinen, wenn man ΔS in Abhängigkeit von $\log(Z/G)$ aufträgt, geradlinig. Dies bedeutet nichts anderes als das Bestehen einer Proportionalität zwischen dem Intensitätsverhältnis der angeregten Linien im Bogen oder Funken und dem Konzentrationsverhältnis in der Legierung. Eine Abweichung von der Geradlinigkeit weist also auf eine Störung dieser Proportionalität hin und kann bei besonders ungünstigen Entladungsbedingungen oder bei stark inhomogenen Legierungen auftreten. Allerdings muß dabei vorausgesetzt werden, daß die der Eichkurve zugrunde gelegte chemische Analyse der Proben richtig ist. Es ist daher gut, die Eichkurve aus mehr als zwei Proben aufzubauen, da sonst die Ergebnisse der spektrographischen Analyse zu stark von der Genauigkeit der chemischen abhängen.

Bei allen spektralanalytischen Arbeiten wird als Schwärzung einer Linie die Maximalschwärzung S_m genommen. Genauer aber wäre darunter das Integral $\int S d\lambda$ über die ganze Breite der Linie zu verstehen. Dieses Integral kann man mit ziemlich guter Annäherung durch das Produkt aus Maximalschwärzung und Halbwertsbreite ersetzen. Allerdings hat diese genauere Schwärzungs-

* Auszug aus der Doktordissertation von P. Habitz, Bonn 1939.

** Dabei sei $\Delta S = S_z - S_g$, d. h. das Vorzeichen von ΔS sei so gewählt, daß steigendem Gehalt an Z ein Anwachsen von ΔS entspricht⁴.

messung nur dann einen Sinn, wenn die Halbwertsbreiten der Z- und G-Linien sich anders ändern wie die Maxima. Daß dieser Fall auftreten kann, zeigt Abb. 1.

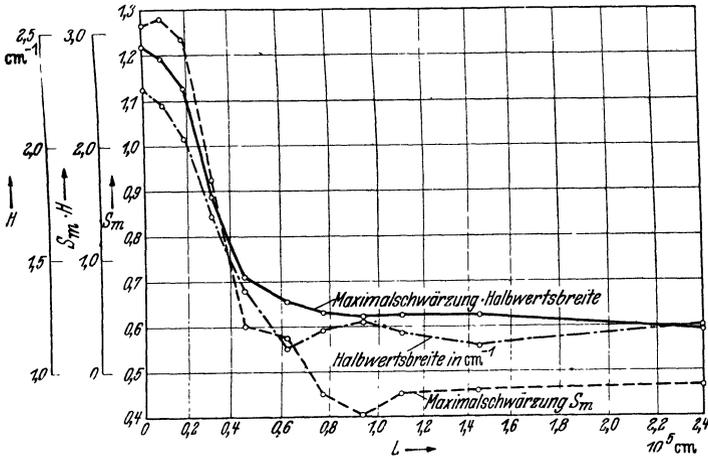


Abb. 1. Abhängigkeit der Schwärzung von der Selbstinduktion. Fe 3227.

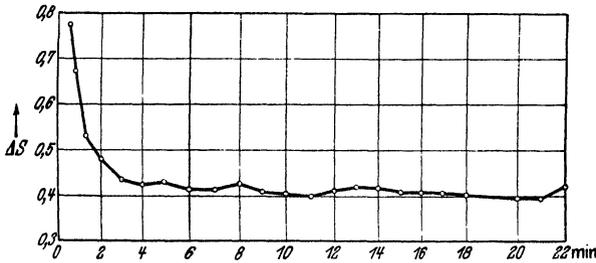


Abb. 2. AS in Abhängigkeit von der Zeit (Abfunkkurve). Cr 3128/Fe 3167. $C = 3000 \text{ cm}$; $L = 62000 \text{ cm}$. Belichtungszeit 10 sec. Fe-Cr-Legierung mit 14% Cr.

Die Messung der Halbwertsbreite mit dem Photometer wird an einfachsten folgendermaßen vorgenommen:

es ist
$$\frac{1}{2} S_m = \frac{1}{2} \log \frac{A_o}{A_m} \quad (A = \text{Galvanometeraus Schlag}),$$

dem entspricht ein Galvanometeraus Schlag A_x so, daß

$$\log \sqrt{\frac{A_o}{A_m}} = \log \frac{A_o}{A_x} \text{ ist; also } A_x = \sqrt{A_o \cdot A_m} .$$

Man ermittelt (durch einen Vorversuch) A_o und A_m und berechnet daraus A_x . Dann stellt man diesen Ausschlag ein, liest am Photometerschlitten die Stellung ab und dreht langsam weiter bis nach Durchgang durch das Maximum wieder der Ausschlag A_x erreicht ist. Durch Differenzbildung der beiden zugehörigen Schlittenstellungen erhält man direkt die Halbwertsbreite. Ist die genaue Einstellung auf A_x nicht ohne weiteres möglich, stellt man zwei Werte vor und nach A_x ein und interpoliert linear.

Trotzdem wird man sich in der Praxis mit der Messung der Maximalschwärzung allein begnügen unter Verzicht auf die Kontrolle der Halbwertsbreiten. Dies wird um so richtiger, je breiter die Öffnung des Photometerspaltes gewählt wird.

Eine weitere wichtige Rolle bei der Ausarbeitung von Arbeitsmethoden spielt der sog. Abfunkeffekt, worunter die zeitliche Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien zu verstehen ist. Dieser Effekt wurde in letzter Zeit von *H. Kaiser*⁴ an Al-Mg-Legierungen eingehend untersucht. Allerdings ist noch nicht vollständig geklärt, welche Einflüsse dabei die wesentliche Rolle spielen³ Selbst das von *H. Winter*⁹ eingeschlagene Verfahren der metallographischen Untersuchung der Elektrodenoberflächen läßt noch keine eindeutigen Schlüsse zu*. Abb. 2 zeigt eine typische Abfunkkurve einer Fe-Cr-Legierung.

Apparatives.

Bei linienreichen Spektren ist es unbedingt erforderlich, Apparate großer Dispersion und Auflösung zu benutzen. Ich führte meine Untersuchungen mit einem *Rowlandschen* — 6 m — Konkavgitter durch, das auf 15 cm Länge geteilt ist**. Es hat eine Strichzahl von 600/mm und in der ersten Ordnung eine lineare Dispersion von 2,56 AE/mm. Das Auflösungsvermögen ist also 90 000, d. h. es löst in der I. Ordnung bei 3000 AE eine Wellenlängendifferenz von ungefähr $\frac{1}{30}$ AE noch auf. Das Gitter war in der von *Runge-Paschen* angegebenen Art justiert.

Für die Analysenaufnahmen und die Untersuchungen zum Abfunkeffekt verwandte ich — wegen der zu langen Belichtungszeiten des Gitters — den etwas veränderten Zwei-Prismen-Quarz-Spektrographen „QK“ von *Steinheil****. Dieser besitzt bei 3000 AE eine mittlere lineare Dispersion von 3 AE/mm. Die Spaltbreite betrug $\frac{2}{100}$ mm. Der Funke wurde durch eine Linse auf eine Zwischenblende 4fach vergrößert abgebildet und dann die erste Linse mit einer zweiten auf den Spalt abgebildet.

Für die Anregung der Spektren benutzte ich den *Feußner*-Funken, dessen wesentlichster Teil ein synchro mit der Primärspannung rotierender Unterbrecher im Sekundärkreis ist. Diese Anordnung zeichnet sich unter den bisher verwandten Anregungsarten durch besondere Konstanz der elektrischen Bedingungen aus, wie vor allem die eingehenden Untersuchungen von *Kaiser-Wallraf*⁶ gezeigt haben. Diese Konstanz fand ich durch dauernde Beobachtung des Funkens im Drehspiegel bestätigt. *Die Gleichmäßigkeit des Übergangs wurde durch einen der Funkenstrecke parallel geschalteten Hochohm-Widerstand (0,5—1 MΩ) weiter erhöht.* Dieser gleicht die nach der Entladung noch etwa vorhandene kapazitive Aufladung der Elektroden aus, verhindert damit eine Entionisierung der Funkenstrecke durch das elektrische Feld und erleichtert so die Wiederezündung beim folgenden Funkenübergang. Der Elektrodenabstand betrug bei allen meinen Aufnahmen 2 mm; die Elektrodenform war in der von

* Ich habe diese Methode fortzusetzen versucht, konnte jedoch wegen meiner Einberufung zum Militärdienst diese Untersuchungen nicht zum Abschluß bringen.

** Dieses Gitter ist von Herrn Dr. *Hochheim* mit einer von ihm entdeckten Legierung neu verspiegelt worden, wodurch seine Lichtstärke wesentlich verbessert wurde.

*** Die optischen Daten dieser Spektrographen sind: *Kollimator*: Öffnung 60 mm, Brennweite 725 mm (für 2680 AE); *Kameraobjektiv*: Öffnung 65 mm, Brennweite 1600 mm (für 2680 AE). Die Dispersion wird erzeugt durch zwei 63°-Cornu-Prismen mit einer Basislänge von 75 mm. Die Verschiedenheit der Brennweiten von Kollimator- und Kameraobjektiv bedingt eine Vergrößerung der Spalthöhe um den Faktor 2,5. Außerdem wird dadurch die Schiefstellung und damit also die Dispersion größer.

*Zeiß*¹¹ vorgeschlagenen Normierung die N-Form (ebene Flächen mit abgerundeten Kanten) Durchmesser 5—6 mm.

Um die geometrischen Bedingungen der Funkenstrecke, vor allem den Elektrodenabstand, genau und bequem reproduzieren zu können, benutzte ich ein nach der Beschreibung von *Clelland* und *Whalley*¹ gebautes Funkenstativ.

Für die Aufnahmen wurden Eisenberger Ultra-Rapid (alte Emulsion) und Perutz-Reproduktionsplatten (Normal) verwendet*. Entwickelt wurde 4,5 Min. in Methol-Hydrochinon-Pottasche-Entwickler. Die Lösungen wurden für jede Platte frisch angesetzt.

Die Schwärzungen wurden mit dem Spektrallinien-Photometer von *Zeiß* (in etwa 25facher Vergrößerung) gemessen.

Linienauswahl.

Die Auswahl zur quantitativen Analyse geeigneter homologer Linienpaare nach rein theoretischen Gesichtspunkten ist heute noch nicht möglich. Grundsätzlich ist wohl zu beachten, daß die Linien gleicher Ionisationsstufe angehören und ihre Termübergänge nicht zu weit auseinanderliegen, damit die Anregungsenergie beider Linien ungefähr gleich ist. Ferner sind Linien, die einen Übergang zum Grundterm entsprechen, wegen der starken Selbstabsorption möglichst zu vermeiden. Da letztere Linien meist aber zugleich die empfindlichsten sind, ist man zum Nachweis geringer Konzentrationen vielfach gezwungen, auf diese zurückzugreifen. Wieweit solche theoretisch zu verwerfenden Linien doch noch brauchbar sind, kann nur der Versuch erweisen.

Aber auch aus folgenden Erwägungen heraus sind die homologen Paare nach Möglichkeit aus nahe beieinanderliegenden Linien zu bilden. Denn außer den Linien sendet der Funke auch noch ein kontinuierliches Spektrum aus, das sich den Linien überlagert und deren Intensität erhöht. Dieses Kontinuum ist bei der Photometrierung zu berücksichtigen, wenn es am Orte der Linien stark verschieden ist, oder wenn seine Intensität vergleichbar wird mit der der Linien⁸. Über größere Plattenabstände schwankt außerdem auch der Plattenschleier unter Umständen beträchtlich.

Da die Theorie außer diesen mehr allgemeinen Gesichtspunkten keine weiteren Hinweise auf brauchbare homologe Paare liefert, ist man bei der engeren Auswahl im wesentlichen auf Experimente angewiesen. Die geeigneten Versuchsbedingungen sind hierbei besonders sorgfältig zu prüfen. Es genügt noch nicht, daß die ausgewählte Linie nicht von anderen Linien überdeckt wird, sondern sie muß auch „überlappungsfrei“ liegen, d. h. sie muß soweit frei liegen, daß auch die „Flügel“ der benachbarten Linien nicht mehr in ihr Maximum hineinragen und dieses damit verfälschen. Nimmt man eine durchschnittliche Halbwertsbreite der Linie von 0,07 Plattenmillimeter an und fordert einen Abstand der Maxima vom doppelten Betrag, so ergibt sich bei einer Dispersion von 13 AE/mm** eine Wellenlängendifferenz von ungefähr 1,8 AE. In den linienreichen Spektren der

* Die Perutz-Platten zeichnen sich durch besonders feines Korn und geringen Schleier und Linearität der Schwärzungskurve in dem Bereich von 0,3—2,0 aus. Die Eisenberger Platten haben eine lineare Schwärzungskurve von 0,5 bis über 1,5; der Schleier ist stärker als bei den Perutz-Platten, dafür aber ist die Empfindlichkeit etwa 1,5fach.

** Dies ist etwa die Dispersion des „Q 24“ von *Zeiß* bei 3000 AE.

Eisenlegierungen ist es recht schwer, geeignete Linien zu finden, die nach beiden Seiten um ungefähr 2 AE frei liegen. Aus diesem Grunde habe ich meine Untersuchungen mit Apparaten großer Dispersion und Auflösung durchgeführt, bei

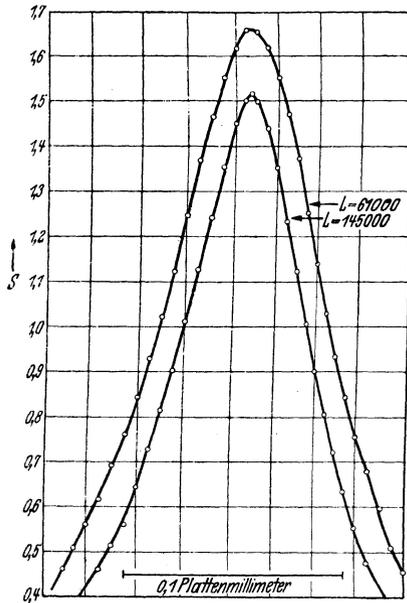


Abb. 3 a. Cr 3128 bei verschiedenen Entladungsbedingungen. (Trafostufe 4; Belichtungszeit 3 min).

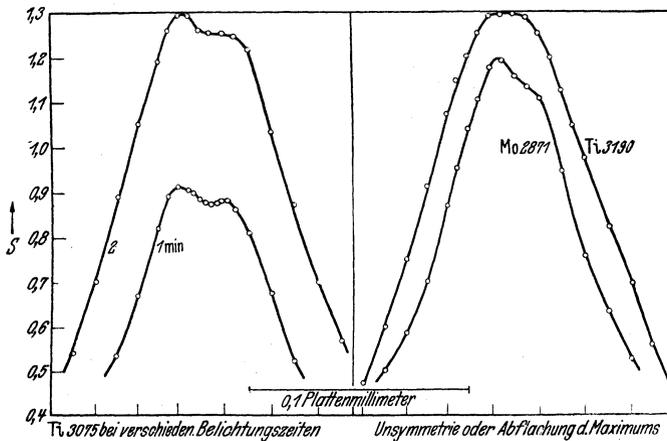


Abb. 3 b.

Abb. 3 c.

denen dieser notwendige Minimalabstand der Linien von ihren Nachbarn nur etwa 0,3 AE betrug. Die Prüfung auf Überdeckungsfreiheit nahm ich so vor, daß ich das Spektrum des Zusatzstoffes Z (Mo, Cr, Ti) über das eines hochlegierten Stahles mit ungefähr 10 Legierungsbestandteilen * (natürlich ohne Z) aufnahm;

* Diese waren: C, P, S, Si, Mn, Co, Ni, V, W bzw. Cr, Ti/Cr, Mo/Mo, Ti.

um dabei ein Verschieben der Kasette zu vermeiden, leuchtete ich jeweils verschiedene Teile des Spaltes aus.

Die so ausgesuchten Linien wurden dann auf *Freiheit von Selbstabsorption* geprüft. Zu diesem Zwecke wurde der genaue Schwärzungsverlauf der Linien aufgenommen und nicht nur die eingesattelten, sondern auch alle irgendwie abgeflachten oder auch nur unsymmetrischen Linien verworfen. Denn bei längeren Belichtungszeiten oder abgeänderten Entladungsbedingungen kann die durch Selbstabsorption verursachte scharfe Einsattelung verwischt werden zu einer mehr oder weniger starken Unsymmetrie oder gar nur zu einer Abflachung des Maximums (Abb. 3 b und c)*. Dagegen zeigen „gute“ Linien in ihrer Symmetrie wenig Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen, z. B. die Linie Cr 3128 (Abb. 3 a).

Der Grundterm von Ti ist ein F-Term⁷. Daher zeigen fast alle stärkeren Ti-Linien Starkeffektverbreiterung. Gerade diese *Verbreiterung macht aber die Maximalabsorption* im selben Verhältnis *schwächer*, so daß zu erwarten ist, daß diese Linien *sich günstiger verhalten als andere weniger verbreiterte Grundtermlinien*. In der Tat zeigten die Linien, wenn sie symmetrisch verbreitert sind, auch bei großer Dispersion keine nachweisbare Selbstabsorption.

Unsymmetrische Grundtermlinien zeigten oft bei schwacher Belichtung und engem Spalt deutliche Selbstabsorption, z. B. die Linien Ti 3075 (Abb. 3 b) und Ti 3190 (Abb. 3 c), wie ja Unsymmetrie überhaupt ein Zeichen von Selbstabsorption sein kann.

Weiter wurden nun aus dieser Auswahl diejenigen *Linien verworfen, die allzu stark von den Entladungsbedingungen abhängen*. Um dies zu prüfen, wurde die Schwärzungsdifferenz des ausgesuchten Linienpaares in Abhängigkeit von der Selbstinduktion im Sekundärkreis aufgetragen (Abb. 4—7). Theoretisch läßt sich über diese Abhängigkeit nur wenig aussagen. Aber qualitativ ist folgendes Verhalten zu erwarten.

Nach dem ersten Durchschlag der Funkenstrecke setzt — solange der Sekundärkreis durch den rotierenden Unterbrecher geschlossen ist (etwa 10^{-4} sec) — ein Hochfrequenz-Wechselstrom-Lichtbogen ein⁶. Dieser hat eine Brennspannung von ungefähr 50 V und ist allein maßgebend für die Entladung und damit für die Intensität der angeregten Linien. Seine Frequenz $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$ ergibt sich aus den Daten des Entladungskreises.

Mit wachsender Selbstinduktion nimmt die Frequenz ab, d. h. die Anzahl der Einzelentladungen des Wechselstrombogens wird geringer und damit auch die Gesamtintensität und also auch die Schwärzung der einzelnen Linien. Bei meinen Messungen wurde die im *Feußner*-Funken eingebaute Selbstinduktion gelöst und eine veränderliche in den Entladungskreis eingeschaltet. Trägt man die Schwärzung einer Linie in Abhängigkeit von dieser zusätzlichen Selbstinduktion** auf, so ergibt sich eine Kurve, wie sie Abb. 7 zeigt. Dabei gibt die ausgezogene Linie das Produkt aus Maximalschwärzung und Halbwertsbreite, die gestrichelte die Maximalschwärzung und die strichpunktierte die Halbwertsbreiten in cm^{-1} .

* Vgl. auch *Wilken*⁹ S. 135, Bilder 3 u. 4.

** Hierbei ist nicht berücksichtigt die Selbstinduktion der Sekundärspule des Transformators, der Drosselspulen, der Zuleitungen usw.

Dieses Beispiel zeigt zugleich, daß es nicht immer genügt, mit der Maximalschwärzung allein zu arbeiten, sondern daß man manchmal — um vernünftige

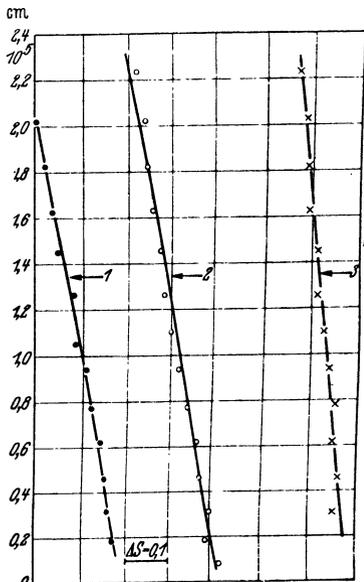


Abb. 4. ΔS in Abhängigkeit von L . 1 Cr 3147/Fe 3167; 2 Cr 3128/Fe 3167; 3 Cr 3152/Fe 3154.

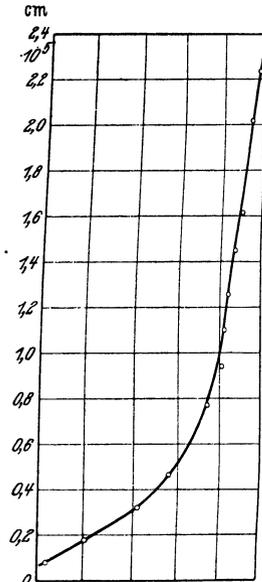


Abb. 5. ΔS in Abhängigkeit von L bei einem unbrauchbaren Linienpaar. Cr 3238/Fe 3222.

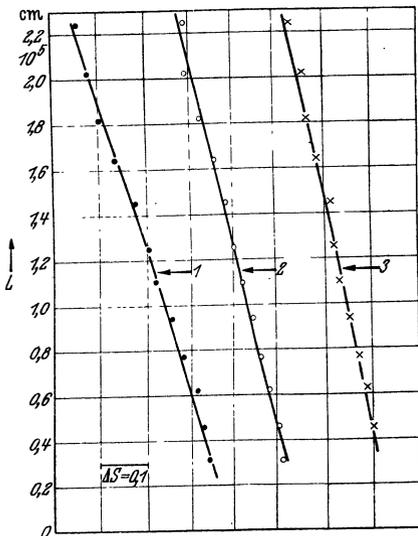


Abb. 6. ΔS in Abhängigkeit von L . 1 Mo 2807/Fe 2738; 2 Mo 2853/Fe 2858; 3 Mo 2775/Fe 2779.

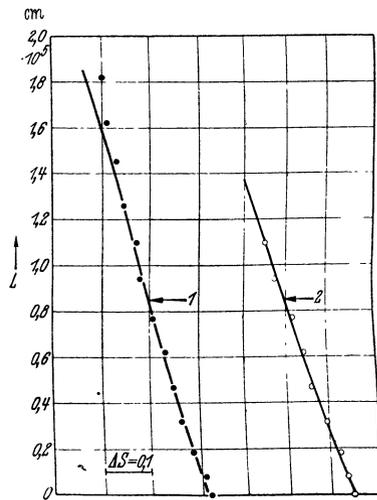


Abb. 7. ΔS in Abhängigkeit von L . 1 Ti 3077/Fe 3078; 2 Ti 3168/Fe 3167.

Ergebnisse zu erhalten — auf die Gesamtschwärzung zurückgreifen muß. Maximalschwärzung und Halbwertsbreite ändern sich in diesem Beispiel mit der Selbstinduktion an einigen Stellen verschieden. Allerdings haben auf den

Schwärzungsverlauf noch viele andere Faktoren Einfluß, z. B. ändert sich mit der Selbstinduktion auch die Dämpfung und damit die Abklingzeit der hochfrequenten Funkenschwingung, die Anfangsstromstärke im Funken u. a. m.

Durch die Abnahme der Frequenz mit wachsender Selbstinduktion erklärt sich auch das außer von mir auch z. B. von *Wilken*⁹ beobachtete Verschwinden der Selbstabsorption bei einigen Linien. Denn weil bei hoher Selbstinduktion zwischen zwei Einzelentladungen eine längere Zeit verstreicht, kann der Dampf der vorhergehenden Entladung die Funkenbahn bereits verlassen, ehe ein neuer Funken einsetzt **. Hiermit erklärt sich allerdings nur das Verschwinden der sog. „Verseuchungsabsorption“⁵. Die Eigenabsorption jedes einzelnen Funkens kann indessen auch durch Wahl einer geeigneten Selbstinduktion nicht verhindert werden.

Die Abb. 4—7 zeigen die Abhängigkeit der Schwärzungsdifferenz verschiedener Linienpaare von der zusätzlichen Selbstinduktion (Trafo-Stufe hier wie bei allen anderen Aufnahmen⁴). Trotz des großen L-Bereiches von 0—24000 cm schwankt ΔS bei den meisten Paaren nur um etwa 0,2. Diese Paare haben sich auch bei den Analysen gut bewährt.

Leider konnten die Paare Ti 3078/Fe 3077 und Ti 3168/Fe 3167 nicht an Analysen erprobt werden, weil dazu in ihrer Zusammensetzung genau bekannte Titanstähle fehlten. Aber da diese Linienpaare nach denselben Gesichtspunkten ausgesucht sind wie die anderen, ist zu erwarten, daß sie für Analysen ebenso brauchbar sind wie jene.

Analysenauswertung.

Die Abb. 8—11 bringen die Eichkurven für einige der ausgewählten Linienpaare. Besonders hervorzuheben ist das Paar Cr 3128/Fe 3167, das *in einem Konzentrationsbereich von 0,9—30% Cr gute Analysen liefert!* Außerdem liegt die Cr-Linie 3128 sehr gut frei. Für geringe Konzentrationen ist die Belichtungszeit zu verlängern. Welches die günstigste Belichtungszeit ist, ersieht man aus Abb. 9, wo die Eichkurven für verschiedene Belichtungszeiten aufgetragen sind. Wie man sieht, liegen die Punkte für 2—3 Min. Belichtungszeit am besten auf einer Geraden. Diese Abhängigkeit von der Belichtungszeit ist jedoch keine besondere Eigenschaft des Linienpaares, sondern der Platte und deren Behandlung zuzuschreiben.

Die Auswertung der Analysenaufnahmen kann man entweder graphisch — mit Hilfe der Eichkurve — oder rechnerisch vornehmen. In beiden Fällen muß man außer dem Spektrum der unbekanntes Legierung noch mindestens die Spektren von zwei weiteren Legierungen bekannter Zusammensetzung auf dieselbe Platte aufnehmen. D. h., man muß jedesmal die Eichkurve neu bestimmen. Rechnerisch erhält man das Ergebnis dann so⁹:

es seien
$$c_1 = \frac{Z_1}{G_1}, \quad c_2 = \frac{Z_2}{G_2}, \quad c = \frac{Z}{G}$$

die Konzentrationen der bekannten bzw. zu analysierenden Legierung an Z ;

$$\Delta S_1, \quad \Delta S_2, \quad \Delta S$$

* Nach *Kaiser* und *Wallraf*⁶ strömt der Dampf mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1 km/sec von den Elektroden weg.

die zugehörigen Schwärzungsdifferenzen. Dann bestehen wegen der Geradlinigkeit der Eichkurven folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= a \cdot \log c_1 + b \\ \Delta S_2 &= a \cdot \log c_2 + b \\ \Delta S &= a \cdot \log c + b\end{aligned}$$

(a und b sind Konstanten). Daraus ergibt sich:

$$\log c = \frac{\Delta S - \Delta S_2}{\Delta S_1 - \Delta S_2} \log \frac{c_1}{c_2} + \log c_2.$$

Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die Anwendung und Brauchbarkeit der ausgewählten Linienpaare.

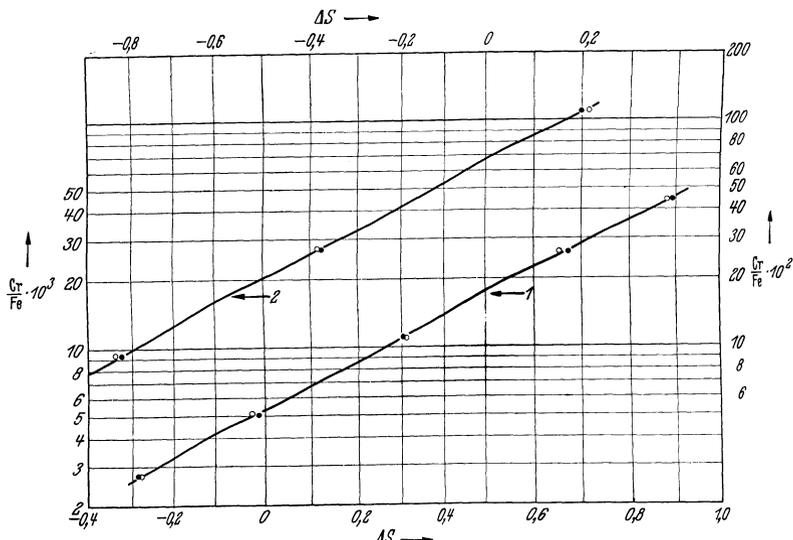


Abb. 8. Eichkurve für Chrom. \circ Cr 3128/Fe 3167. \bullet Cr 3147/Fe 3167. Obere S-Skala und linke Konzentrationskala gilt für Kurve 2. Trafostufe 4; $C = 3000$ cm; $L = 180000$ cm. Vorfunkzeit 5 min; Belichtungszeit 1 min. Kurve 1 (Kurve 2 Belichtungszeit 3 min). Konzentrationsbereich Cr/Fe: 0,00935—0,445 (0,90—30,3% Cr).

Dabei ist zu beachten, daß die Fehler im Endergebnis zwei Ursachen haben können:

1. Fehler der Meßtechnik,
2. Fehler der Methode.

Die meßtechnischen Fehler rühren her von Schwankungen der Belichtungszeit und der Entwicklung, Verschiedenheit des Plattenmaterials, der Photometrierung u. a. m. Die Vermeidung grober Fehler dieser Art ist eine Sache der Arbeitsorganisation und -einteilung. Bei vernünftiger Arbeitsweise sind diese Fehler im Mittel gleich.

Als methodische Fehler sind zu bezeichnen: Benutzung ungeeigneter Linien, Wahl ungünstiger Entladungsbedingungen und Belichtungszeiten, Außerachtlassung der Vorfunkzeit u. a. m. Da die Eichkurve aus Mittelwerten aufgebaut ist, sind die meßtechnischen Fehler auf ihren Verlauf (Neigung) ohne Einfluß. Dagegen sind die methodischen Fehler in ihr enthalten und machen sich in der Abweichung von der Geradlinigkeit (Veränderung der Neigung) bemerkbar. Die

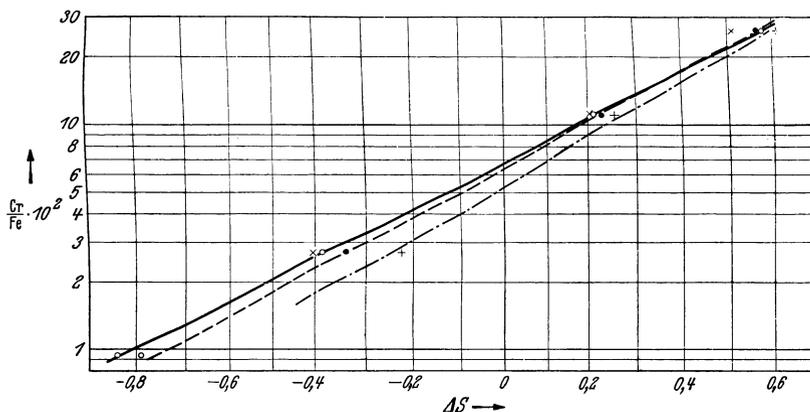


Abb. 9. Eichkurve für Chrom in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Cr 3128/Fe 3167. Trafostufe 4; $L = 180000$ cm; $C = 3000$ cm; Vorfunkzeit 5 min. Belichtungszeiten 1, 2, 3 und 4 min. Konzentrationsbereich 0,90—17,9% Cr (Cr/Fe 0,00935—0,262).

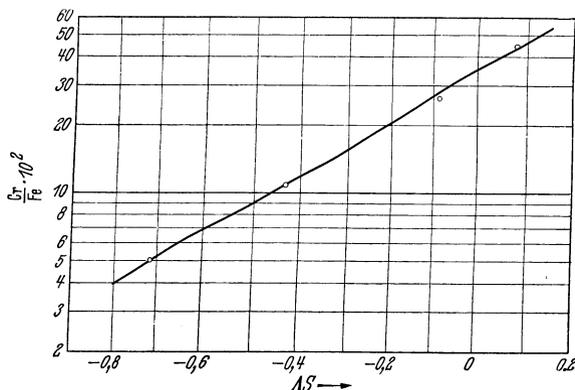


Abb. 10. Eichkurve für Chrom. Cr 3152/Fe 3154. Trafostufe 4; $C = 3000$ cm; $L = 180000$ cm; Vorfunkzeit 5 min; Belichtungszeit 1 min. Konzentrationsbereich Cr/Fe 0,0571—0,447. Bemerkung: Das Paar Cr 3152/Fe 3154 ist wegen der Linie Ti 3152 nur bei Abwesenheit von Ti brauchbar.

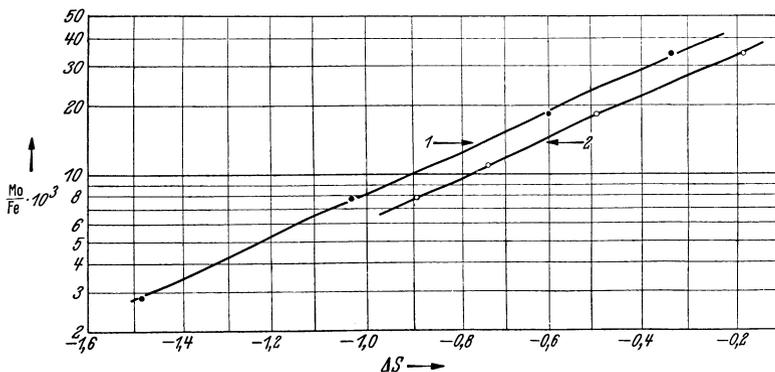


Abb. 11. Eichkurve für Molybdän. Mo 2807/Fe 2783 Kurve 2; Mo 2775/Fe 2779 Kurve 1. Trafostufe 4; $C = 3000$ cm; $L = 180000$ cm. Vorfunkzeit 5 min. Belichtungszeit 4 min. Kurve 2; Belichtungszeit 2 min. Kurve 1. Konzentrationsbereich Mo/Fe 0,00795—0,0342 (0,60—2,34% Mo).

Eichkurve repräsentiert ferner die chemische Analyse der Standardproben. Daher ist es sinnvoll, als Anhaltspunkt für die Güte der spektrographischen

Cr 3152/Fe 3154.

Nr.	Cr/Fe × 10 ² chemisch	ΔS	Cr/Fe × 10 ² spektralanalytisch	Abweichung	
				spektr.-chem.	in % des chem. Wertes
1	5,17	— 0,720	5,00	— 0,17	— 3,3
2	11,03	— 0,433	10,90	— 0,13	— 1,2
4	44,7	0,075	43,0	— 1,7	— 3,9

Nr.	Cr/Fe × 10 ² chemisch	ΔS	Cr/Fe × 10 ² spektr.	Abweichung	
				spektr.-chem.	in % des chem. Wertes

Cr 3128/Fe 3167.

1	2,72	— 0,280	2,72	0,0	0,0
2	5,17	— 0,027	5,00	— 0,17	— 3,3
3	11,03	0,310	11,20	0,17	1,5
4	26,00	0,650	25,4	— 0,60	— 2,3
5	44,7	0,877	44,0	0,70	1,6

Belichtungszeit 3 Min.

6	0,935	— 0,845	0,91	— 0,035	— 3,7
7	2,72	— 0,385	2,70	— 0,02	— 0,7
8	11,03	0,213	11,40	0,37	3,4

Cr 3147/Fe 3167.

1	2,72	— 0,287	2,69	— 0,03	— 1,1
2	5,17	— 0,015	5,19	0,02	0,4
3	11,03	0,300	11,03	0,0	0,0
4	26,0	0,670	26,7	0,70	2,7
5	44,7	0,890	45,0	0,30	0,7

Belichtungszeit 3 Min.

6	0,935	— 0,825	0,930	— 0,005	— 0,5
7	2,72	— 0,380	2,74	0,02	0,7
8	11,03	0,195	10,80	— 0,23	— 2,1

Nr.	Mo/Fe × 10 ³ chemisch	ΔS	Mo/Fe × 10 ³ spektr.	Abweichung	
				spektr.-chem.	in % des chem. Wertes

Mo 2807/Fe 2783.

1	0,795	— 0,892	0,80	— 0,005	— 0,6
2	1,06	— 0,740	1,05	— 0,01	— 0,9
3	1,86	— 0,487	1,85	— 0,01	— 0,5
4	3,42	— 0,185	3,50	0,08	2,3

Mo 2775/Fe 2779.

1	0,283	— 1,483	0,292	0,09	3,5
2	0,795	— 1,040	0,788	— 0,007	— 0,9
3	1,86	— 0,600	1,90	0,04	2,1
4	3,42	— 0,365	3,40	— 0,02	— 0,6

Analyse und für die Brauchbarkeit der ausgewählten Linienpaare und der übrigen Arbeitsbedingungen die Abweichung des spektrographisch ermittelten Wertes von dem chemischen Wert zu wählen. In den vorstehenden Tabellen ist diese Differenz in Prozenten des chemischen Wertes enthalten.

Wie man an diesen Beispielen sieht, ist die quantitative Spektralanalyse für die Praxis des Industrielaboratoriums, wo es auf schnelle und zuverlässige Ergebnisse ankommt, der chemischen Methode an Genauigkeit gleichwertig und an Schnelligkeit überlegen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *Füchtbauer* für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Unterstützung und Förderung.

Dank schulde ich auch dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf für die Bereitstellung der Mittel und eines Stipendiums zur Durchführung dieser Arbeit. Ferner danke ich der Helmholtz-Gesellschaft für die Anschaffung des großen Spektrographen von *Steinheil* und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten. Schließlich gilt mein Dank noch der Firma Fr. Krupp A.-G. in Essen (Chemische Laboratorien) für einige der Stahlproben mit den dazugehörenden genauen Analysen.

Zusammenfassung.

Es werden Bedingungen für die Auswahl der zur quantitativen Spektralanalyse brauchbaren Linienpaare erörtert. Dabei wird besonders darauf hingewiesen, daß nicht nur die einfache Überdeckungsfreiheit für die Linienauswahl genügt, sondern daß jede Linie von ihren Nachbarn einen gewissen Minimalabstand haben muß. Darum müssen an den Spektrographen in bezug auf Auflösung und Dispersion unter Umständen hohe Anforderungen gestellt werden. Die Gleichmäßigkeit des Funkenübergangs wird durch einen der Funkenstrecke parallel geschalteten Hochohmwiderstand erhöht.

Weiter wird an Beispielen gezeigt, daß Unsymmetrie im Intensitätsverlauf der Linien oder Abflachung des Maximums ein Zeichen von Selbstabsorption sein kann. Aus diesem Grunde werden nur symmetrische Linien, die keinerlei Abflachung oder gar Einsattelung zeigen, zur Analyse empfohlen, s. unten. (Ferner wird erwähnt, daß die Benutzung der Maximalschwärzung bei besonders ungünstigen Bedingungen zu Fehlern führen kann.) Die nach diesen Gesichtspunkten ausgewählten Linien und Arbeitsbedingungen werden an der Bestimmung von Mo, Cr und Ti in Stählen (mit ungefähr 10 Legierungsbestandteilen) erprobt.

Besonders hervorzuheben ist das Paar Cr 3128/Fe 3167, weil die Cr-Linie sehr gut frei liegt, vollkommen symmetrisch ist und wenig von den Entladungsbedingungen abhängt. In der Tat liefert diese Linie in dem großen Bereich von einigen Zehntel Prozent bis 30% Chromgehalt gute Ergebnisse. Ferner wird das Paar Cr 3147/Fe 3167 empfohlen, das fast ebenso gute Eigenschaften zeigt. Für die Analyse von Mo haben sich die Paare Mo 2807/Fe 2783 und Mo 2775/Fe 2779 bestens bewährt.

Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die bei Titan auftretende Stark-effekt-Verbreiterung vieler Linien für die Verwendung zu Analysen unter Umständen sogar nützlich ist.

Literaturverzeichnis.

¹ *McClelland u. H. Kenneth Whalley*: Spectrochimica Acta **1**, 22 (1939). — ² *Feußner*: Z. techn. Physiol. **13**, 573 (1932). — ³ *Gerlach, W.*: Metallwirtsch. **17** (1938). — ⁴ *Kaiser, H.*: Spectrochimica Acta **1**, 1 (1939). — ⁵ *Kaiser, H.*: Metallwirtsch. **16**, 1095 (1937). — ⁶ *Kaiser-Wallraj*: Ann. d. Phys. **34**, 279 (1939). — ⁷ *Russel, H. N.*: Astrophysiol. J. **66**, 283 (1927). — ⁸ *Twymann*: Spektrochemische Analyse im Jahre 1938. London: Hilger. — ⁹ *Wilken, J.*: Arch. Eisenhüttenw. **12**, 133 (1938/39). — ¹⁰ *Winter, H.*: Z. Metallkde **29**, 341 (1937). — ¹¹ *Zeiß*: Meßtechn. **3**, 266.

Tabellen und Atlanten.

¹² *Gatterer-Junkes*: Funkenspektrum des Eisens. Specula vaticana, Castel Gandolfo 1935. — ¹³ *Kayser-Konen*: Handbuch der Spektroskopie. — ¹⁴ *Kayser-Ritschl*: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, 2. Aufl. Berlin: Springer 1939. — ¹⁵ *Löwe, F.*: Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente. Dresden 1928. — ¹⁶ *Gerlach, W. u. E. Riedl*: Die Chemische Emissions-Spektralanalyse, 3. Teil. Tabellen zur quantitativen Analyse, 2. Aufl. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1941.

Lebenslauf.

Ich, Peter Habitz, wurde am 1. 5. 1913 zu Anrath geboren als Sohn des Betriebsleiters Peter Habitz und seiner Ehefrau Klara, geborene Mieves. Von 1919 bis 1923 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes und von 1923 bis 1928 das Gymnasium und Realprogymnasium zu Viersen. Dann wechselte ich zum Realgymnasium in Krefeld über, wo ich Ostern 1932 die Reifeprüfung bestand.

Anschließend begann ich im Sommer-Semester 1932 in Bonn das Studium der Mathematik, Chemie und Physik. Nach drei Semestern ging ich zur Universität in München, kehrte aber nach wiederum drei Semestern nach Bonn zurück. Hier legte ich im Dezember 1937 das wissenschaftliche Staatsexamen in Mathematik, Chemie und Physik ab.

Darauf widmete ich mich zunächst ganz dem Studium der Chemie, das ich im Juli 1938 mit dem ersten Verbandsexamen abschloß. Seit September 1938 arbeite ich im Physikalischen Institut der Universität Bonn unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Füchtbauer auf spektrographischem Gebiete. An diesem Institut habe ich seit März 1939 eine Assistentenstelle inne.

Peter Habitz.