ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammenspektroskopie

Doctoral Thesis

Author(s):
Hasler, Arthur

Publication date:
1940

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099208

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammenspektroskopie

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

ARTHUR HASLER, dipl. rer. nat.
aus **Madiswil** (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Pallmann
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Buchdruckerei Keller & Hofmann, Brugg. 1940.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Hans Pallmann,

unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für die vielen wertvollen Ratschläge, die er mir erteilt hat und für die stete Anteilnahme an meiner Arbeit.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung und Problemstellung 9

B. Apparative Einrichtungen und Prinzip der Meßtechnik 12

1. *Die photographischen Aufnahmen der Flammenspektren* . . . 12

a) Der Spektrograph 12
b) Die Zerstäubung 12
c) Der Brenner 12

2. *Die thermoelektrische Photometrierung der Spektren* 13

a) Entwicklung, Fixierung und Trocknen der photographischen Platten 13
b) Das Photometer 14
c) Die Schwärzungs (log- L/N)- und Durchlässigkeitskurven (L/N) . 14

3. *Die Technik der Flammenspektroskopie* 19

a) Die sog. Standardreihen und die spektralanalytische Empfindlichkeit verschiedener Kationen 19
b) Eignung der verschiedenen Plattensorten 22
c) Einfluß der Zerstäubungszeit vor der Belichtung . . . 25
d) Einfluß des Preßluft- und des Acetylendruckes auf die L/N-Werte einiger Kationen 26
e) Einfluß der Kegeldistanz d der Flamme auf die L/N-Werte der Kationen 32
f) Einfluß der Entwicklungsdauer und der Entwicklersorten auf die Steilheit (Kontrast-Effekt) der L/N-Kurven 44
g) Einfluß des Kaliumbromids auf die Steilheit der L/N-Kurven (Kontrast-Effekt). KBr als Entwickler-Zusatz 44
h) Einfluß der Entladungs-Spannung der Beleuchtungsbatterie des thermoelektrischen Meßgerätes auf die Bestimmung der L/N-Werte 49

C. Einfluß der Lösungsgenossen auf die L/N-Werte bestimmter Elemente 50

1. *Die gegenseitige Beeinflussung der Alkalimetalle in der Luft-Acetylenflamme* 50

2. *Einfluß der Alkaliionen auf die L/N-Werte der Erdalkali-, Kupfer-, Eisen- und Manganionen* 54

Seite

3. *Gegenseitige Beeinflussung der Erdalkalimetalle bei ihrer flammenspektroskopischen Bestimmung. Einfluß des Mangans auf die L/N-Werte der Erdalkalimetalle und des Calciums auf die L/N-Werte der Alkalimetalle* 57

4. *Der Einfluß des Aluminiumions auf die flammenspektrographische Bestimmung der Alkali-, Erdalkali- und Cu-. Mn- und Fe-Ionen* . . 59

5. *Einfluß der Anionen auf die L/N-Werte verschiedener Kationen* . 62

6. *Einfluß steigender Konzentrationen von HCl und H_2SO_4 auf die L/N-Werte einiger Kationen* 66

7. *Einfluß der Viskosität der zerstäubten Lösungen auf die L/N-Werte der verschiedenen Kationen* 67

8. *Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte einiger Kationen (Li, K, Rb; Mg, Sr, Ba; Cu, Mn)* 70

D. Ueber die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analyse 74

1. *Die Fehlerverteilung nach Gauß bei der Bestimmung des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums aus ihren Chlorid-Lösungen* . . 76

a) Fehlerverteilung bei der Ca-Bestimmung (4227 Å) . . . 76
b) Fehlerverteilung bei der Mg-Bestimmung (2803 Å) . . . 77
c) Fehlerverteilung bei der K-Bestimmung (7699 Å) . . . 78
d) Fehlerverteilung bei der Na-Bestimmung (5890 Å) . . . 79

2. *Vergleich der Bestimmungsfehler bei der Berechnung der Gehalte aus Einzel- oder aber aus Mehrfach-L/N-Werten* 79

3. *Genauigkeit der Gehaltsbestimmung benachbarter Lösungskonzentrationen* 81

4. *Weitere Untersuchungen über die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analysen* 83

E. Zusammenfassung 95

A. Einleitung und Problemstellung.

Die im Jahre 1859 von *Bunsen* und *Kirchhoff* gemachte Entdeckung, daß jedes Element unter definierten Bedingungen ein ganz bestimmtes und nur für dieses Element charakteristisches Spektrum aussendet, gab Anlaß zu einem neuen Nachweisverfahren metallischer Elemente. Aus einer anfänglich rein qualitativen Methode wurde die Spektralanalyse im Laufe der Zeit zu einer quantitativen Methode der analytischen Chemie. Doch hat sich die von *Bunsen* und *Kirchhoff* und andern ausgesprochene Erwartung, daß die Spektroskopie auch für die quantitative chemische Analyse Anwendung finden werde, im großen und ganzen erst im Laufe der letzten 20 Jahre erfüllt. Wohl wurden schon frühzeitig gewisse Elemente — Li, Na und K — spektralanalytisch bestimmt, indem man eine Salzperle an einem Platindraht im Bunsenbrenner verdampfte und die dabei auftretende Flammenfärbung in einem Handspektroskop mit Wellenlängeneinteilung betrachtete. Der Alkaligehalt wurde dann nach der Linienintensität abgeschätzt.

Eine allgemeine Erschwerung für die Anwendung der Spektrometrie in der chemischen Analyse war die große und verwirrende Zahl von Spektrallinien. Die für die Physiker wichtigen Spektrallinien, die in *H. Kaysers* [1]) Tabellen der Hauptlinien der Linienspektra zusammengestellt sind, belaufen sich auf etwa 19 000. Es ist das Verdienst von *W. N. Hartley* [2]), *J. Lockyer* [3]), *J. H. Pollok* und *A. G. Leonhard* [4]), dann aber vor allem von *A. de Gramont* [5]), daß sie gezeigt haben, wie mit zunehmender Verdünnung der einzelnen Proben die Zahl der Spektrallinien kleiner wird. Die bei kleiner Konzentration noch verbleiben-

[1]) *H. Kayser*, Tabellen der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. Berlin 1926

[2]) *W. N. Hartley*, Journ. Chem Soc. 41 (90). Phil. Trans. London, 175, 1, 1884 (49).

[3]) *J. Lockyer*, Phil. Trans. 164, 2, 1874 (479).

[4]) *J. H. Pollok*, Proc. Roy. Dublin Soc. 11, 16, 1907.
ibidem and *A. G. Leonhard*, Proc Roy. Dublin Soc. 17 u. 18, 1907.
ibidem 31. 1909. *A. G. Leonhard*, ibid. 24, 1908.
A. G. Leonhard and *P. Whelan*, ibid. 15. 25, 1918.

[5]) *A. de Gramont*, Ann. chim. phys. 17, 1909.

den Linien werden nach den erwähnten Forschern „letzte Linien“ oder empfindliche Linien der Elemente genannt (residuary lines, raies sensibles, raies ultimes). Die Zahl der zur Identifizierung der Elemente benötigten Linien reduziert sich damit auf etwa 1000, die in verschiedenen Atlanten zusammengestellt sind [1]).

Als *Anregungsquellen* werden in der Emissionsanalyse *Flamme*, *Bogen* und *Funke* verwendet, wobei in der gleichen Reihenfolge die Anregungsenergien steigen. Die Wahl der Lichtquelle soll sich nach der zur Erzeugung eines Spektrums erforderlichen Energie richten. Li, Na und K lassen sich beispielsweise mit Vorteil in der Flamme anregen, dagegen werden die meisten Schwermetalle — ebenso B, Al und Si — erst im Bogen oder im Funken genügend angeregt. Für den Analytiker, der bestimmte Aufgaben zu lösen hat, ist es deshalb wichtig zu entscheiden, welche Methode am raschesten zum Ziele führt. Handelt es sich zum Beispiel um Untersuchungen von Erzen oder Legierungen, so werden der Funke oder auch der Bogen die geeigneten Energiequellen zur Erzeugung der betreffenden Spektra sein, wogegen die Flamme kaum in Betracht fallen dürfte. Handelt es sich dagegen um die Bestimmung von Alkali- oder Erdalkalimetallen (K-, Ca-Bestimmungen in Aschen, Bodenauszügen, Pflanzensäften oder Alkali- und Erdalkalibestimmungen bei Umtauschreaktionen in der Kolloidchemie, Bestimmung von Elektrolytkonzentrationen etc.), wird zweifellos die Flamme die bessern Dienste leisten.

Die Flammenspektroskopie, wie sie von *Bunsen* und *Kirchhoff* eingeführt wurde, bedurfte noch mancher Verbesserung, bis sie als quantitative Methode angesprochen werden durfte. Als erste haben *F. A. Gooch* und *T. S. Hart* [2]) versucht, eine quantitative Spektralanalyse der Alkali- und Erdalkalimetalle durchzuführen, indem sie die Intensität z. B. der violetten Kaliumlinie — durch Verdünnen der zu untersuchenden Lösung — der Intensität der Kaliumlinie bekannter Lösungskonzentration anglichen. Zur Einführung der Lösung in die Flamme diente eine damit befeuchtete Platinspirale, die durch die Flamme gezogen wurde. *A. Gouy* [3]) schlug einen Zerstäuber vor, mit dessen Hilfe die Lösung

---

[1]) *F. Twyman* and *D. M. Smith*, Wavelength Tables for Spectrum Analysis. 11. Edition. London 1931.

F. Löwe, Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig. 2. Aufl. 1936.

[2]) *F. A. Gooch* und *T. S. Hart*, American J. of Science 111, 42 (392).

[3]) *A. Gouy*, Ann. chim. phys. 5, 18 (5) 1879. (cit. nach *Lundegårdh)*.

in die Flamme eingeführt wird. Ferner haben sich noch *Beckmann* und *R. L. Klemperer* [1]) mit der Konstruktion von Zerstäubern befaßt. Letzterer versuchte die zu untersuchenden Proben in schwefelsaurer Lösung mit Hilfe eines konstant bleibenden elektrischen Stromes zu zerstäuben. Die durch die Elektrolyse entstehenden Gasblasen platzen, sobald sie an die Flüssigkeitsoberfläche gelangen und verursachen einen feinen Nebel kleinster Tropfen, der durch einen über die Flüssigkeit streichenden Sauerstoffstrom in eine Wasserstoffflamme geblasen wird. Die Intensitäten der durch ein Spektroskop betrachteten Linien werden mit denjenigen einer Standardlösung bekannter Konzentration verglichen und daraus die Konzentration der Probe geschätzt. Diese Methode war unbefriedigend und gab auch unsichere Resultate. Nach dem Verfahren von *H. Lundegårdh* [2]) werden die Spektren der Standardlösungen und die der zu untersuchenden Lösungen auf einer photographischen Platte registriert. Durch die thermo-photometrische Bestimmung der Linienschwärzung werden die Konzentrationen der emittierenden Elemente berechnet oder graphisch aus den sog. Standardkurven ermittelt.

Sowohl in der Agrikulturchemie als auch in der Kolloidchemie müssen sehr häufig Serienanalysen durchgeführt werden, die oft Lösungen von — bisweilen mehreren — Ionen der Alkalien und der Erdalkalien enthalten. Da nun — wie bereits früher erwähnt wurde — diese Elemente flammenspektroskopisch gut erfaßt werden können, wurde in vorliegender Arbeit versucht, die verschiedenen Fehlerquellen und die Genauigkeit der flammenspektrographischen Methode zu untersuchen.

---

[1]) *R. L. Klemperer*, „Ueber eine quantitative Spektralanalyse". Diss. Dresden 1910.

[2]) *H. Lundegårdh*, „Die quantitative Spektralanalyse der Elemente". Verlag von Gustav Fischer, Jena. I. Teil 1929. II. Teil 1934.

B. Apparative Einrichtungen und Prinzip der Meßtechnik.

1. Die photographischen Aufnahmen der Flammenspektren.

a) Der Spektrograph.

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden mit dem Zeiß'schen Spektrographen für Chemiker (Abbildung 1) mit Quarzoptik und gerade gestellter Kamera für 9×12 cm Platten (K) durchgeführt. Das ganze Instrument ruht auf einer optischen Bank, die auf einem erschütterungsfreien Tisch fest montiert ist. Hinter der Kassette ist eine Spiegelvorrichtung (S), die die Kassettenstellung (Expositions-Nummer) bequem zu kontrollieren gestattet.

b) Die Zerstäubung.

Die Lösung wird in einer Glasente (E) von ca. 550 ccm Inhalt zerstäubt. Der nach *H. Lundegårdh* konstruierte Zerstäuber ist aus Platin oder Silber verfertigt. Das zur Zerstäubung notwendige Flüssigkeitsvolumen beträgt ca. 20 ccm; doch kann man auch schon mit kleineren Mengen (5 ccm) auskommen. Die Luftweglänge von der Düse bis zur Brennerspitze beträgt 75 cm. Ein Tropfenfänger zwischen Ente und Brenner dient als Sammler für das an der Glaswandung kondensierte Wasser. Der zur Zerstäubung notwendige Luftdruck ist 5 Atü.

c) Der Brenner.

Der nach *H. Lundegårdh* konstruierte Acetylen-Luftbrenner funktionierte stets einwandfrei. Zur Verstärkung des von der Flamme auf den Kollimatorspalt gestrahlten Lichtes wird auf der dem Kollimator abgewandten Seite ein Reflexionsspiegel (R) aus hochpoliertem rostfreiem Chrommetall angebracht. Der zwischen Kollimator und Brenner montierte elektromagnetische Verschluß (V) ist an eine Kontrollampe (L) angeschlossen, die zugleich als Widerstand dient.

Als zusätzliches Instrument dient eine einfache Vorrichtung (F) zum Messen der Flammen- und der Kegelhöhe (Abbildung 2). Diese Einrichtung besteht aus einer dicken Leiste aus Eichenholz, die durch ein Scharnier nach Belieben entweder senkrecht aufgestellt oder nach hinten umgelegt werden kann. Am obern Ende des Holzes ist eine genaue Schublehre mit zwei senkrecht abstehenden Zeigern angebracht, die genau parallel auf gleicher Höhe stehen. Beim Aufklappen der Meßeinrichtung in die Vertikalstellung steht der eine Zeiger genau in der Brennermitte, der andere ist auf die Mitte des Spaltes gerichtet. Auf diese Weise kann der Höhenabstand (d) zwischen der Spitze des blauen Flammenkegels und dem Spalt leicht festgestellt werden. Um die Flamme auf eine beliebige Höhe über der optischen Bank verstellen zu können, ist der Fuß des Brenners mit Zahngestänge und Schraube ausgerüstet, sodaß durch einfaches Drehen der Hub-Schraube die ganze Brennereinrichtung in der verlangten Lage fixiert werden kann.

2. Die thermoelektrische Photometrierung der Spektren.

a) Entwicklung, Fixierung und Trocknen der photographischen Platten.

Die Platten werden stets in völliger Dunkelheit in die Kassette eingelegt und entwickelt. Als Entwickler dient Agfa Rodinal 1 : 20 (18° C). Eine Lösung von 200 g Natriumthiosulfat + 50 g Natriumsulfit + 15 g Citronensäure im Liter Wasser dient als Fixierbad. Entwickler- und Fixierbad werden mit den Platten auf einer elektrisch betriebenen Schüttelwippe in Bewegung gehalten. Die für die einzelnen Prozesse notwendigen Zeiten werden mit einer Signaluhr kontrolliert. Ein staubfreier Kasten (50×30×50 cm) dient zum Trocknen der Platten. In die rechte Seite des Trocknungskastens mündet ein Rohr, dessen linkes Ende mit einem feinen Seidenstoff überzogen ist, der die Luft von Staubpartikeln befreit. Ein Föhn-Apparat wird in die äußere Oeffnung des Rohres eingesteckt; er sorgt für einen kräftigen, kühlen Luftstrom. An der linken Seitenwand des Kastens ist oben ein mit feinem, staubabhaltendem Gewebe überzogener Schlitz für die ausströmende Luft angebracht. Da der Kasten von Zeit zu Zeit geöffnet werden muß und dabei immer etwas Staub eindringen kann, werden die Innenseiten des Kastens mit Vaseline bestrichen, an der die Staubteilchen haften bleiben.

b) Das Photometer.

Zur photometrischen Ausmessung des Schwärzungsgrades der Spektrallinien dient ein Photometer nach *H. Lundegårdh* (Abb. 3). Die Platten werden in einem senkrecht und horizontal beweglichen Rahmen (R) zwischen Beleuchtungslampe (L) und Vacuumthermoelement (T) eingespannt. Die Photometerlampe wird von einer 6-Volt-Batterie gespiesen, die aus drei Elementen des Typus G O 22 IV besteht (Akkumulatorenfabrik Oerlikon). (Kapazität bei 6,4 Ampère Entladespannung = 64 Ampèrestunden; max. Ladestromstärke = 12 Ampères; höchstzuläßiger Entladestrom = 16 Ampères). Die Spektrallinien werden auf den Faden eines Vacuumthermoelementes projiziert (Vakuumthermoelement nach Kipp und Zonen, Delft, Holland. Empfindliche Ausführung mit zwei Planfenstern aus Glas). Die Scharfeinstellung kann auf einer Projektionswand kontrolliert werden. Auf dieser Projektionswand ist ein verschiebbarer Stab zur raschen Einstellung auf die sog. Nebenlinienorte angebracht (vgl. c). Das ganze Photometer ist in einem Glaskasten staubfrei aufgestellt; eine Büchse mit wasserfreiem $CaCl_2$ sorgt für trockene Kastenluft. Die Thermoströme werden mit einem Moll-„Original"-Galvanometer (Spiegelgalvanometer) gemessen. Der Galvanometerausschlag wird auf eine Skala projiziert, die in 3 m Entfernung ob dem Photometer verschiebbar aufgehängt ist. Durch Abdecken des Thermoelementenfadens mit einem schwarzen Blech wird die Skala auf den Nullpunkt eingestellt.

c) Die Schwärzungs (log L/N)- und Durchläßigkeitskurven (L/N).

Die Schwärzung einer photographischen Platte kann nach dem *Lambert'schen* Gesetz ausgedrückt werden:

$$S = \log \frac{J_0}{J}$$

Dabei bedeuten: S die Schwärzung, J_0 die Intensität des durch den ungeschwärzten Teil der Platte durchstrahlenden und J die Intensität des durch den geschwärzten Teil der Platte durchdringenden Lichtes. Man kann die Schwärzung jeder Spektrallinie durch Photometrieren bestimmen und S als Funktion der Konzentration der betreffenden Elemente graphisch auftragen. Der mittlere und steilste Teil der S-Kurve ist angenähert eine Gerade und deshalb für die Berechnung der unbekannten, zu bestimmenden Konzentrationen geeignet. Anstelle der logarithmischen

Fig. 1.

Schwärzungskurve für Kalium (7664,9) aufgenommen auf Agfa Infrarot 750 hart.

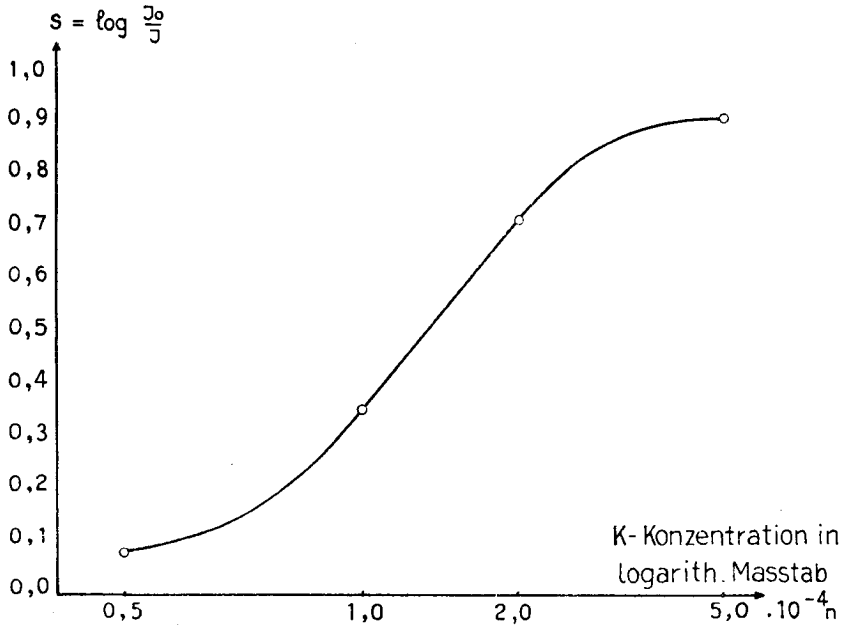
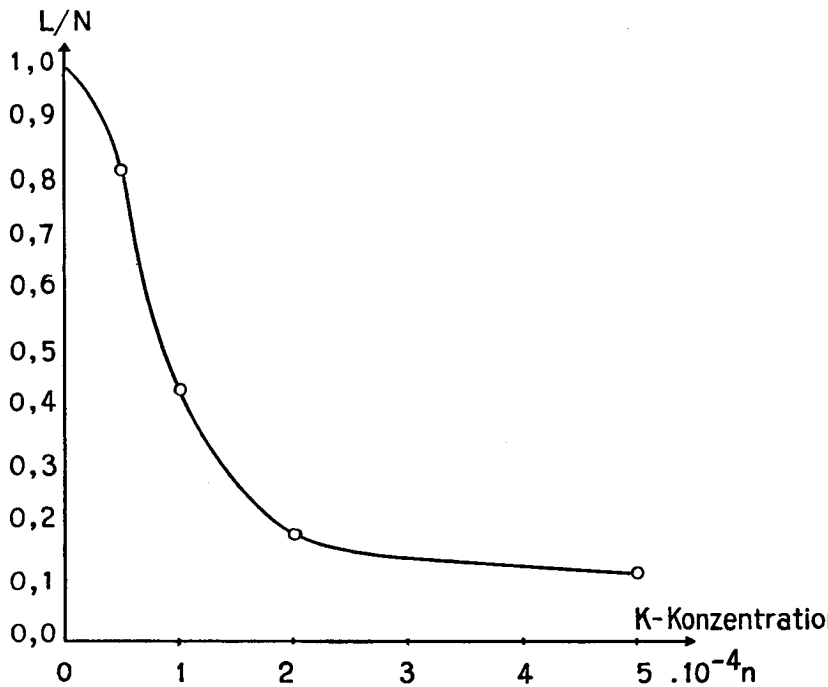


Fig. 2.

Durchlässigkeitskurve für Kalium (7664,9) aufgenommen auf Agfa Infrarot 750 hart.



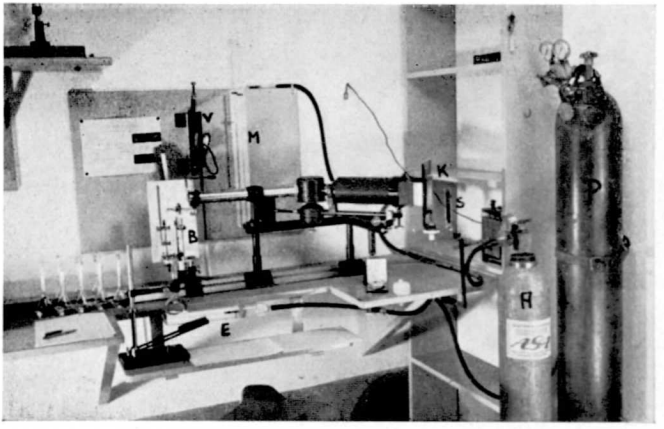


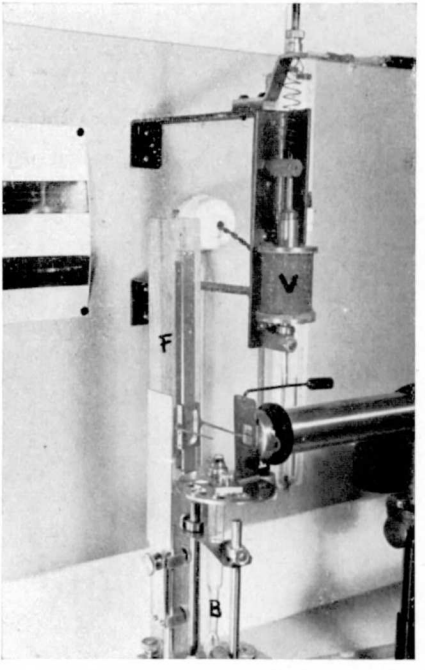
Abbildung 1.

Die flammenspektrographische Einrichtung.

B = Brenner nach Lundegårdh.
E = Zerstäuberente nach Lundegårdh.
V = Elektromagnetischer Verschluß.
K = Kamera-Kassettenhalter.
S = Spiegel zur Kontrolle des Kassetten-[Standes.
P = Preßluftbombe.
A = Acetylenbombe.
M = Manometer für Acetylendruck.

Abbildung 2.

F = Meßapparat zur Messung der Flammenhöhe und der Kegeldistanz.
V = Elektromagnetischer Verschluß.
B = Brenner.



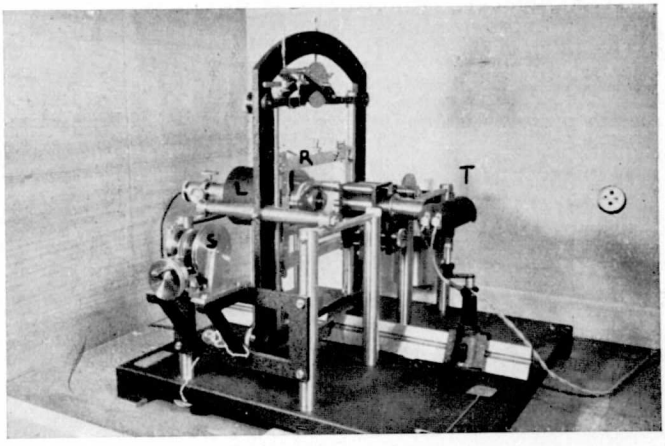


Abbildung 3.

Thermoelektrisches Photometer nach Lundegårdh.

R = Rahmen für die photographische Platte.
L = Beleuchtungsapparat.
T = Vacuumthermoelement mit 2 planparallelen Fenstern.
S = Schraube für horizontale Verschiebung von R.

Schwärzungsgleichung setzt *H. Lundegårdh*[1]) eine einfachere Formel, die statt der Schwärzung S die Durchlässigkeit der photographischen Platte angibt:

$$D = \frac{J}{J_0} \approx \frac{L}{N}$$

J_0 und J haben die gleiche Bedeutung wie oben. L bedeutet den Photometerwert der *Spektrallinie* und N den Photometerwert des ungeschwärzten Teiles neben der Linie, den sog. *Nebenlinienwert.* Der Nebenlinienwert dient als Vergleichsbasis zur Berechnung von D. Die Distanz der Nebenlinie ist empirisch gewählt und kann durch einen Zeiger auf der Projektionswand konstant gehalten werden. Durch Einbeziehung der Größe N bei der Berechnung von D werden störende Fehler und Bandenschwärzungen weitgehend eliminiert.

Die Unterschiede der beiden Formeln kommen deutlich in den Figuren 1 und 2 zum Ausdruck. Während bei der S-Kurve ihr mittlerer Teil einer Geraden entspricht, ist die D-Kurve am Anfang — d. h. bei kleineren Konzentrationen — linear, um dann bei größern Schwärzungen — also höheren Konzentrationen — stark umzubiegen. Für die photometrischen Messungen sind die geradlinigen und steilsten Kurvenabschnitte am besten geeignet; für kleinere Konzentrationen würde man vorteilhaft mit einer D-Kurve arbeiten, wogegen zur Bestimmung größerer Konzentrationen die S-Kurve vorzuziehen wäre. *H. Lundegårdh*[2]) verwendet ausschließlich die D-Kurve und zwar nicht nur den geraden, sondern auch den gekrümmten Teil, indem er durch empirische Kurven — sog. Normalkurven — auch die auf den letztgenannten Teil der Kurve fallenden L/N-Werte bestimmt.

Gegen diese Art der Konzentrationsermittlung hegen verschiedene Forscher[3]) Bedenken; sie wenden ein, daß die empiristischen Normalkurven von *Lundegårdh* die ständig zu beobachtenden Verschiedenheiten der Platten nur ungenau wiedergeben können. Sie weisen dabei auf die von *Lundegårdh* angegebenen Tabellen über die Bildung der Umrechnungsfaktoren hin, in denen — mit einer einzigen Ausnahme — immer wieder Zahlenwerte erscheinen, die aus den sonst nahe beieinanderliegenden Werten beträchtlich herausfallen. Die genannten Autoren betonen, daß für die quantitative Spektralanalyse eines Elementes stets

[1]) *H. Lundegårdh,* „Die quantitative Spektralanalyse", II. Teil. Jena 1934 (12).

[2]) Ibidem (48—50).

[3]) *H. W. Jansen, J. Heyes* und *C. Richter,* Z. physik. Chem. A. 171, 1934 (278, 279).

derjenige Konzentrationsbereich zu ermitteln ist, in welchem die Schwärzungskurve angenähert linear verläuft. Im linearen und steilsten Kurventeil wird die gesuchte Konzentration durch Interpolation zwischen 2 bekannten Werten nächst niedrigerer und nächst höherer Konzentration wie folgt berechnet:

$$c_x = c_2 - \left\{ \frac{(D_x - D_2) \quad (c_2 - c_1)}{D_1 - D_2} \right\}$$

dabei bedeuten:

c_x = unbekannte Konzentration
c_1 = niedrigere Konzentration
c_2 = höhere Konzentration
D_1 = L/N von c_1
D_2 = L/N von c_2
D_x = L/N von c_x

Diese Berechnung der gesuchten Konzentration hat neben dem Vorteil größerer Genauigkeit aber den erheblichen Nachteil, daß nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich — im geradlinigen Teil der Kurve — gearbeitet werden kann. Die rasche Ausführung von Serienanalysen, wie sie besonders beim Kontrollbetrieb an landwirtschaftlichen Versuchsanstalten wünschbar ist, wird dadurch gehemmt, da die zu untersuchenden Lösungen erst so zu verdünnen sind, daß sie innerhalb des optimalen Konzentrationsbereiches fallen.

Unseres Erachtens wird mit Vorteil, je nach Art der Aufgabe, die eine oder andere Methode der Berechnung oder graphischen Gehaltsbestimmung angewendet. Bei den nachstehenden Untersuchungen wurde zur Gehaltsbestimmung von der sog. *Lundegårdh'schen „Normalkurve"* Abstand genommen; für jede photographische Platte wird die *individuelle Standardkurve* durch das Vermessen von 4—5 Standardkonzentrationen bestimmt. Die den kleinen Standardkonzentrationen entsprechenden Linienschwärzungen entfallen großenteils ins lineare Stück der L/N-Kurve, während die mittleren bis höheren Standardkonzentrationen auf den gekrümmten Kurventeil zu liegen kommen. Soll eine Gehaltsbestimmung auch aus den im ersten gekrümmten Kurvenstück enthaltenen Werte vorgenommen werden, so wird dies durch Umrechnung der L/N-Kurve auf die log. L/N-Kurve erleichtert, da die Linearität der Kurve durch diese Umrechnung gegen höhere Standardkonzentrationen verschoben wird.

3. Die Technik der Flammenspektroskopie.

a) Die sog. Standardreihen und die spektralanalytische Empfindlichkeit verschiedener Kationen.

Die quantitative flammenspektrometrische Analyse beruht auf dem photometrischen Vergleich der Linienschwärzung der unbekannten Kationenkonzentration mit der Schwärzung der entsprechenden Linien bekannter Standardkonzentrationen. Von jedem zu untersuchenden Kation werden vorteilhaft Vorratslösungen bestimmter Konzentrationen hergestellt, die in gut paraffinierten Glasflaschen aufbewahrt werden. Diese Vorratsflaschen sind mit genau kalibrierten Büretten ausgestattet, aus denen rasch die gewünschten Lösungsvolumina in die kleineren Standardmeßkolben überführt werden können. Die Konzentration der Vorratslösungen, die nur ein einziges Kation oder eine bestimmte Kationenmischung aufweisen, richtet sich nach der spektralanalytischen Empfindlichkeit der in Frage kommenden Elemente.

Von jedem häufiger zu bestimmenden Kation wird eine Schwärzungskurve über ein größeres Konzentrationsgebiet mit der für die Analyse gewünschten Plattensorte aufgenommen. Aus dieser Schwärzungskurve sind die optimalen Konzentrationen der Vorratslösung leicht bestimmbar. Auf diese Weise erhält man für den verwendeten Spektographen, die benützte Brenner- und Zerstäubereinrichtung und verlangte Plattensorte die günstigste Vorratskonzentration.

Fig. 3.

L/N-Kurven von Na, Ca, Sr und Mn als Funktion der Konzentration.

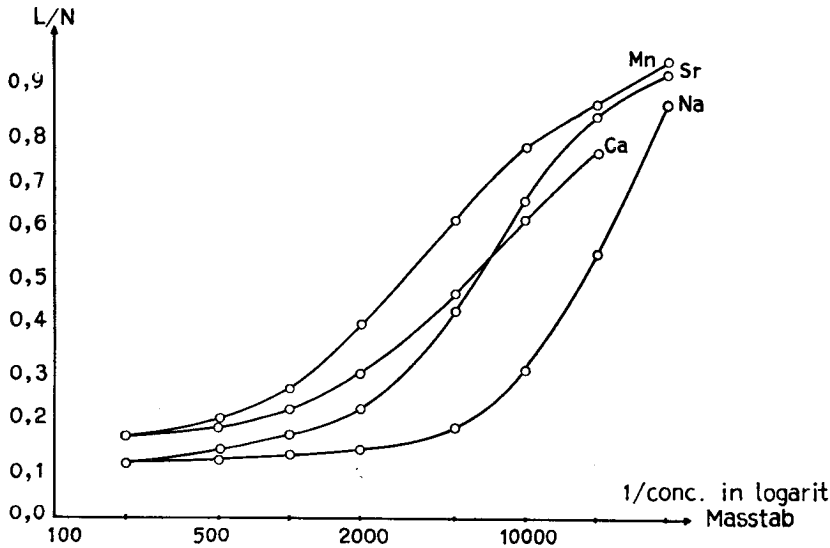
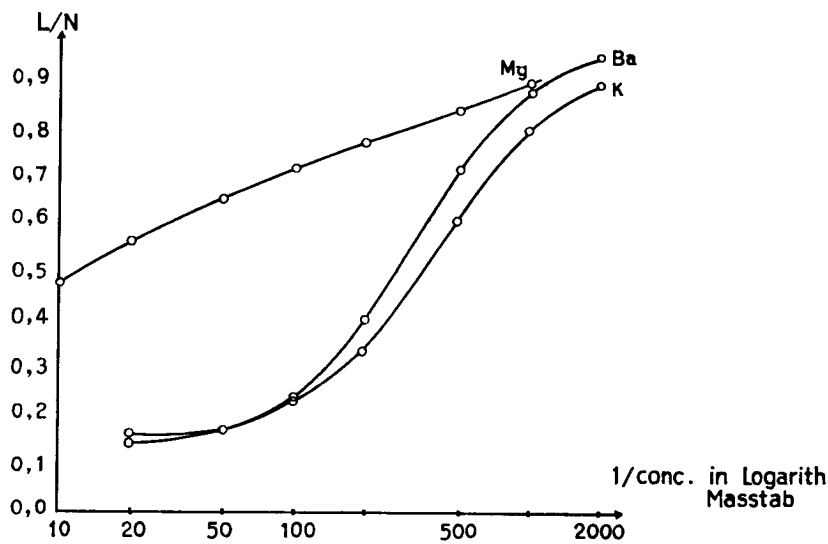


Fig. 4.

L/N-Kurve von K, Mg und Ba als Funktion der Konzentration.



Für die im Agrikulturchemischen Institut benutzten spektralanalytischen Einrichtungen und Plattensorten dienten folgende Vorratskonzentrationen:

n/5 : $MgCl_2$ (unempfindlich).
n/10 : KCl, RbCl, CsCl, $BaCl_2$ und $FeCl_3$ (mittel-empfindlich).
n/100 : LiCl, NaCl, KCl*, RbCl*, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MnCl_2$ (hochempfindlich).

Aus diesen Vorratskonzentrationen werden die Arbeits-Standardlösungen durch genaues Abmessen der gewünschten Lösungsmengen und Verdünnen im 100 ccm-Meßkolben mit 2 mal dest. Wasser hergestellt. Vorteilhaft werden nachstehende Verdünnungen als Arbeits-Standardlösungen verwendet:

Tabelle 1.

Konzentrationen der Arbeits-Standardlösungen.

Kation	Wellenlänge	Platte	n/20000	n/10000	n/5000	n/2000	n/1000	n/750	n/500	n/200	n/100
Li	6708 Å	Infrarot*)	—	+	+	+	+	—	+	—	—
Na	5890 „	Chromo-Is.	+	+	+	+	+	—	—	—	—
K	4044 „	„	—	—	—	—	+	+	+	+	+
K	7699 „	Infrarot	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Rb	4202 „	Chromo-Is.	—	—	—	+	+	+	+	+	—
Rb	7800 „	Infrarot	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Cs	4555 „	Chromo-Is.	—	—	—	+	+	+	+	+	—
Mg	2803 „	„	—	—	—	—	+	+	+	+	+
Ca	4228 „	„	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Sr	4607 „	„	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Ba	5535 „	„	—	—	—	+	+	+	+	+	—
Mn	4031 „	„	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Cu	3247 „	„	—	—	—	+	+	+	+	—	—
Fe	3720 „	„	—	—	—	+	+	+	+	+	—

*) Infrarot = z. B. Agfa Infrarot 700 hart (Li & K)
Infrarot = z. B. Agfa Infrarot 750 hart (Rb)
Chromo-Is = z. B. Agfa Chromo-Isorapid.

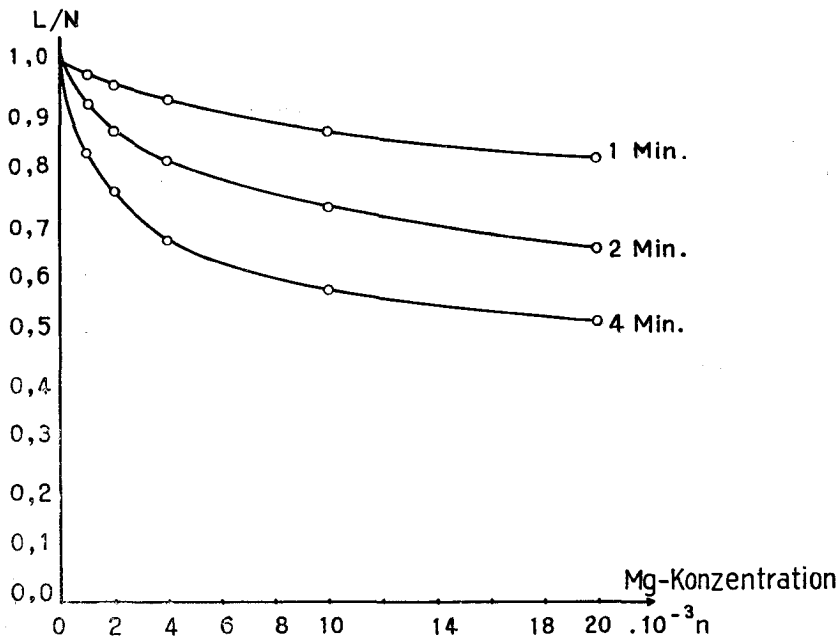
Für besonders genaue Gehaltsbestimmungen ermittelt man approximativ die Konzentration des zu analysierenden Kations mit obiger Arbeits-Standardreihe; in einer zweiten spektrographischen Aufnahme werden um den Näherungswert entsprechend dichter beieinanderliegende Konzentrationen der Standardlösungen gruppiert.

* Für K-Linie 7699,0 Å und Rb-Linie 7800,3 Å auf Infrarot-Platten.

Obige Angaben gelten stets für die Expositionszeit von einer Minute für die später zu diskutierenden Acetylendrucke von 25 cm Wassersäule und einem Luftdruck von 4 bis 5 Atü. Noch kleinere Konzentrationen als die oben zitierten können bei verlängerter Belichtung bestimmt werden. Dies ist besonders für das Magnesium, das zudem eine ausgesprochen flache L/N-Kurve besitzt, angezeigt.

Fig. 5.

L/N als Funktion der Mg-Konzentrationen bei verschiedenen Belichtungszeiten.



b) Eignung der verschiedenen Plattensorten.

Beim spektralanalytischen Arbeiten spielt die Wahl der Platte eine hervorragende Rolle. Von ihrer Empfindlichkeit und gleichmäßigen Beschaffenheit hängt zum größten Teil die Genauigkeit einer Analyse ab. Neben einer gewissen Empfindlichkeit soll die Platte vor allem gleichmäßige Beschaffenheit aufweisen und soll ferner lichthoffrei sein. Die gewöhnlichen Plattensorten sind meist nur in einem Wellenbereich von 5000 und 2500 Å empfindlich. Mit diesen Platten können aller-

dings schon eine Reihe für uns in Betracht kommender Elemente spektrometriert werden: Mg (2802,7), Fe (3720,1), Mn (4030,8), K (4044,2), Rb (4201,8), Ca (4226,7), Cs (4555,3), Sr (4607,3). Für Ba (5535,5) und Na (5890,2) benötigt man orthochromatische Platten. Für Li (6707,9) sind rotempfindliche — also panchromatische Platten — nötig. Endlich wären noch die infrarotempfindlichen Platten zu erwähnen, die für die Aufnahme der Alkalielemente K (7664,9—7699,0), Rb (7800,3) und Cs (8521,2—8943,6) verwendet werden. Die Letztern müssen frisch, nur wenige Monate alt sein und kühl gelagert werden.

In der folgenden Tabelle sind die von uns mit gutem Erfolg angewandten Plattensorten angeführt.

Tabelle 2.

Eignung verschiedener Plattensorten für die flammenspektrometrische Bestimmung der Alkali-, Erdalkali- und Cu-, Mn- und Fe-Ionen.

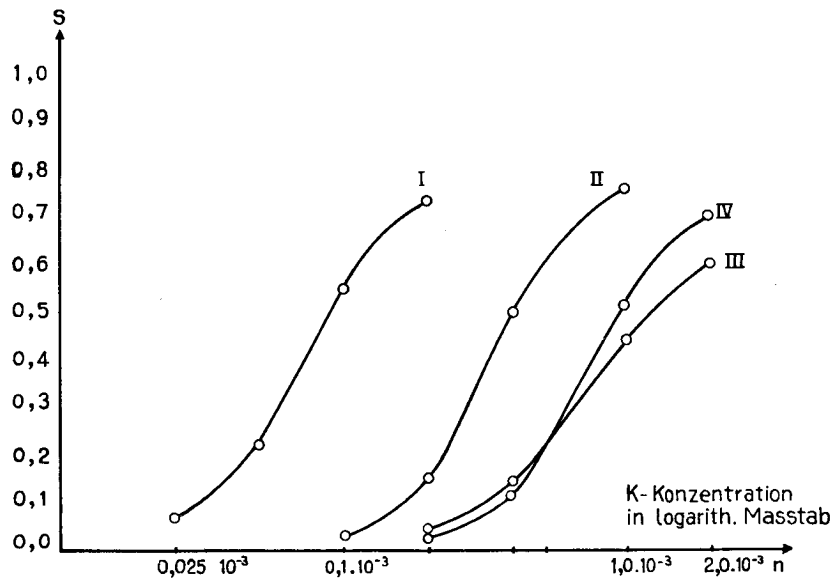
Perutz Silber-Eosin		Agfa Chromo-isorapid		Agfa Spektral blau hart	Agfa Spektral grün hart
	Å		Å	Å	Å
Mg	2802,7	Mg		Mg	—
Cu	3247,5	Cu		Cu	—
Fe	3860,1	Fe		Fe	—
Mn	4030,8	Mn		Mn	—
K	4044,2	K		K	—
Rb	4201,8	Rb		Rb	—
Ca	4226,7	Ca		Ca	Ca
Cs	4555,3	Cs		Cs	Cs
Sr	4607,3	Sr		Sr	Sr
		Ba	5535,5	—	Ba
		Na	5890,2	—	—
Agfa Spektral total hart		**Agfa Spektral rot hart**		**Agfa Isopan**	**Ilford Panchromatic Soft Gradation**
K	4044,2	—		K	—
Rb	4201,8	—		Rb	—
Ca	4226,7	—		Ca	—
Cs	4555,3	—		Cs	—
Sr	4607,3	—		Sr	Sr
Ba	5535,5	—		Ba	Ba
Na	5890,2	Na		Na	Na
Li	6707,9	—		—	Li
Agfa Infrarot 700 hart		**Agfa Infrarot 750 hart**		**Agfa Infrarot 800 hart**	**Agfa Infrarot 850 hart**
Li	6707,9	—		—	—
K	7664,9	K		K	—
K	7699,0	K		K	—
		Rb	7800,3	Rb	—
		—		—	Cs 8521,2

Je nach der Aufgabe wird die eine oder die andere Plattensorte bevorzugt. Die Plattenwahl richtet sich nach der Wellenlänge des zu untersuchenden Elementes und damit auch nach der Konzentration, in dem dieses Element bei der Bestimmung vorliegt. Liegt beispielsweise eine ziemlich konzentrierte K-Lösung zur Analyse vor (n/1000 und höher), so wird man zur Kaliumbestimmung die Linie 4044,2 Å wählen und dabei z. B. mit Agfa Chromoisorapid-Platten arbeiten; ist die zu bestimmende K-Konzentration aber bedeutend kleiner (n/1000 bis n/20000), so arbeitet der Analytiker mit der roten Linie 7699 Å, wozu er infrarotempfindlicher Plattensorten bedarf.

Der Zusammenhang zwischen der Plattensorte und Schwärzungskurven bestimmter Standardlösungen zeigt Fig. 6.

Fig. 6.

Schwärzungskurve als Funktion der Konzentration auf verschiedenen Plattensorten.



I: Agfa Spektral total hart.
II: Agfa Infrarot 700 hart.
III: Ilford panchromatic.
IV: Agfa Infrarot 750 hart.

c) Einfluß der Zerstäubungszeit vor der Belichtung.

Bei der spektrographischen Flammenanalyse wird eine durch Preßluft in speziellen Düsen zerstäubte Lösung als feiner Nebel dem Brenner zugeführt. Die zeitliche Konstanz der Nebelkonzentration in der Flamme ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für das quantitative Arbeiten. Wie lange muß die Zerstäubung beim gewählten Luftdruck (5 Atü) dauern, bis die Nebelkonzentration konstant ist, bis die Exposition der Platte beginnen darf?

Tabelle 3.

Einfluß der Zerstäubungsdauer vor der Exposition auf die Linienintensitäten von Natrium, Calcium und Kupfer.

	Zerstäubungsdauer vor der Exposition in Sekunden	Natrium 5890,2 Å n/10000 L/N	Calcium 4226,7 Å n/10000 L/N	Calcium 4226,7 Å n/2500 L/N	Kupfer 3247,5 Å n/1000 L/N	Kupfer 3247,5 Å n/200 L/N
1. Platte	15	0,743	0,888	0,587	0,834	0,560
	30	0,727	0,890	0,582	0,832	0,560
	60	0,730	0,884	0,582	0,835	0,560
	120	0,732	0,878	0,581	0,828	0,558
	180	0,729	0,886	0,583	0,831	0,558
	240	0,728	0,880	0,583	0,832	0,563
	300	0,726	0,882	0,580	0,833	0,560
2. Platte	15	0,753	0,898	0,601	0,848	0,574
	30	0,740	0,889	0,597	0,842	0,571
	60	0,738	0,885	0,595	0,844	0,568
	120	0,738	0,887	0,593	0,841	0,568
	180	0,740	0,886	0,594	0,841	0,569
	240	0,737	0,884	0,594	0,842	0,567
	300	0,739	0,883	0.593	0,842	0,567

Die obige Tabelle zeigt, daß die Konstanz der Nebelkonzentration in der Flamme und damit auch die maximale Linienintensität nach spätestens 60 Sekunden erreicht sind. Die Abweichungen in den L/N-Werten bei Zerstäubungszeiten über 50 Sek. sind als sehr klein zu bewerten. Die Konstanz der in die Flamme eingeführten Nebelkonzen-

tration ist sehr gut. Die von *H. Lundegårdh* angegebenen minimalen Zerstäubungszeiten vor der Exposition können bestätigt werden. Die Zerstäubung der Lösung soll mindestens 1 Minute vor dem Exponieren der Platte mit dem gewünschten Preßluftdruck laufen; längere Zerstäubungszeiten sind zwecklos.

d) Einfluß des Preßluft- und des Acetylendruckes auf die L/N-Werte einiger Kationen.

Eine allgemein gültige Vorschrift für das optimale Luft-Acetylengemisch kann für die Flammenspektroskopie nicht gegeben werden, da die günstigsten Flammeneigenschaften nicht nur vom gegenseitigen Mischungsverhältnis und dem Druck der beiden Gase, sondern auch noch von der Beschaffenheit des Brenners, der Zerstäuberwirkung der Düse und von der Anwesenheit organischer Stoffe in der zerstäubten Lösung (vgl. Kapitel C, 7 u. 8) abhängig sind. In den Publikationen über die Flammenspektroskopie werden daher voneinander abweichende Angaben über die zu verwendenden Luft-Acetylendrucke gemacht [1] [2]). Für den Praktiker ist es wichtig, die für *seine* Apparatur günstigsten Acetylen-Luftmischungen sowie deren absolute Drucke zu kennen.

Für ein genaues Arbeiten ist es wichtig, daß die den Stahlbomben entnommenen Gase unter einem gleichbleibenden Druck in den Brenner gelangen und eine konstante Zusammensetzung des Gasgemisches während der ganzen Meßdauer beibehalten. Um die Konstanz des Luft- und Acetylendruckes während einer Aufnahme zu untersuchen, wurde eine Mischlösung von n/5000 NaCl, n/10000 $SrCl_2$, n/5000 $MnCl_2$ und n/1000 $CuCl_2$ in das Zerstäubergefäß gebracht. Der Preßluftdruck wird genau auf den Anfangsstand 5,0 Atü und der Acetylendruck auf den Ausgangswert von 250 mm HOH-Säule eingestellt. Die Flamme wird während 45 Minuten brennen gelassen, ohne daß die während dieser Zeit sich verändernden Gasdrucke nachreguliert werden. Die resultierenden Drucke wie auch die „*Kegeldistanz d*" — Vertikalabstand der Spitze des blauen innern Flammenkegels vom Kollimatorspalt — werden mit den entsprechenden L/N-Werten in der Tabelle 4 zusammengestellt.

---

[1]) *H. Lundegårdh,* Quantitative Spektralanalyse, I. Teil (38), II. Teil (22, 23).

[2]) *H. W. Jansen, J. Heyes* und *C. Richter.* Z. physik. Chem. 171, 1934 (270)

Tabelle 4.

Einfluß veränderter Luft- und Acetylendrucke auf die L/N-Werte von Natrium, Strontium, Mangan und Kupfer.

Zeit	Luftdruck		Acetylendruck		d	L/N-Werte			
in Min.	Bombe	Manom.	Bombe	Manom.	in mm	Na	Sr	Mn	Cu
Beginn	68 Atü	5,0	15,0	250 mm	5,0	0,407	0,667	0,856	0,763
15	67 „	5,0	15,0	250 mm	5,0	0,404	0,665	0,853	0,762
30	66 „	4,9	14,9	250 mm	5,0	0,400	0,658	0,848	0,756
45	65 „	4,9	14,8	250 mm	4,0	0,388	0,657	0,843	0,745

Tabelle 5.

Einfluß des veränderten Luft-Acetylengemisches und der Kegeldistanz auf die Gehaltsbestimmung der Kationen.
Anfangs L/N wird relativ = 100 % Kation gesetzt.

Zeit	Natrium		Strontium		Mangan		Kupfer	
in Min.	L/N	Gehalt %	L/N	Gehalt %	L/N	Gehalt %	L/N	Gehalt %
Beginn	0,407	100	0,667	100	0,856	100	0,763	100
15	0,404	101,5	0,665	101,0	0,853	102,0	0,762	100,5
30	0,400	104,0	0,658	105,0	0,848	106,0	0,756	104,5
60	0,388	110,0	0,657	105,5	0,843	110,0	0,745	111,0

Ohne die ständige Nachregulierung des Gasdruckes resultiert mit der Zeit eine Intensitätszunahme der Linienschwärzungen und damit auch eine scheinbare Konzentrationserhöhung der Kationen, die im obigen Versuch nach 45 Minuten 10 bis 11 % Fehler aufweist. Die Aenderung der L/N-Werte wirkte sich im Sinne einer scheinbaren Steigerung der Lösungskonzentrationen aus, obwohl der Gasdruck eine Absenkung erlitt. Diese zunächst überraschende Beobachtung ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Intensität einer Linie nicht nur von den Gasdrucken, sondern weitgehend von der druckbedingten *Kegelform* der Flamme abhängt (vgl. folgendes Kapitel).

Beim flammenspektrographischen Arbeiten ist eine ständige Nachregulierung der Gasdrucke auf den gewünschten Anfangsstand unerläßlich. Bei der aufmerksam erfolgten Nachstellung der richtigen Gasdrucke sind die Flammeneigenschaften (Weichheit, Kegelform, Kegeldistanz) über längere Zeiten sehr gut konstant zu halten. Die Konstanz der Flamme wird dabei so gut, daß die aus den kleinen Schwankungen sich ergebenden Fehler bei der Gehaltsberechnung unter 1 % liegen. Die von *Giesecke*[1]) und Mitarbeitern beschriebenen großen Flammenfehler konnten

[1]) *F. Giesecke, W. Rathje* und *W. Krummel,* Bodenkunde und Pflanzenernährung, 7 (52), 3/4, 1938 (173—178).

von uns nicht bestätigt werden, wenn die Gasdrucke während der ganzen Messung ständig kontrolliert und nachreguliert werden.

Tabelle 6.

Bei konstantem Acetylendruck (250 mm HOH-Säule) wird der Preßluftdruck variiert. Einfluß des Preßluftdruckes auf L/N und die Gehaltsbestimmung. Gehalt bei 5 Atü wird relativ = 100 % gesetzt.

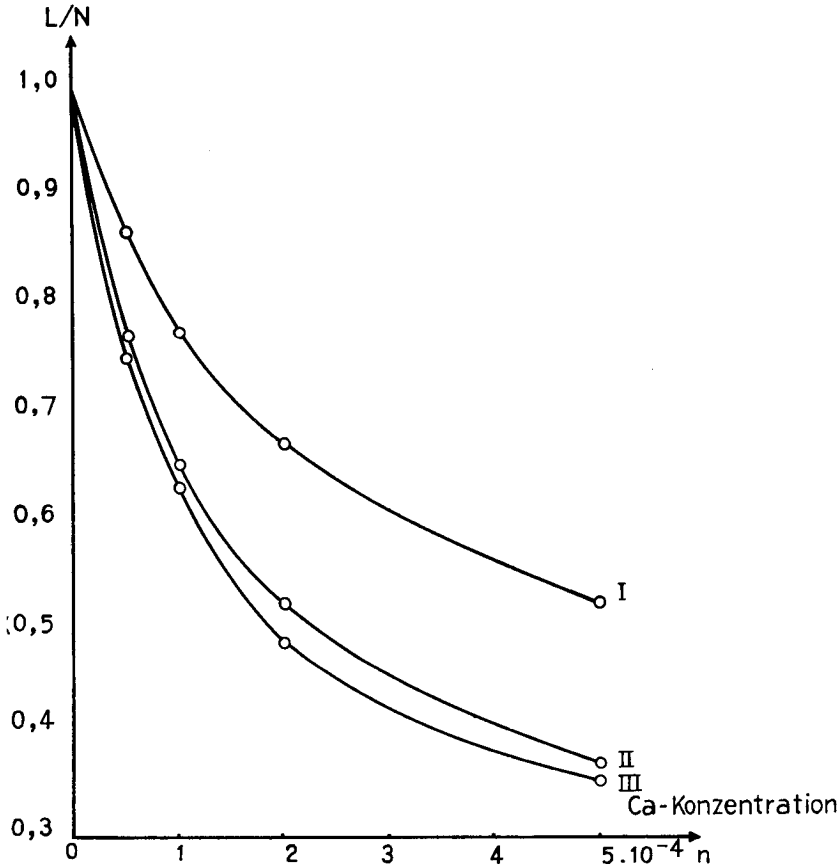
Luftdruck	Natrium n/5000 5890 Å		Kalium n/10000 7699 Å		Strontium n/10000 4607 Å		Kupfer n/1000 3247 Å		Mangan n/10000 4031 Å	
	L/N	= %	L/N	= %	L/N	= %	L/N	= %	L/N	= %
4 Atü	0,532	84,8	0,479	89,8	0,732	120.5	0,875	82,3	0,895	87,3
5 „	0,472	100,0	0,425	100,0	0,778	100.0	0,815	100,0	0,857	100,0
6 „	0,430	113,0	0,368	118,0	0,854	75.0	0,775	129,0	0,860	109,0

Diese Zahlen beweisen, daß die L/N-Aenderungen bei gleicher Druckveränderung für die verschiedenen Kationen sehr ungleich sind. Während die Alkalimetalle, Kupfer, Mangan (auch Fe) mit zunehmendem Luftdruck eine scheinbare Konzentrationszunahme vortäuschen, findet sich beim Strontium mit zunehmendem Auftdruck (4 bis 6 Atü) eine Abnahme der Linienintensität bezw. des Gehaltes. Diese Ergebnisse stimmen mit den in Tabelle 7 gegebenen Befunden überein, wo die L/N-Werte als Funktion des Acetylendruckes (Luftdruck konstant auf 5 Atü) wiedergegeben sind. Auch dort ist ersichtlich, daß bei den Erdalkalimetallen (Ca, Sr. Ba) zur Erreichung eines optimalen L/N-Wertes das Verhältnis Acetylen : Luft größer als bei den Alkalikationen und bei Cu, Mn und Fe sein muß.

Die in Tabelle 7 angegebenen Werte zeigen deutlich. daß für die Erreichung einer optimalen Linienintensität ein richtiges Verhältnis Acetylen : Luft vorhanden sein muß und daß dieses Verhältnis nicht für alle Elemente dasselbe ist. Bei den Erdalkalien ist dessen Wert größer als bei den Alkalien und bei Cu. Mn, Fe. In Fig. 7 sind die zu verschiedenen Acetylendrucken gehörigen L/N-Kurven von Kalzium gezeichnet, aus deren Verlauf man sofort erkennt, daß bei Verwendung von 5 Atü Luft der günstigste Acetylendruck bei 400 mm H_2O-Säule liegt, wie dies auch aus Fig. 8 hervorgeht. Letztere zeigt eindrücklich, daß die zufälligen Acetylen-Druckschwankungen bei 400 mm eine viel geringere Intensitätsveränderung zur Folge haben als bei 300 oder gar 200 mm Acetylendruck. Nachfolgend sind die auf 10 mm Druckschwankung berechneten Fehler für eine n/5000 $CaCl_2$-Lösung zusammengestellt, wie sie aus den graphischen Darstellungen ermittelt worden sind.

Fig. 7.

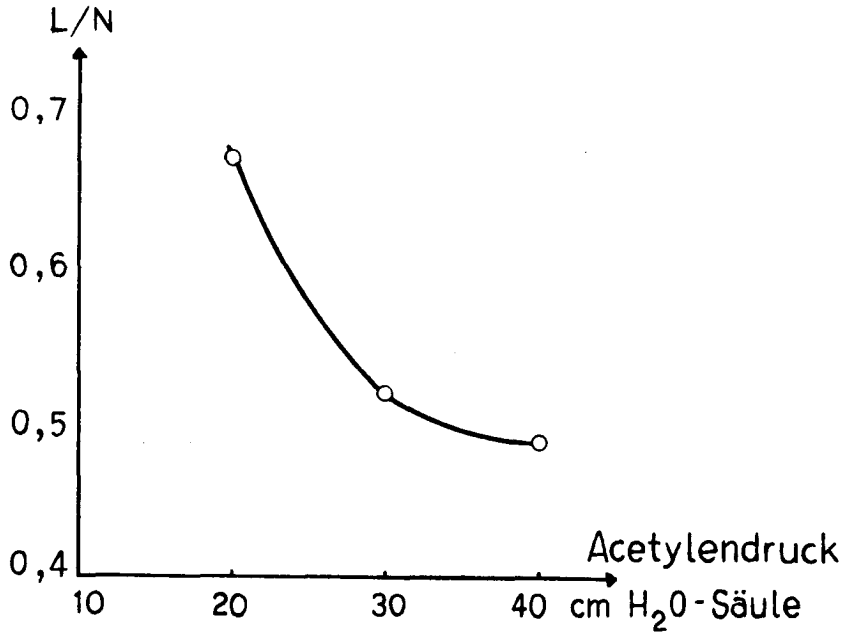
Die L/N-Kurven von Ca bei verschiedenen Acetylendrucken.



I : 20 cm H_2O-Säule Acetylendruck
II : 30 cm „ „ „
III : 40 cm „ „ „
Luftdruck = konst. 5 Atü. d = 5 mm.

Fig. 8.

L/N als Funktion des Acetylendruckes.



Luftdruck = konst. 5 Atü.
Ca-Konzentration = konst. $0{,}2 . 10^{-3}$n.

Für	200 mm	Acetylendruck	± 10 mm	=	± 10 %	Fehler	in	der Bestimmung
„	300 mm	„	± 10 mm	=	± 4 %	„	„	„ „
„	400 mm	„	± 10 mm	=	± 1 %	„	„	„ „

Von derselben Größe sind auch die Fehler bei der Bestimmung von Sr und Ba. Dagegen sind die aus den Acetylen-Druckschwankungen entstehenden Fehler bei den Alkalien viel kleiner. Für eine n/10000 NaCl-Lösung beträgt sie bei 10 mm Schwankung ungefähr 0,5 % sowohl bei 200 mm als auch bei 300 und 400 mm Acetylendruck. *H. W. Lohse* [1]) gibt den Fehler, der durch die Schwankung des Acetylendruckes um ± 10 mm entsteht, auf mehrere Prozent an für Ca und Na, im Gegensatz zu *H. Lundegårdh*, der eine Veränderung des Acetylendruckes um ± 10 mm als unbedeutende Fehlerquelle taxiert.

[1]) *H. W. Lohse*, Canadian Journal of Research, Vol. 12, 1935 (526—527).

Tabelle 7.

Abhängigkeit der L/N-Werte bei konstantem Luftdruck und konstanter Kegeldistanz als Funktion der Konzentration und des Acetylendruckes. Luftdruck = 5 Atü. Kegeldistanz = 5 mm.

Na:	Acetylendruck	*NaCl-Konzentrationen*			
5890,2 Å	in mm H_2O	n/20000	n/10000	n/5000	n/2000
		L/N	L/N	L/N	L/N
	200	0,800	0,501	0,270	0,166
	300	0,814	0,526	0,286	0,168
	400	0,833	0,543	0,298	0,172

K:	Acetylendruck	*KCl-Konzentrationen*			
4044,2 Å	in mm H_2O	n/2000	n/1000	n/500	n/200
	200	0,945	0,873	0,752	0,445
	300	0,943	0,874	0,730	0,454
	400	0,951	0,909	0,744	0,457

Rb:	Acetylendruck	*RbCl-Konzentrationen*			
4201,8 Å	in mm H_2O	n/1000	n/500	n/200	n/100
	200	0,931	0,802	0,475	0,289
	300	0,941	0,813	0,499	0,298
	400	0,945	0,834	0,513	0,323

Cs:	Acetylendruck	*CsCl-Konzentrationen*			
4555,2 Å	in mm H_2O	n/500	n/200	n/100	n/50
	200	0,770	0,369	0,237	0,165
	300	0,792	0,372	0,237	0,168
	400	0,787	0,383	0,239	0,168

Ca:	Acetylendruck	*$CaCl_2$-Konzentrationen*			
4226,7 Å	in mm H_2O	n/20000	n/10000	n/5000	n/2000
	200	0,870	0,775	0,673	0,517
	300	0,770	0,650	0,522	0,367
	400	0,748	0,628	0,484	0,355

Sr:	Acetylendruck	*$SrCl_2$-Konzentrationen*			
4607,3 Å	in mm H_2O	n/20000	n/10000	n/5000	n/2000
	200	0,953	0,846	0,640	0,340
	300	0,894	0,708	0,459	0,340
	400	0,864	0,665	0,432	0,231

Ba:	Acetylendruck	*$BaCl_2$-Konzentrationen*			
5535,5 Å	in mm H_2O	n/1000	n/500	n/200	n/100
	200	0,968	0,930	0,730	0,483
	300	0,936	0,840	0,547	0,303
	400	0,917	0,801	0,470	0,268
Cu:	Acetylendruck	*$CuCl_2$-Konzentrationen*			
3247,5 Å	in mm H_2O	n/2500	n/1000	n/500	n/250
	200	0,883	0,744	0,631	0,536
	300	0,903	0,767	0,647	0,543
	400	0,916	0,809	0,687	0,573
Mn:	Acetylendruck	*$MnCl_2$-Konzentrationen*			
4030,8 Å	in mm H_2O	n/20000	n/10000	n/5000	n/2000
	200	0,908	0,853	0,719	0,452
	300	0,923	0,850	0,710	0,450
	400	0,943	0,871	0,743	0,485
Fe:	Acetylendruck	*$FeCl_3$-Konzentrationen*			
3720,1 Å	in mm H_2O	n/500	n/200	n/100	n/50
	200	0,932	0,872	0,797	0,647
	300	0,937	0,873	0,766	0,615
	400	0,947	0,880	0,791	0,648

e) Einfluß der Kegeldistanz d der Flamme auf die L/N-Werte der Kationen.

Das gegenseitige Acetylen-Luftverhältnis im Brenner beeinflußt die Temperatur der Flamme; daneben ändern sich mit variiertem Acetylen-Luftgemisch die äußere Form wie auch die innere Zonierung derselben. Da die Kegeldistanz d — also der Vertikalabstand der innern blauen Kegelspitze vom Kollimatorspalt — für die Anregung der Kationen von großem Einfluß ist, werden durch alle Aenderungen der Form, Zonierung und Temperatur der Flamme die Anregungsbedingungen geändert[1]). Tritt eine solche Aenderung während der Messung einer zusammengehörigen Versuchsserie auf, so resultieren daraus unvermeidbar große Bestimmungsfehler. Man wird bei jeder flammenspektrographischen Bestimmung der Kationen auf die ständige Konstanthaltung der Flammeneigenschaften achten müssen. Durch geschickte und richtig bemessene Aenderungen der Flammeneigenschaften (z. B. d-Aenderung) können die

[1]) *H. Lundegårdh,* Landbrukshögskolans Annaler 3, 1936 (68—78).

Anregungsbedingungen je nach der analytischen Aufgabe für die Erdalkalikationen verbessert oder aber für die Alkalimetalle optimal gestaltet werden.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde bei gleichen absoluten Gasdrucken und bei konstantem Acetylen-Luftgemisch durch Heben oder Senken des Brenners vor dem Kollimatorspalt die sog. Kegeldistanz d verändert. Der Einfluß von d auf die L/N-Werte verschiedener Kationen ist in den Tabellen 8 —14 und in den Figuren 9—13 dargestellt.

Wie bereits oben dargelegt, ist für eine gute Analysengenauigkeit die Steilheit der Schwärzungs- resp. der Durchläßigkeitskurve von großer Wichtigkeit. Figur 13 zeigt die L/N-Kurven des Calciums als Funktion von d. Wie die graphische Darstellung erweist, ist die Kurvensteilheit bei kleinen Kegeldistanzen (d) am größten. Die Praxis zeigt aber, daß bei sehr kleinen Kegelabständen das ständige, wenn auch kleine Flackern der Flamme die Konstanz der L/N-Werte etwas verschlechtert, die Bestimmungsfehler werden dadurch etwas erhöht. Es ist daher vorteilhafter, bei einem mittleren d von 4 bis 5 mm zu arbeiten.

In der Tabelle 8 sind die Einzelfehler [1]) von je 40 zusammengehörigen L/N-Werten einer n/500 K-Lösung verzeichnet, die bei verschiedenen Kegeldistanzen d auf Agfa Chromoisorapid- bezw. Agfa Infrarotplatten aufgenommen werden.

Tabelle 8.

Einzelfehler F_e der L/N-Werte einer n/500 K-Lösung bei verschiedenen Kegeldistanzen. „Flackerfehler".

Kegeldistanz in mm:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0
Platte I	2,01 %	1,58 %	1,21 %	1,44 %	1,40 %
Platte II	1,75 %	1,68 %	1,30 %	1,18 %	1,41 %
Platte III	1,59 %	1,23 %	1,51 %	1,36 %	1,31 %
Platte IV	1,67 %	1,10 %	0,98 %	1,10 %	1,22 %
Mittel aus 4 Platten	1,75 %	1,40 %	1,25 %	1,27 %	1,33 %

[1]) Der Einzelfehler $F_e = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{(n-1)}}$

wobei bedeuten: n = Zahl der Messungen, Σd^2 = Summe der ins Quadrat erhobenen Abweichungen der Einzelmessungen vom arithmetischen Mittel.

In den nachstehenden Tabellen 9—11 sind die L/N-Werte zahlreicher Kationen als Funktion der Kegeldistanz bestimmt worden. *Die L/N-Werte bei einer Kegeldistanz von 5 mm werden als rechnerische Vergleichsbasis gewählt;* aus diesem L/N-Standard berechnen sich die scheinbaren Konzentrationserhöhungen oder Konzentrationserniedrigungen, die sich aus den entsprechenden L/N-Werten ergeben.

Tabelle 9.

L/N-Werte der Natrium- und Kalium-Ionen als Funktion der Kegeldistanz d. Einfluß der Kegeldistanz-Aenderungen auf die Gehaltsbestimmung. (Kegeldistanz 5 mm = rechnerische Vergleichsbasis.)

Natrium-(Chlorid) n/10000 (5890,2 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Na	in %
1,5	0,585	2,1	91
3,0	0,573	2,2	96
5,0	*0,556*	*2,3*	*100*
7,5	0,555	2,3	100
10,0	0,560	2,2	96
15,0	0,565	2,2	96

Kalium-(Chlorid) n/500 (4044,2 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg K	in %
1,5	0,746	75,5	95
3,0	0.733	80,5	103
5,0	*0,738*	*78,2*	*100*
7,5	0,744	76,5	98
10,0	0,753	73,0	93
15,0	0,760	70,0	90

Kalium-(Chlorid n/10000 (7699,0 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg K	in %
1,5	0,350	5,7	146
3,0	0,451	4,6	118
5,0	*0,545*	*3,9*	*100*
7,5	0,620	3,4	87
10,0	0,674	3,1	80
15,0	0,756	2,6	67

Tabelle 10.

L/N Werte der Erdalkalimetalle als Funktion der Kegeldistanz. Einfluß der Kegeldistanz-Aenderungen auf die Gehaltsbestimmung. (Kegeldistanz 5 mm = rechnerische Vergleichsbasis.)

Calcium-(Chlorid) n/5000 (4226,7 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Ca	in %
1,5	0,567	6,2	155
3,0	0,629	4,6	115
5,0	*0,658*	*4,0*	*100*
7,5	0,712	3,2	80
10,0	0,754	2,5	62
15,0	0,786	2,0	50

Strontium-(Chlorid) n/10000 (4607,3 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Sr	in %
1,5	0,710	5,9	134
3,0	0,758	5,0	114
5,0	*0,798*	*4,4*	*100*
7,5	0,824	3,9	89
10,0	0,841	3,7	84
15,0	0,863	3,5	80

Barium-(Chlorid) n/200 (5535,5 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Ba	in %
1,5	0,520	440	128
3,0	0,576	385	112
5,0	*0,622*	*343*	*100*
7,5	0,688	290	85
10,0	0,725	260	76
15,0	0,767	225	66

Tabelle 11.

L/N-Werte der Mangan-, Kupfer- und Ferri-Ionen als Funktion der Kegeldistanz. Einfluß der Kegeldistanz-Aenderungen auf die Gehaltsbestimmung. (Kegeldistanz 5 mm = rechnerische Vergleichsbasis.)

Mangan-(Chlorid) n/5000 (4030,8 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Mn	in %
1,5	0,742	5,5	100
3,0	0,736	5,6	102
5,0	*0,743*	*5,5*	*100*
7,5	0,742	5,5	100
10,0	0,748	5,4	98
15,0	0,749	5,3	96

Kupfer-(Chlorid) n/1000 (3247,5 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Cu	in %
1,5	0,750	30,5	95
3,0	0,740	31,5	98
5,0	*0,738*	*32,0*	*100*
7,5	0,725	35,0	109
10,0	0,735	33,0	103
15,0	0,746	31,5	98

Ferri-(Chlorid) n/200 (3720,1 Å)

Kegeldistanz mm	L/N-Wert	Scheinbare Konzentration in mg Fe	in %
1,5	0,578	140	100
3,0	0,566	148	106
5,0	*0,578*	*140*	*100*
7,5	0,585	137	98
10,0	0,609	126	90
15,0	0,621	120	86

Durch die Aenderung der Kegeldistanz d der Acetylen-Luftflamme werden bei sämtlichen untersuchten Kationen die L/N-Werte empfindlich beeinflußt. Zur sinnfälligeren Darstellung dieser L/N-Aenderungen als Funktion der Kegeldistanz wurden die scheinbaren Konzentrationen der Kationen angeführt, die sich aus den verschiedenen L/N-Werten berechnen lassen, wenn man den L/N-Wert bei 5 mm Kegeldistanz als

Berechnungsgrundlage annimmt. Die Unterschiede im scheinbaren Gehalt — es handelt sich in Wirklichkeit stets um dieselbe konstante Versuchskonzentration — sind sehr groß. Die Beeinflussung der verschiedenen Kationen ist qualitativ und quantitativ verschieden.

In den folgenden Tabellen 12 bis 14 sind die L/N-Werte als Funktion der Kegeldistanz über verschiedene Konzentrationsbereiche der Kationen zusammengestellt.

Tabelle 12.

Einfluß der Kegeldistanz auf die L/N-Werte verschiedener Konzentrationen der Alkalimetalle. (Alle Salze als Chloride.)

(Kursiv = Maximalschwärzungen)

Li: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
6707,9 Å	n/5000	L/N	:	*0,873*	0,900	0,917	0,934	0,976
	n/2000	L/N	:	*0,543*	0,562	0,573	0,596	0,627
	n/1000	L/N	:	*0,291*	0,308	0,333	0,350	0,381
	n/500	L/N	:	*0,166*	0,176	0,184	0,195	0,206
Na: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
5890,2 Å	n/20000	L/N	:	0,778	0,780	*0,775*	*0,776*	0,780
	n/10000	L/N	:	0,585	0,573	*0,556*	*0,555*	0,560
	n/5000	L/N	:	0,305	*0,295*	*0,297*	*0,295*	*0,296*
	n/2000	L/N	:	0,172	0,170	*0,168*	*0,167*	0,174
K: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4044,2 Å	n/2000	L/N	:	0,968	*0,960*	0,965	0,978	0,986
	n/1000	L/N	:	0,847	*0,839*	0,845	0,850	0,861
	n/500	L/N	:	0,746	*0,733*	0,738	0,744	0,751
	n/200	L/N	:	0,461	*0,460*	*0,460*	*0,461*	0,465
K: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
7699,0 Å	n/20000	L/N	:	*0,837*	0,857	0,880	0,887	0,901
	n/10000	L/N	:	*0,583*	0,636	0,678	0,735	0,773
	n/5000	L/N	:	*0,211*	0,225	0,232	0,239	0,244
	n/2000	L/N	:	*0,125*	0,127	0,128	0,129	0,133
Rb: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4201,8 Å	n/1000	L/N	:	*0,851*	0,870	0,877	0,878	0,886
	n/500	L/N	:	*0,680*	0,683	0,685	0,689	0,694
	n/200	L/N	:	0,373	0,365	0,356	*0,353*	0,346
	n/100	L/N	:	0,230	*0,224*	0,229	0,236	0,242

Fig. 9.

Die L/N-Werte einer n/5000 NaCl-Lösung als Funktion von d.
(Aufnahmen auf 4 verschiedenen Platten.)

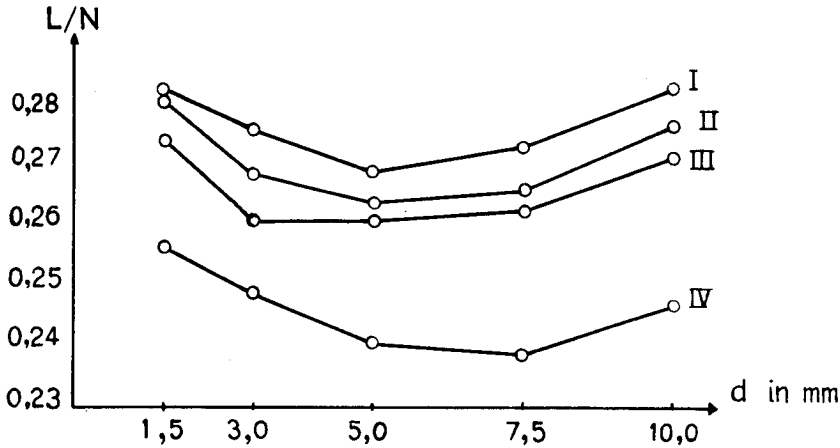


Fig. 10.

Die L/N-Werte einer n/1000 KCl-Lösung als Funktion von d.
(Aufnahmen auf 4 verschiedenen Platten.)

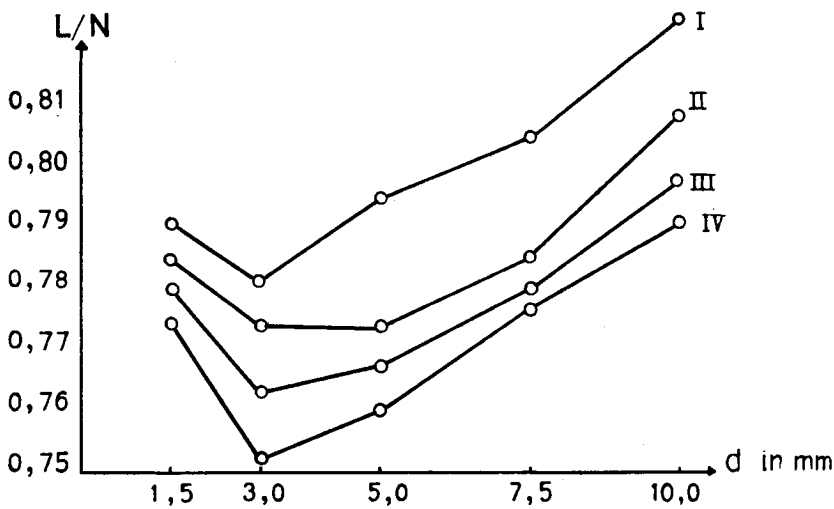


Fig. 9, 10, 11 und 12 zeigen, daß die Intensitäten als Funktion von d bei 4 verschiedenen Aufnahmen ungefähr dasselbe Bild wiedergeben. Die Lösungen sind bei allen 4 Platten dieselben (n/5000 NaCl

Fig. 11.

Die L/N-Werte einer n/10000 $CaCl_2$-Lösung als Funktion von d.
(Aufnahmen auf 4 verschiedenen Platten.)

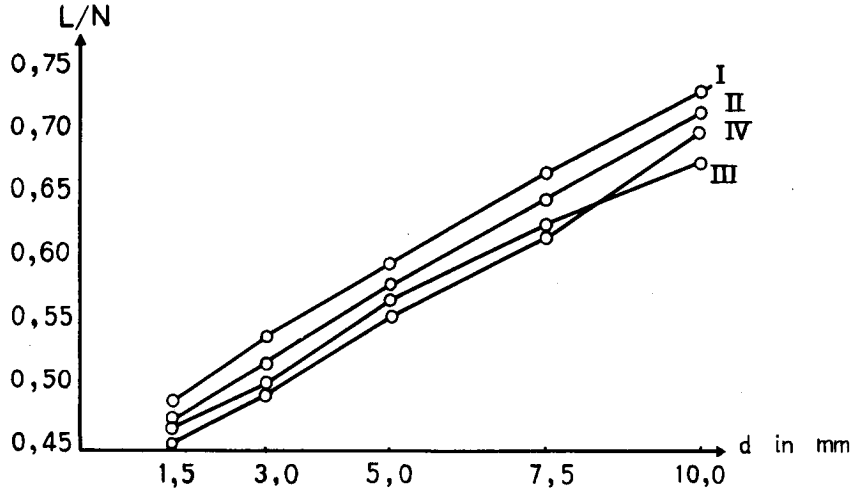
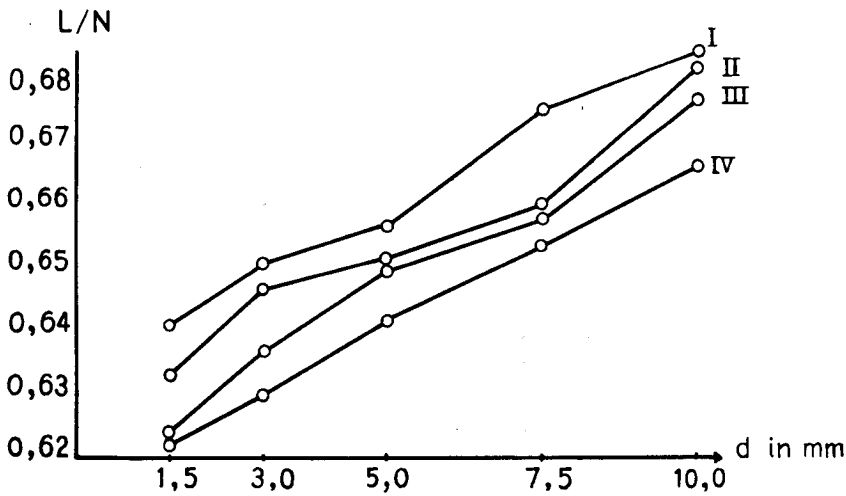


Fig. 12.

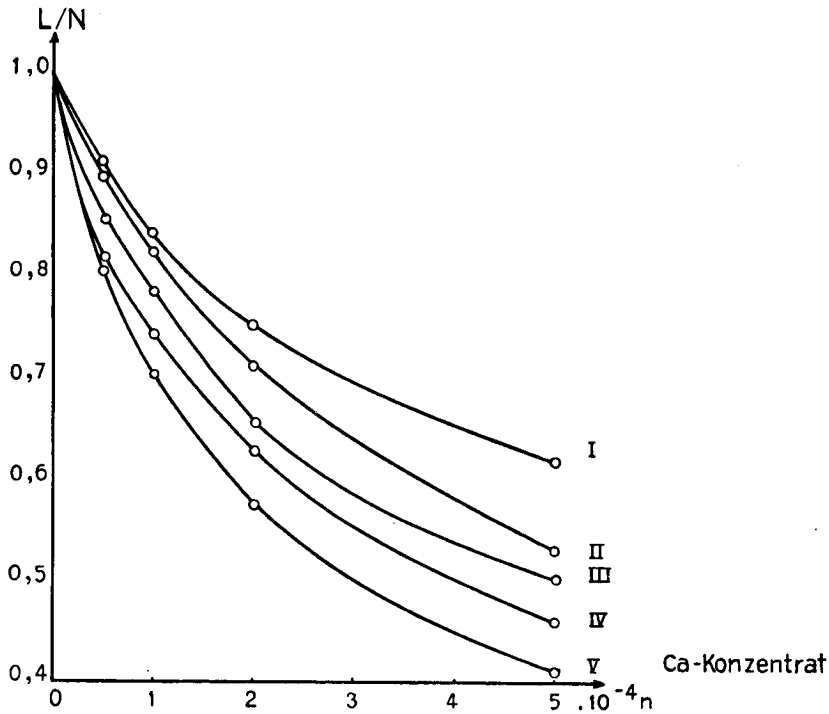
Die L/N-Werte einer n/50 $MgCl_2$-Lösung als Funktion von d.
(Aufnahmen auf 4 verschiedenen Platten.)



+ n/1000 KCl + n/50 $MgCl_2$ + n/10000 $CaCl_2$). Die einzelnen graduellen Unterschiede mögen daher rühren, weil die Entwicklung etwas ungleich war.

Fig. 13.

Abhängigkeit der L/N-Kurve von d.



I	:	d	=	10,0 mm
II	:	d	=	7,5 mm
III	:	d	=	5,0 mm
IV	:	d	=	3,0 mm
V	:	d	=	1,5 mm

Tabelle 12 (Fortsetzung).

Rb: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
7800,3 Å	n/10000	L/N	:	*0,903*	0,924	0,943	0,956	0,973
	n/5000	L/N	:	*0,728*	0,750	0,773	0,791	0,832
	n/2000	L/N	:	*0,230*	0,243	0,257	0,277	0,308
	n/1000	L/N	:	*0,133*	0,142	0,164	0,184	0,200
Cs: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4555,3 Å	n/500	L/N	:	*0,767*	0,780	0,804	0,812	0,810
	n/200	L/N	:	*0,400*	0,425	0,438	0,445	0,443
	n/100	L/N	:	*0,255*	0,263	0,274	0,282	0,271
	n/50	L/N	:	*0,174*	0,185	0,184	0,184	0,185
Cs: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
8943,6 Å	n/1000	L/N	:	*0,884*	0,900	0,919	0,936	0,960
	n/500	L/N	:	*0,330*	0,343	0,356	0,381	0,395
	n/200	L/N	:	*0,138*	0,140	0,142	0,144	0,146
	n/100	L/N	:	*0,116*	0,117	0,118	0,118	0,119

Tabelle 13.

Einfluß der Kegeldistanz auf die L/N-Werte verschiedener Konzentrationen der Erdalkalimetalle. (Alle Salze als Chloride.)

Mg: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
2802,7 Å	n/500	L/N	:	*0,950*	0,953	0,957	0,958	0,961
	n/250	L/N	:	*0,921*	0,923	0,926	0,929	0,933
	n/100	L/N	:	*0,870*	0,876	0,879	0,884	0,896
	n/50	L/N	:	*0,801*	0,807	0,815	0,825	0,829
Ca: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4226,7 Å	n/20000	L/N	:	*0,810*	0,820	0,859	0,902	0,915
	n/10000	L/N	:	*0,705*	0,745	0,787	0,827	0,848
	n/5000	L/N	:	*0,576*	0,629	0,658	0,712	0,754
	n/2000	L/N	:	*0,419*	0,461	0,503	0,533	0,620
Sr: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4607,3 Å	n/20000	L/N	:	*0,900*	0,909	0,925	0,927	0,931
	n/10000	L/N	:	*0,710*	0,758	0,798	0,824	0,841
	n/5000	L/N	:	*0,485*	0,500	0,539	0,591	0,634
	n/2000	L/N	:	*0,244*	0,250	0,260	0,276	0,305
Ba: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
5535,5 Å	n/1000	L/N	:	*0,927*	0,945	0,948	0,965	0,971
	n/500	L/N	:	*0,811*	0,846	0,879	0,910	0,933
	n/200	L/N	:	*0,520*	0,576	0,622	0,688	0,725
	n/100	L/N	:	*0,288*	0,319	0,375	0,420	0,466

Tabelle 14.

Einfluß der Kegeldistanz auf die L/N-Werte verschiedener Konzentrationen des Mangan-, Kupfer- und Ferri-Ions. (Alle Salze als Chloride.)

Mn: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
4030,8 Å	n/20000	L/N	:	0,936	0,927	*0,921*	0,926	0,932
	n/10000	L/N	:	*0,861*	0,869	0,870	0,890	0,894
	n/5000	L/N	:	0,742	*0.736*	0,743	0,742	0,748
	n/2000	L/N	:	0,502	*0,475*	0,480	0,485	0,498
Cu: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
3247,5 Å	n/2500	L/N	:	0,900	0.888	*0,860*	0,888	0,890
	n/1000	L/N	:	0,750	0,740	0,740	*0,725*	0,735
	n/500	L/N	:	0,636	0.605	*0,598*	0,602	0,605
	n/250	L/N	:	0,519	0,507	*0,500*	0,507	0,511
Fe: Konzentration		d	:	1,5	3,0	5,0	7,5	10,0 mm
3720,1 Å	n/500	L/N	:	0,767	*0.763*	0,765	0,785	0,792
	n/200	L/N	:	0,578	*0.566*	0,578	0,585	0,609
	n/100	L/N	:	0,444	*0.412*	0,415	0,426	0,436
	n/50	L/N	:	0,309	*0.301*	0,306	0,317	0,322

In der zusammenfassenden Tabelle 15 (siehe Seite 43) wird ein Ueberblick gegeben, der den Einfluß der Kegeldistanz auf die Linienintensitäten der verschiedenen untersuchten Kationen aufzeigt.

Mit Ausnahme der infraroten Kaliumlinie werden die übrigen Analysenlinien der Alkalimetalle bedeutend schwächer beeinflußt als die Linien des Ca, Sr und Ba. Als sehr wenig empfindlich erweisen sich: Na (5890 Å), Kalium (4044 Å), Rubidium (4202 Å), Magnesium (2803 Å) und die Kationen Mangan (4031 Å), Kupfer (3247 Å) und Eisen (3720 Å).

Aus den obigen Untersuchungen ergibt sich die Dringlichkeit, beim flammenspektrographischen Arbeiten auf strenge Konstanz der Flammeneigenschaften zu achten. Diese Flammeneigenschaften werden unter Umständen durch wechselnde Drucke von Acetylen und Preßluft, durch wechselnde Quotienten Acetylen-Preßluft und schließlich weitgehend durch organische Lösungsgenossen beeinflußt. Der Analytiker wird bei Vernachläßigung dieser verschiedenen Gegebenheiten mit sehr großen Fehlern bei der quantitativen Bestimmung der Metallionen zu rechnen haben, er ist aber in zahlreichen Fällen in der Lage, durch genaue Regulierung der Gasdrucke und Anpassung der Standardlösungen an

die in den Untersuchungsflüssigkeiten vorhandenen Lösungsgenossen diese mögliche Fehlerquelle zu vermeiden. Der bei unsern Versuchen stets verwendete Kegeldistanzmesser sollte als unerläßlicher Hilfsapparat jedem Flammenspektrographen angebaut werden.

Tabelle 15.

Zusammenfassender Ueberblick über den Einfluß der Kegeldistanz auf die Linienintensitäten verschiedener Kationen.

+ = Maximale Linienintensität (= minimaler L/N-Wert).
stark = Kegeldistanz besitzt starken Einfluß auf Intensität
schwach = Kegeldistanz besitzt nur schwachen Einfluß

Kation	Linie Å	Kegeldistanz in mm					Bemerkungen
		1,5	3	5	7,5	10	
Lithium	6707,9	+					ziemlich stark
Natrium	5890,2			+	=+		schwach
Kalium	4044,2		+				schwach
Kalium	7699,0	+					stark
Rubidium	4201,8						unausgeprägt
Rubidium	7800,3	+					ziemlich stark
Caesium	4555,3	+					ziemlich stark
Caesium	8943,6	+					ziemlich stark
Magnesium	2802,7	+					schwach
Calcium	4226,7	+					sehr stark
Strontium	4607,3	+					stark
Barium	5535,5	+					stark
Mangan	4030,8	(+)	(+)	(+)			sehr schwach
Kupfer	3247,5			+	(+)		schwach
Eisen	3729,1		+				schwach

f) Einfluß der Entwicklungsdauer und der Entwicklersorten auf die Steilheit (Kontrast-Effekt) der L/N-Kurven.

Ueber die günstigste Anwendung von Entwicklern werden in der Literatur über Spektroskopie z. T. widersprechende Angaben[1]) gemacht. Nach unsern Versuchen hat die Entwicklersorte keinen sehr großen Einfluß auf die Steilheit der L/N-Kurven. Meistens wurden Metolhydrochinon- und Rodinal-Entwickler mit größern oder kleinern Zusätzen von Bromkalium verwendet. Als vorteilhaft erwies sich durchwegs Agfa-Rodinal in einer Verdünnung von 1 : 20. Die Steilheit der L/N-Kurve ist außer von der Entwicklungstemperatur stark von der Entwicklungszeit abhängig, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist. Nach 8 Minuten Entwicklungsdauer ist die Steilheit genügend groß. Längeres Entwickeln ist überflüssig (Temperatur 18° C). Eine etwas kürzere Zeit ist nach unserer Erfahrung bei den Infrarot-Platten zu empfehlen. Bei einer Entwicklungsdauer über 6 Minuten neigen diese Platten oft zur Schleierbildung. Die Entwicklung ist daher nach 5 Minuten zu beenden (18° C).

g) Einfluß des Kaliumbromids auf die Steilheit der L/N-Kurven (Kontrasteffekt). KBr als Entwickler-Zusatz.

Auch über den Gebrauch und die Wirkung des Kaliumbromids findet man in der Literatur uneinheitliche Angaben[2]). Wie bekannt, wirkt KBr verzögernd auf die Entwicklung. Bei der Verwendung von KBr wird die gleiche Wirkung erzielt, als ob weniger empfindliche Plattensorten verwendet würden. Dadurch können z. T. überbelichtete Teile einer Platte zufriedenstellend entwickelt werden. Ferner wird durch KBr auch die für die Spektrometrie störende Schleierbildung verhindert oder geschwächt. Die Wirkung des Kaliumbromids hängt aber unter vergleichenden Umständen ausschließlich von der Beschaffenheit des Entwicklers, mit andern Worten von dessen Reduktionspotential

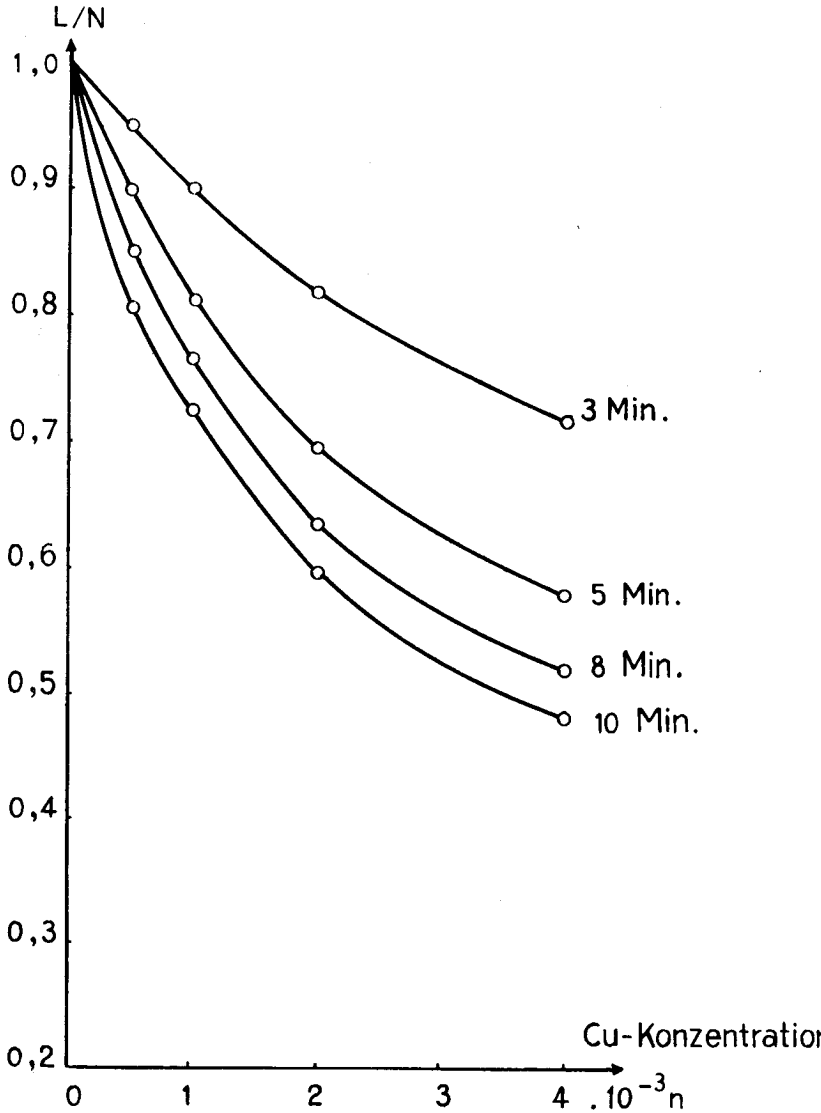
---

[1]) *H. Lundegårdh* braucht Rodinal (1 : 20). Quantit. Spektr. Anal. I. Teil (58).
H. W. Lohse verwendet für seine Ilford panchromatic Platten, sowohl Metol-Hydrochinon als auch Rodinal. (Canadian Journ. of Res. 12. 1935 (524).
A. Schleicher und *J. Clermont* brauchen Hydrochinon für Silbereosinplatten. Z. analyt. Chem. 86. 1931 (194).
A. Rivas empfiehlt für die Entwicklung von Kontrastplatten Hydrochinon. Beihefte Angew. Chem. 29. 1937 (4).

[2]) *H. Lundegårdh,* Quantit. Spektr. Anal. I. Teil (58) 1929. II. Teil (15) 1934.
A. Schleicher und *J. Clermont,* Z. analyt. Chem. 86. 1931 (194).

Fig. 14.

Einfluß der Entwicklungszeit auf die Steilheit der Durchlässigkeitskurve.



Plattensorte: Agfa Chromoisorapid, entwickelt mit Agfa Rodinal 1 : 20 bei 18° C.

ab. Hydrochinon z. B wird durch Bromkalium viel stärker beeinflußt als z. B. Rodinal oder gar Metol, deren Reduktionspotentiale nach *A. Nietz*[1]) ein Vielfaches (6- resp. 20-fach) desjenigen von Hydrochinon betragen. Auch bei kräftiger arbeitenden Entwicklern wie Rodinal (1 : 20) soll man die Zugabe von KBr unterlassen, sofern die Rodinalkonzentration nicht allzu groß ist. Andernfalls wird durch die Anwesenheit von KBr der Kontrastfaktor herabgesetzt, wie auch *Ornstein* und *Mitarbeiter*[2]) schon früher festgestellt haben. Dies ist auch aus Fig. 15 und 16 ersichtlich. Die L/N-Kurven lassen ohne weiteres erkennen, daß die Empfindlichkeit mit steigender KBr-Zugabe immer mehr herabgesetzt wird und daß auch die Steilheit, und damit auch die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung vermindert wird. Doch findet sich ohne Zusatz von KBr (bei 8 Min. resp. 5 Min. Entwicklungszeit für Infrarotplatten) oft eine deutliche Schleierbildung, die bei höheren Temperaturen noch wesentlich gesteigert wird. Wenn der Schleier gleichmäßig über die ganze Platte verteilt ist, übt er aber, dank der Korrekturwirkung der Nebenlinien-Werte, keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung aus. Die Ergebnisse von *H. W. Lohse*[3]) und *Ornstein*[4]) stimmen damit mit unsern Erfahrungen und auch mit *Lundegårdhs* Angaben überein.

---

[1]) Zit. nach *E. v. Angerer*, „Wissenschaftliche Photographie", Akademische Verlagsges. Leipzig 1931 (106).

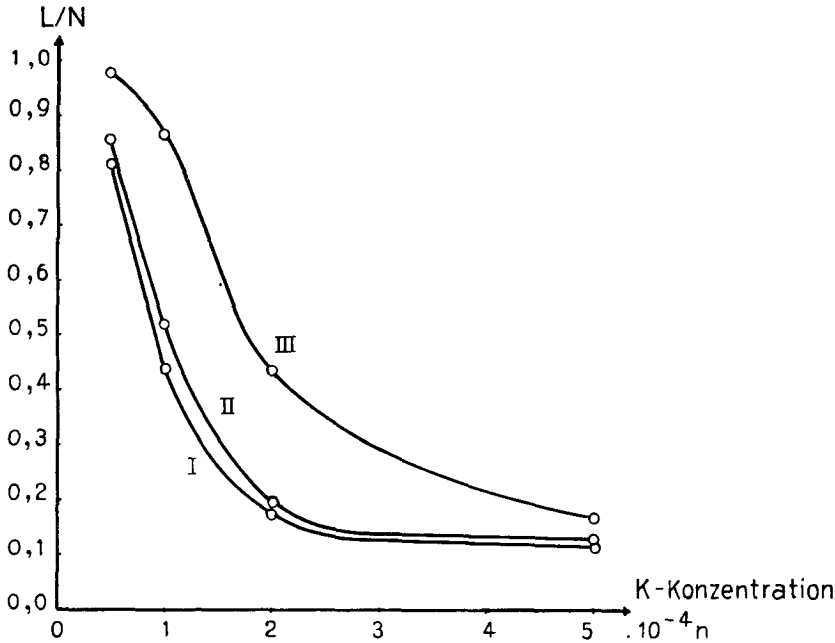
[2]) *Ornstein, Moll* und *Burger*, „Objektive Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg, 108/109 (54).

[3]) *H. W. Lohse*, Canadian Journ. of Res. 12, 1935 (527).

[4]) *Ornstein, Moll* und *Burger*, „Objekt. Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg. 108/109 (98).

Fig. 15.

Der Einfluß von KBr auf die Steilheit der L/N-Kurve für Kalium (7699,0).



I: 100 ccm Agfa Rodinal 1:20 ohne Zusatz von KBr

II: „ „ „ „ „ + 10 Tropfen 10%ige KBr-Lösung

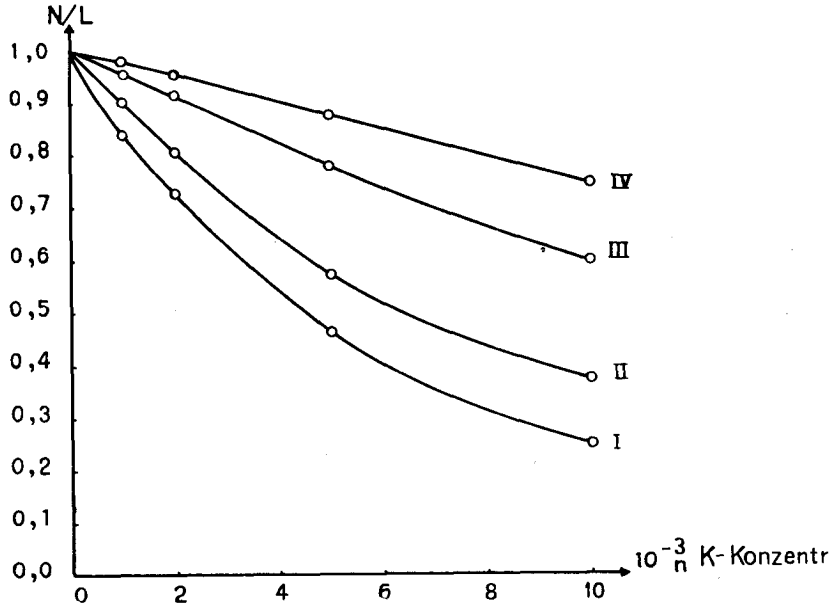
III: „ „ „ „ „ + 5 ccm „ „

Entwicklungsdauer = 5 Min.

Plattensorte: Agfa Infrarot 750 hart.

Fig. 16.

Der Einfluß von KBr auf die Steilheit der L/N-Kurve für Kalium (4044,2).



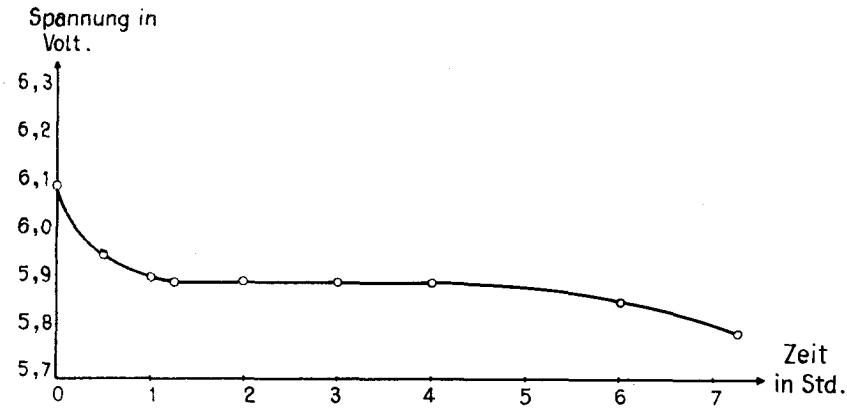
I: 100 ccm Agfa Rodinal 1 : 20 ohne Zusatz von KBr
II: „ „ „ „ „ + 10 Tropfen 10 % ige KBr-Lösung
III: „ „ „ „ „ + 2 ccm „ „
IV: „ „ „ „ „ + 5 ccm „ „

Entwicklungsdauer = 8 Min.

Plattensorte: Agfa Chromoisorapid.

Fig 17.

Entladungsspannung des Akkumulators als Funktion der Zeit.



h) Einfluß der Entladungs-Spannung der Beleuchtungsbatterie des thermoelektrischen Meßgerätes auf die Bestimmung der L/N-Werte.

Zur Speisung der Photometerlampe dient eine Akkumulatorenbatterie von 6 Volt Spannung. (Beschreibung der Batterie vgl. Abschnitt B; 2; b.) Wie Fig. 17 zeigt, ist die Entladungsspannung des von uns verwendeten Batterietypus bei 5,9 Volt am beständigsten. Wie Tab. 16 erweist, sind die gemessenen L/N-Werte von der Entladungsspannung weitgehend unabhängig. Die Genauigkeit der flammenspektrographischen Gehaltsbestimmung wird durch diese mögliche Fehlerquelle außerordentlich schwach beeinflußt.

Tabelle 16.

Die L/N-Werte als Funktion der Entlade-Spannung der Photometer-Batterie.

Entladungsspannung in Volt	:	6,2	6,0	5,9	5,8	5,7	5,6	5,5
L/N-Werte	:	0,662	0,663	0,662	0,662	0,661	0,663	0,665

C. Einfluß der Lösungsgenossen auf den L/N-Wert bestimmter Elemente.

Für die quantitative Flammenspektrographie ist es wichtig, den Einfluß der verschiedenen Lösungsgenossen auf die Intensität einer bestimmten Spektrallinie des Elementes x zu kennen. In der Praxis liegen in den meisten Fällen komplizierte Ionengemische vor, z. T. mit starken Konzentrationsunterschieden zwischen den einzelnen Ionen. Schon *Gouy*, *Gooch*, *Hart* und *Klemperer* machten in den bereits oben erwähnten Arbeiten Angaben über die gegenseitige Beeinflussung der Ionen innerhalb der spektrographischen Lichtquelle. Zahlreiche Hinweise werden hierüber von *H. Lundegårdh* in seinen Arbeiten gegeben. Die Befunde der verschiedenen Autoren widersprechen sich häufig. Die Resultate früherer Untersuchungen werden oft in spätern Publikationen desselben Autors widerrufen. Es ist daher notwendig, daß der Spektralanalytiker besonders die ihn speziell interessierenden Ionengemische in dieser Hinsicht einer eigenen Nachprüfung unterzieht.

1. Die gegenseitige Beeinflussung der Alkalimetalle in der Luft-Acetylenflamme.

Zur Untersuchung dieser gegenseitigen Beeinflussungen der Alkalimetalle wird beispielsweise eine bestimmte Konzentration NaCl hergestellt und deren L/N-Wert bestimmt. Man sorge dafür, daß diese als Standard zu betrachtenden L/N-Werte in den Bereich des steilen und möglichst empfindlichen Stückes der L/N-Kurven fallen. Zu dieser durch einen bestimmten L/N-Wert ausgezeichneten NaCl-Lösung werden steigende Mengen anderer Alkalichloride zugesetzt, und die resultierenden L/N-Werte des Na in Gegenwart seiner Lösungsgenossen photometrisch bestimmt.

Tabelle 17.

n/10000 NaCl + steigende Konzentrationen von LiCl, KCl, RbCl, CsCl.
(Natriumlinie 5890,2 Å)

Zugabe	LiCl	KCl	RbCl	CsCl
0	0,595	0,567	0,588	0,600
n/10000	0,591	0,579	0,588	0,604
n/2000	0,598	0,575	0,590	0,603
n/500	0,592	0,574	0,584	0,600
n/200	0,580	0,570	0,580	0,588

Die Beeinflussung der Linienintensität des Natriums durch anwesende andere Alkalimetall-Ionen konnte in dieser Versuchsreihe nicht exakt bestimmt werden, da stets kleine Mengen von Na in den betreffenden Salzen als Verunreinigung vorhanden sind. Durch den Zusatz von n/200 Li, K, Rb oder Cs wird der L/N-Wert des Natriums nur wenig verändert. Der hierdurch bedingte Analysenfehler macht maximal 3 % des wahren Natriumgehaltes aus.

Tabelle 18.

n/500 KCl + steigende Konzentrationen von LiCl, NaCl, RbCl, CsCl.
(Kaliumlinie 4044,2 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	RbCl	CsCl
0	0,679	0,690	0,675	0,702
n/1000	0,677	0,691	0,678	0,705
n/500	0,679	0,687	0,674	0,710
n/200	0,682	0,679	0,675	0,700
n/100	0,676	0,685	0,673	0,711

Die Intensität der Kaliumlinie wird durch die beigefügten Alkalichloride nicht merkbar beeinflußt. Der dadurch erzeugte Analysenfehler liegt unter 1 % des vorgelegten Kaliumgehaltes.

Tabelle 19.

n/500 RbCl + steigende Konzentrationen von LiCl, NaCl, KCl, CsCl.
(Rubidiumlinie 4201,8 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
0	0,720	0,741	0,728	0,713
n/2000	0,718	0,742	0,725	0,715
n/500	0,715	*0,731*	0,727	0,712
n/200	*0,716*	0,713	*0,728*	0,711
n/50	0,700	0,686	0,696	*0,701*

Li, K und Cs wirken noch in n/200 Konzentration kaum störend. Dagegen ist der Einfluß schon von n/200 Na bemerkbar. Der durch Na bedingte Fehler beträgt 5 % des Rb-Wertes.

Tabelle 20.

n/500 CsCl + steigende Konzentrationen von LiCl. NaCl, KCl, RbCl.

(Cäsiumlinie 4555,3 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
0	0,860	0,860	0,871	0,854
n/2000	0,861	0,856	0,873	0,857
n/500	0,857	0,860	0,870	0,855
n/200	0,857	0,850	0,869	0,854
n/100	*0,856*	*0,855*	*0,859*	*0,843*
n/50	0,840	0,821	0,838	0,832

Das flammenspektrographisch-unempfindliche Cs wird von den Alkalimetallen am wenigsten durch Li beeinflußt, erst von ca. n/50 und höheren Konzentrationen. Etwas größer ist die Beeinflussung durch Na, K und Rb. Die Cäsiumlinie verschwindet (n/500 Cs) bei n/10 Na, K und Rb. Bei n/100 Li, Na, K und Rb wird der beobachtete Cs-Wert um maximal 6 % zu hoch ausfallen.

Tabelle 21.

n/2500 LiCl + steigende Mengen von NaCl, KCl, RbCl, CsCl.

(Lithiumlinie 6707,9 Å)

Zugabe	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
0	0,901	0,905	0,899	0,910
n/10000	0,900	0,906	0,900	0,909
n/5000	0,900	0,900	0,898	0,911
n/1000	0,896	0,898	0,893	0,906
n/200	*0,888*	*0,888*	*0,890*	*0,904*
n/50	0,881	0,873	0,879	0,884

Die Alkalisalze erwiesen sich als weitgehend frei von Li. Bei Konzentrationen kleiner als n/200 haben K und Na keinen störenden Einfluß auf die Intensität des Lithiums. Die beobachteten Abweichungen vom wahren Li-Wert betragen bei n/200 Alkalisalzzusatz höchstens 2,5 %.

Tabelle 22.

n/10000 KCl + steigende Konzentrationen von LiCl, NaCl, RbCl, CsCl.

(Kaliumlinie 7699,0 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	RbCl	CsCl
0	0,714	0,714	0,710	0,710
n/10000	0,714	0,715	0,713	0,716
n/2000	0,712	0,712	*0,699*	0,713
n/500	0,709	*0,710*	0,418	*0,700*
n/200	0,698	0,679	—	0,667

Die infrarote Kaliumlinie wird durch Li und Na in Konzentrationen von n/200 an gestört. Cs- und Rb-Salze waren nicht ganz rein von Kalium, so daß im vorliegenden Versuch die untere Grenze der Beeinflussung nicht genau festgestellt werden kann. Der durch Li und Na in n/200-Lösung verursachte Fehler im Kaliumgehalt beträgt ca. 4 bzw. 8 %. Die im Infrarot liegende Rb-Linie stört die benachbarte K-Linie weitgehend.

Tabelle 23.

n/2000 RbCl + steigende Konzentrationen von LiCl, NaCl, KCl, CsCl.

(Rubidiumlinie 7800,3 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
0	0,416	0,416	0,416	0,416
n/10000	0,417	0,415	*0,413*	0,417
n/2000	0,413	0,409	0,358	*0,410*
n/500	0,411	*0,406*	0,287	0,389
n/200	0,410	0,389	0,179	0,365

Li und Na besitzen relativ geringen Einfluß auf die Intensität der infraroten Rb-Linie; die maximalen Fehler übersteigen bei den n/200-Lösungen von Li und Na nicht 2 bzw. 9 % des vorgelegten Rb. Stark störend wirken Cs und besonders K. Die im Infrarot der Rb-Linie benachbarte K-Linie beeinflußt die Rb-Intensität sehr störend.

Tabelle 24.

n/1000 CsCl + steigende Konzentrationen von LiCl, NaCl, KCl, RbCl.

(Cäsiumlinie 8943,6 Å)

Zugabe	LiCl	NaCl	KCl	RbCl
0	0,530	0,530	0,510	0,510
n/5000	0,535	0,527	0,508	*0,508*
n/1000	0,536	0,524	*0,500*	0,478
n/500	0,530	0,526	0,439	0,398
n/200	0,534	*0,524*	0,314	0,219
n/50	0,530	0,410	0,175	0,144

Die Lösungen von NaCl, LiCl, KCl, RbCl waren so rein, daß in n/10-Lösungen keine Spur von Cs festzustellen war. Li hat bis zu Konzentrationen von n/50 keinen Einfluß auf Cs. Na wirkt erst bei n/100, K bei n/500 und das gleichfalls im infraroten Gebiet leuchtende Rb aber schon bei Konzentrationen von n/1000 störend.

2. Einfluß der Alkali-Ionen auf die L/N-Werte der Erdalkali-, Kupfer-, Eisen- und Manganionen.

Tabelle 25.

Einfluß steigender Kaliumkonzentrationen auf die L/N-Werte konstanter Konzentrationen von Erdalkali- und Cu-Ionen.

KCl-Konzentrationen	Ba	Sr	Ca	Mg	Cu
	n/250	n/10000	n/10000	n/100	n/1000
Å	5535,5	4607,3	4227,7	2802,7	3247,5
0	0,581	0,709	0,721	0,759	0,713
n/500	0,584	0,704	0,723	0,762	0,712
n/200	0,580	0,710	0,718	0,759	0,717
n/50	0,580	*0,701*	*0,715*	0,758	0,715
n/20	*0,570*	0,682	0,673	0,759	0,714

Durch zugefügtes Kalium werden Mg und Cu nicht gestört. Auf Ba besitzt das Kalium nur geringen Einfluß. In Konzentrationen über n/50 KCl werden vornehmlich die L/N-Werte von Ca und Sr beeinflußt. Die maximale Abweichung vom vorgelegten Wert beträgt bei n/50 Ca und n/50 Sr 3 %. Sowohl Ca wie auch Sr besitzen empfindliche Linien in der Umgebung der 4044,2-Linie des Kaliums. Die übrigen, weniger durch Kalium gestörten Ionen haben ihre empfindlichen Linien in größern Distanzen.

Tabelle 26.

Einfluß steigender Na-Konzentrationen auf die L/N-Werte der Erdalkalien.
n/250 $BaCl_2$, n/10000 $SrCl_2$, n/10000 $CaCl_2$, n/100 $MgCl_2$.
Gleiche Wellenlängen wie in Tab. 15.

NaCl-Konzentr.	Ba	Sr	Ca	Mg
0	0,600	0,788	0,776	0,798
n/20000	0,604	0,786	0,772	0,800
n/5000	0,603	0,789	0,776	0,799
n/2000	0,600	0,780	0,779	0,789
n/500	0,599	0,786	0,773	0,798
n/100	0,601	*0,782*	0,770	0,801
n/20	*0,592*	0,772	*0,765*	0,804

Na zeigt erst bei einer Konzentration von n/20 einen geringen störenden Einfluß auf die Erdalkalien. Der maximale Störfehler übersteigt nicht 6 % der Sollwerte.

Tabelle 27.

Einfluß steigender Na-Konzentrationen auf die L/N-Werte von Mangan-, Kupfer- und Ferri-Ionen.

n/5000 $MnCl_2$ bezw. n/1000 $CuCl_2$ bezw. n/500 $FeCl_3$
Mn = 4030,8 Å, Cu = 3247,5 Å und Fe = 3720,1 Å

NaCl-Konzentr.	Mn	Cu	Fe
0	0,738	0,745	0,760
n/10000	0,738	0,746	0,764
n/2000	0,742	0,741	0,762
n/500	0,741	0,747	0,761
n/100	0,734	0,742	*0,756*
n/20	0,735	0,740	0,748

Na stört Mn und Cu selbst bei einer Konzentration von n/20 Na noch nicht. Ferri-Ionen erscheinen in der Bestimmung durch n/20 Na leicht beeinflußt. Der Fehler beträgt maximal 8 % des vorgelegten Ferri-Gehaltes.

Die enge Nachbarschaft der analytisch benutzten Mn- (4030,8 Å) und K-Linien (4044,2 Å) macht eine gegenseitige Störung in der Flamme wahrscheinlich, falls die Konzentrationen von Mn und K sehr hoch sind oder das eine Ion das andere sehr stark überwiegt. Die Störung ist um so eher vorhanden, je geringer das Auflösungsvermögen des benutzten Spektographen ist und je weiter der Kollimatorspalt bei der Aufnahme geöffnet wird. Da sowohl das Kalium wie auch das Mangan bei agrikulturchemischen Analysen sehr häufig bestimmt werden müssen, wurde auf die Ermittlung der gegenseitigen Störungseffekte besonderes Gewicht gelegt.

Tabelle 28.

Einfluß steigender Kalium-Konzentrationen auf den L/N-Wert des Mangans.

Manganlinie = 4030,8 Å. $MnCl_2$. [S = Spalt]

KCl-Konzentrationen		Mangan-Konzentration konstant n/5000			Mangan-Konzentration konstant n/2000		
	S:	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03
ohne KCl	L/N:	0,737	0,808	0,905	0,482	0,601	0,710
n/1000	L/N:	*0,725*	0,811	0,905	0,482	0,601	0,709
n/500	L/N:	0,718	0,802	0,904	0,480	0,598	0,710
n/200	L/N:	0,703	0,800	0,902	*0,470*	*0,591*	*0,706*
n/100	L/N:	0,698	*0,795*	0,900	0,464	0,583	0,693
n/50	L/N:	0,681	0,785	*0,896*	0,458	0,569	0,670

Mit abnehmender Spaltbreite werden die Störeffekte des Kaliums auf das Mangan kleiner. Mit Spaltbreiten unter 0,03 mm läßt sich mit unserer Apparatur nicht mehr exakt arbeiten, da die Schwärzungen bei der üblichen Belichtungszeit zu schwach werden. Das Mangan kann flammenspektrographisch praktisch störungsfrei neben Kalium ermittelt werden, solange nachstehende K-Konzentrationen nicht überschritten werden:

	n/5000 Mn	n/2000 Mn	
Bei Spalt 0,05 mm	n/1000 K	n/200 K	und weniger
Bei Spalt 0,04 mm	n/100 K	n/200 K	und weniger
Bei Spalt 0,03 mm	n/50 K	n/200 K	und weniger

Tabelle 29.

Einfluß steigender Mangan-Konzentrationen auf die L/N-Werte des Kaliums.

Kaliumlinie = 4044,2 Å. S = Kollimatorspalt in mm.

Mn-Konzentration		Kalium-Konzentration konstant n/500			Kalium-Konzentration konstant n/250		
	S:	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03
ohne Mn	L/N:	0,759	0,832	0,904	0,610	0,698	0,801
n/10000	L/N:	*0,750*	0,832	0,901	0,609	0,699	0,801
n/5000	L/N:	0,743	0,826	*0,896*	0,600	0,693	0,799
n/2000	L/N:	0,732	*0,815*	0,874	*0,599*	*0,684*	*0,788*
n/1000	L/N:	0,726	0,801	0,870	0,587	0,677	0,772
n/500	L/N:	0,711	0,788	0,855	0,584	0,665	0,757

Das Kalium kann flammenspektrographisch noch praktisch störungsfrei neben Mangan bestimmt werden, wenn die Mangankonzentrationen die nachstehenden Werte nicht übersteigen:

	n/500 K	n/250 K
Bei Spalt 0,05 mm	n/10000 Mn	n/2000 Mn
Bei Spalt 0,04 mm	n/2000 Mn	n/2000 Mn
Bei Spalt 0,03 mm	n/5000 Mn	n/2000 Mn

Soll man in einer Lösung, die außer K auch noch Mn enthält, eines der beiden Elemente flammenspektrographisch bestimmen, so ist bei zu hoher Begleitkonzentration an Mn das Mangan nach einer der üblichen Methoden der analytischen Chemie zuerst vom K zu trennen.

3. Gegenseitige Beeinflussung der Erdalkalimetalle bei ihrer flammenspektroskopischen Bestimmung. Einfluß des Mangans auf die L/N-Werte der Erdalkalimetalle und des Calciums auf die L/N-Werte der Alkalimetalle.

Tabelle 30.

Einfluß steigender Mg-Konzentrationen auf die L/N-Werte der übrigen Erdalkalimetalle und des Mangans.

Konstantkonzentrationen: n/250 Ba, n/10000, Sr n/10000 Ca und n/5000 Mn.
Wellenlängen in Å: Ba = 5535,5; Sr = 4607,3; Ca = 4226,7; Mn = 4030,8.

$MgCl_2$-Konzentration	Ba	Sr	Ca	Mn
0	0,611	0,708	0,728	0,731
n/1000	0,613	0,710	0,726	0,730
n/200	0,610	0,714	0,730	0,735
n/50	0,611	0,714	*0,720*	*0,726*
n/10	0,605	0,710	0,679	0,688

Durch Mg-Konzentrationen höher als n/50 werden nur die L/N-Werte des Ca und Mn gestört. Ba und Sr bleiben weitgehend störungsfrei.

Tabelle 31.

Einfluß steigender Ca-Konzentrationen auf die L/N-Werte von Ba, Sr, Mg, Mn.

Konstantkonzentrationen: n/10000 Sr; n/100 Mg; n/5000 Mn.
Wellenlänge (siehe auch Tab. 30) des Mg = 2802,7 Å.

$CaCl_2$-Konzentration	Sr	Mn	Mg
0	0,737	0,717	0,741
n/5000	0,735	0,718	0,743
n/1000	0,733	0,715	0,740
n/200	*0,733*	*0,711*	0,737
n/50	0,697	0,681	0,739

Die Bariumlinie 5535,5 Å wird bereits bei sehr kleinen Ca-Konzentrationen durch die Ca-Linie 5588,7 Å gestört. Um diese Störung zu umgehen, müßte man mit der Bariumlinie 4554,0 Å arbeiten, die aber zufolge ihrer Unempfindlichkeit erst bei höheren Ba-Konzentrationen verwendbar wird.

Sr wird erst über n/200 Ca gestört. Das Mg zeigt auch bei n/50 Ca-Zusatz keine Beeinflussung im L/N-Wert, während das Mn durch n/200 Ca und höhere Konzentrationen eine Verstärkung des L/N-Wertes aufweist.

Tabelle 32.

Einfluß steigender Sr-Konzentrationen auf die L/N-Werte von Ba, Ca, Mg, Mn.

Konstantkonzentrationen: n/250 Ba; n/10000 Ca; n/100 Mg; n/5000 Mn.

Wellenlängen: vgl. obige Tabellen.

$SrCl_2$-Konzentration	Ba	Ca	Mg	Mn
0	0,588	0,702	0,722	0,729
n/10000	0,588	0,700	0,720	0,732
n/2000	0,585	0,705	0,723	0,732
n/500	0,584	*0,689*	0,725	*0,730*
n/100	*0,576*	0,576	0,726	0,697

Ba wird durch Sr praktisch nicht beeinflußt, Ca zeigt bei Sr-Konzentrationen höher als n/2000 eine Störung, Mg wird durch Sr im L/N-Wert nicht verändert, während Mn ab n/500 Sr eine Absenkung des L/N-Wertes und damit eine scheinbare Mn-Gehaltssteigerung erfährt.

Tabelle 33.

Einfluß steigender Mangan-Konzentrationen auf die L/N-Werte der Erdalkali- und Kupferionen.

Konstantkonzentrationen: n/250 Ba; n/10000 Sr; n/10000 Ca; n/100 Mg; n/1000 Cu.

Wellenlängen: vgl. obige Tabellen, Cu = 3247,5 Å.

$MnCl_2$-Konzentr.	Ba	Sr	Ca	Mg	Cu
0	0,589	0,780	0,760	0,758	0,770
n/5000	0,585	0,778	0,780	0,759	0,772
n/1000	0,590	0,780	0,776	0,756	0,768
n/200	0,586	0,777	0,779	0,760	*0,768*
n/50	0,587	0,775	*0,778*	0,755	0,751
n/20	*0,581*	*0,770*	0,756	0,754	0,733

Mangan hat auf die Bestimmung des Ba-Ions keinen störenden Einfluß, ebensowenig auf Sr und Mg. Die L/N-Werte des Ca werden durch n/20 Mn verändert, Cu spürt bereits den Einfluß von Mn-Konzentrationen über n/200 Mg.

Tabelle 34.

Einfluß steigender Calciumkonzentrationen auf die L/NWerte der Alkalimetalle.

Konstantkonzentrationen: n/2500 Li; n/10000 Na; n/500 K; n/500 Cs.

Wellenlängen: Li = 6707,9 Å; Na = 5890,2 Å; K = 4044,2 Å; Cs = 4555,3 Å.

$CaCl_2$-Konzentration	Li	Na	K	Cs
0	0,636	0,580	0,714	0,764
n/5000	0,633	0,576	0,716	0,763
n/1000	0,639	0,579	0,711	0,768
n/200	0,632	0,574	0,719	0,761
n/50	0,631	*0,564*	*0,710*	0,750
n/20	0,632	0,521	0,692	*0,751*

Li wird von Ca bis zu Konzentrationen von n/20 nicht gestört, hingegen K. Die Werte für Na dürften in Wirklichkeit besser ausfallen, da das verwendete Calciumsalz in großen Konzentrationen eine schwache Na-Linie gab, die ja sehr empfindlich ist. Rb kann neben Calcium nicht quantitativ bestimmt werden, da die Rb-Linie 4201,8 von der Linie 4226,7 des Ca schon bei niedern Konzentrationen gestört wird.

4. Der Einfluß des Aluminiumions auf die flammenspektrographische Bestimmung der Alkali-, Erdalkali- und Cu-, Mn- und Fe-Ionen.

Tabelle 35.

Einfluß steigender Al-Konzentrationen auf die L/N-Werte der Alkali-Ionen.

$AlCl_3$-Konzentration	Lithium	Kalium	Rubidium	Cäsium
	n/2000	n/500	n/500	n/500
Å	6707,9	4044,2	4201,8	4555,3
0	0,565	0,744	0,720	0,861
n/1000	0,567	0,742	0,718	0,863
n/500	0,564	0,745	0,720	0,859
n/100	0,564	0,746	0,723	0,860
n/50	*0,581*	0,747	0,719	0,859
n/20	0,590	*0,753*	*0,718*	*0,864*

Die Konzentrationen bis n/20 $AlCl_3$ schaden mit Ausnahme des Li bei der Bestimmung der Alkali-Metalle *nicht*. Die Werte von Na werden nicht angegeben, weil das Al-Salz bei höheren Konzentrationen ziemlich stark mit Na verunreinigt ist.

Die Elemente Mg, Mn, Cu, Fe werden von Al gar nicht oder nur schwach beeinflußt, wie in der nachfolgenden Tabelle 36 gezeigt wird.

Tabelle 36.

Einfluß steigender Al-Konzentrationen auf die L/N-Werte von Mn (n/2000; 4030,8 Å); **Cu** (n/1000; 3247,5 Å); **Fe** (n/500; 3720,1 Å) und **Mg** (n/100; 2802,7 Å).

$AlCl_3$-Konzentrationen	Mn	Cu	Fe	Mg
0	0,516	0,758	0,720	0,725
n/1000	0,508	0,756	0,719	0,723
n/200	0,511	0,760	0,719	0,729
n/50	0,507	0,758	0,722	0,731
n/10	0,510	0,763	0,718	*0,735*
n/4	0,517	0,770	0,716	0,740

Die Gegenwart von Aluminium in der Lösung der nach der Flammenmethode zu spektrographierenden Mn-, Cu-, Fe- und Mg-Ionen, stört bis zu n/10-Al deren L/N-Werte *nicht*. Die Bestimmung der erwähnten Kationen läßt sich also auch bei Al-reichen Lösungen ungestört vornehmen.

Tabelle 37.

Einfluß steigender Al-Konzentrationen auf die L/N-Werte von Strontium-, Calcium- und Ba-Ionen.

Aluminium-Konzentr.	Strontium n/5000 (4607,3 Å)	Strontium n/10000 (4607,3 Å)	Calcium n/5000 (4226,7 Å)	Calcium n/10000 (4226,7 Å)	Barium n/400 (5535,5 Å)
0	0,445	0,800	0,459	0,786	0,583
n/10000	*0,452*	*0,809*	*0,469*	*0,798*	—
n/2000	0,503	0,848	0,495	0,832	—
n/500	0,612	0,913	0,568	0,875	0,584
n/200	0,673	0,931	0,617	0,898	*0,589*
n/50	0,707	0,953	0,687	0,924	0,611
n/10	0,767	0,978	0,714	0,912	0,678
n/4	0,778	0,976	0,700	0,901	—

Die quantitative Bestimmung des Sr und Ca läßt sich nur in Al-freien und sehr Al-armen Lösungen durchführen. Durch Al-Ion werden die L/N-Werte dieser Erdalkalimetalle außerordentlich geschwächt. Die gemessenen Konzentrationen erscheinen daher viel zu tief. Die Störeffekte des Al treten schon in n/10000 Al-Lösungen auf. Im Gegensatz zu andern Autoren[1]) konnte durch die Steigerung des Al-Gehaltes der Lösung die Ca-Linie nie ganz ausgelöscht werden. Da bei Bodenuntersuchungen in den meisten Fällen in den zu analysierenden Lösungen Al gleichzeitig mit Ca vorhanden ist, erscheint diese Al-Störung besonders unangenehm. Vor jeder spektrographischen Bestimmung des Ca (wie auch des Sr) muß das Al nach den üblichen analytischen Verfahren als Hydroxyd aus der Lösung entfernt werden.

Die Linienintensität des Barium wird durch Al-Konzentrationen, die n/200 übersteigen, empfindlich abgeschwächt. Die Empfindlichkeit der Erdalkalimetalle auf eine Störung ihrer L/N-Werte durch Aluminiumionen steigt in folgender Reihenfolge:

Erdkaliion:	Mg <	Ba <	Sr <	Ca
wird durch folgende und höhere Al-Konz. gestört:	n/10	n/200	n/10000	n/10000

[1]) *L. Mitchell* und *I. M. Robertson*, Journ. Soc. Chem. Ind. Bd. 55, No. 38, 1937 (269—272).

Zusammenfassende Tabelle 38.

Der Einfluß der in der Ordinate verzeichneten Elemente auf die L/N-Werte der in der Abszisse angeführten Ionen.

λ = Wellenlänge der untersuchten Linie.
— = praktisch keine störende Beeinflussung des L/N-Wertes.
(n/1000) = eingeklammert bedeutet: Schätzungswert.
Konz. = Vorgelegte Konstanz-Konzentration.
n/200 = bedeutet z. B.: Die L/N-Werte werden gestört in Konzentrationen höher als n/200.

:	Li	Na	K	K	Rb	Rb	Cs	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Cu	Mn	Fe
λ : Å	6707,9	5890,2	4044,2	7699,0	4201,8	7800,3	4555,3	8943,6	2802,7	4226,7	4607,3	5535,5	3247,5	4030,8	3720,1
Konz.	4.10^{-4}	10^{-4}	2.10^{-3}	10^{-4}	2.10^{-3}	5.10^{-4}	2.10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-4}	4.10^{-3}	10^{-3}	2.10^{-4}	2.10^{-3}
Li		—	—	n/200	n/200	n/100	n/100	—							
Na	n/200	—	—	n/500	n/500	n/500	n/100	n/200	—	n/20	n/100	n/20	—	—	n/100
K	n/200	—			n/200	n/10000	n/100	n/10000	—	n/50	n/50	n/20	—	n/1000*	
Rb	n/200	—	—	n/2000			n/100	n/500							
Cs	n/200	—	—	n/500	n/50	n/2000									
Mg			—		—		—			n/50	—	—		n/50	
Ca	—	n/50	n/50		(n/10000)		n/20		—		n/200	(n/10000)		n/200	
Sr									—	n/500		n/100		n/500	
Mn			n/10000*						—	n/50	n/20	n/20	n/200		
Al	n/50**		n/20		n/20		n/20		n/10	n/10000	n/10000	n/200†	n/4	—	

* Spalt 0,05 vgl. Tab. ** Li-Conc. = 5.10^{-4} † Ba-Conc. = $2,5.\ 10^{-3}$

5. Einfluß der Anionen auf die L/N-Werte verschiedener Kationen.

Bei allen vorbesprochenen Versuchen lagen die flammenspektrographisch bestimmten Kationen als Chloride vor. In der Praxis bilden die Fälle aber die Minderheit, bei denen nur eine einzige Anionsorte in der Lösung vorhanden ist. Bei agrikulturchemischen Untersuchungen sind besonders Nitrat-, Sulfat- und Phosphatanionen häufig in der zu analysierenden Lösung gegenwärtig. Die möglichen Einflüsse dieser verschiedenen Anionen auf die L/N-Werte der zu bestimmenden Kationen wurden untersucht. Als Versuchsbasis dienten die L/N-Werte von Chlorid-Standardlösungen, in denen ein Kation i bestimmter Konstantkonzentrationen vorliegt. In den Vergleichslösungen werden andere Salze mit andern Anionen dem Kation i beigemischt; es wird darauf Bedacht genommen, daß die ursprüngliche Konzentration des Kations i konstant, also mit der Standardkonzentration gleich bleibt.

Tabelle 39.

Einfluß verschiedener Anionen auf die L/N-Werte der Alkalimetalle.

Lösungs-Genosse	KCl-Konstant-konzentration n/500 (4044,2 Å)	Rb-Konstant-konzentration n/500 (4201,8 Å)	Cs-Konstant-konzentration n/500 (4555,3 Å)
Ohne Zusatz (I)	0,720	0,743	0,843
1/500 n $CuSO_4$	0,717	0,746	0,845
1/100 n „	0,718	0,745	0,841
1/50 n „	0,721	0,742	0,847
1/500 n $MgSO_4$	0,722	0,741	0,842
1/100 n „	0,720	0,746	0,843
1/50 n „	0,717	0,746	0,849
Ohne Zusatz (II)	0,701	0,759	0,827
1/500 n $Cu(NO_3)_2$	0,699	0,756	0,829
1/100 n „	0,703	0,753	0,824
1/500 n $Mg(NO_3)_2$	0,701	0,752	0,825
1/100 n „	0,703	0,750	0,821
1/500 n NaH_2PO_4	0,700	0,751	0,829
1/100 n „	0,697	0,757	*0,812*

I und II = verschiedene Versuchsserien.

Sulfat-, Nitrat- und Phosphationen üben keinen störenden Einfluß auf die Bestimmung der Alkalimetalle K, Rb und Cs aus. Bereits *Gouy*[1]) hat dies für Li und Na nachgewiesen. Auch *H. Lundegårdh*[2]) betont die Unabhängigkeit der L/N-Werte der Alkalilinien von den in Lösung befindlichen Sulfat-, Nitrat- und Phosphat-Anionen. Unsere Untersuchungsergebnisse stehen damit in Einklang.

Bei höheren Konzentrationen an Fremdsalz machen sich oft L/N-Störungen geltend, die aber nicht dem Anion, sondern dem jeweiligen Kation des Salzes zugeschrieben werden müssen. Vgl. vorhergehendes Kapitel.

Tabelle 40.

Einfluß verschiedener Anionen auf die L/N-Werte von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Mangan und Kupfer.

Lösungsgenosse	$MgCl_2$ n/100	$CaCl_2$ n/10000	$SrCl_2$ n/10000	$BaCl_2$ n/500	$CuCl_2$ n/1000	$MnCl_2$ n/5000
Å	(2802,7)	(4227,7)	(4607,3)	(5535,5)	(3247,5)	(4030,8)
ohne Zusatz	0,713	0,725	0,737	0,770	0,724	0,711
$MgSO_4$						
n/10000	—	0,716	0,739	—	—	—
n/500	—	—	—	—	0,719	0,714
n/1000	—	*0,710*	*0,731*	—	0,722	0,716
n/200	—	—	—	—	0,720	0,713
$CuSO_4$						
n/10000	—	0,724	0,736	—	—	—
n/1000	—	*0,716*	*0,724*	—	—	—
n/500	0,712	—	—	—	—	—
n/100	0,710	—	—	—	—	—
n/50	0,709	—	—	—	—	—
$Mg(NO_3)_2$						
n/10000	—	0,725	0,734	—	—	—
n/5000	—	—	—	—	0,730	0,715
n/1000	—	0,721	*0,727*	0,771	0,729	0,713
n/200	—	*0,711*	0,710	*0,726*	0,723	0,714

[1]) *A. Gouy*, Ann. Chin. et Phys. (5) 18, 1879, S. 5.

[2]) *H. Lundegårdh*, Arkiv f. Kemi, Stockholm, 10 A, No. 1, 1928. Quantitative Spektr. Analyse, I. Teil (49, 50, 64).

Lösungs-genosse Å	$MgCl_2$ n/100 (2802,7)	$CaCl_2$ n/10000 (4227,7)	$SrCl_2$ n/10000 (4607,3)	$BaCl_2$ n/500 (5535,5)	$CuCl_2$ n/1000 (3247,5)	$MnCl_2$ n/5000 (4030,8)
Cu $(NO_3)_2$						
n/10000	—	0,725	0,730	—	—	—
n/1000	—	*0,717*	0,722	0,768	—	—
n/500	0,709	—	—	*0,765*	—	—
n/200	0,712	0,704	0,716	0,803*)	—	—
n/50	0,710	—	—	—	—	—
Na (H_2PO_4)						
n/10000	—	0,738	0,743	—	—	—
n/5000	0,714	—	—	—	0,720	0,710
n/1000	0,715	0,736	0,745	*0,798*	0,724	0,712
n/500	0,713	—	—	0,803	0,728	0,713
n/200	—	—	—	0,802	—	—

*) wahrscheinlich durch Cu n/200 beeinflußt.

Aus der zusammenfassenden Tabelle 40 ergibt sich die Unempfindlichkeit der L/N-Werte der Alkalimetalle gegenüber den verschiedenen untersuchten Anionen. Einzig das Cäsium wurde in n/100 Na-Monophosphat-Lösung störend beeinflußt. Durch diese Phosphatkonzentration wird die scheinbare Cs-Konzentration erhöht.

Unter den zweiwertigen Metallkationen erwiesen sich Mg, Cu und Mn als ziemlich unempfindlich gegenüber den verschiedenen zugesetzten Anionen.

Das Calcium und das Strontium werden bereits durch mittlere Konzentrationen Nitrat und Sulfat in ihren L/N-Werten beeinflußt. Der Störfehler wird allerdings durch Sulfat geringer als durch Nitrat. In n/200 NO_3(Mg)-Lösung weichen die berechneten Ca- und Sr-Konzentrationen um 4, bzw. 6 % vom theoretischen Sollwert ab. Ba ist gegenüber Nitrat nicht sehr empfindlich, erst in n/200 Nitratlösung tritt ein merkbarer Fehler in der Bestimmung auf. Er beträgt ungefähr 10 % des theoretischen Sollwertes. Wahrscheinlich ist dieser Fehler aber nicht auf das Nitrat, sondern auf das Cu zurückzuführen, das bei der Zugabe von $Cu(NO_3)_2$ zur Wirkung kam. Vorgesehene weitere Untersuchungen sollen darüber Aufschluß bringen. Das Phosphatanion schwächt die Linien von Ca und Sr nur schwach, während Ba bereits in Konzentrationen ab n/1000 empfindlich gestört wird.

Tabelle 41.

Zusammenfassender Ueberblick über den Einfluß der Anionen NO_3, SO_4 und H_2PO_4 auf die L/N-Werte verschiedener Kationen.

	Li/Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Cu	Mn
in Å	nach Gouy	4044,2	4201,8	4555,3	2802,7	4226,7	4607,3	5535,5	3247,5	4030,8
Konzentr.	—	2.10^{-3}	2.10^{-3}	2.10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-4}	2.10^{-3}	10^{-3}	2.10^{-4}
NO_3^-	—	—	—	—	—	n/1000* n/200 †	n/1000	3)	—	—
SO_4^{--}	—	—	—	—	—	n/1000	n/1000		—	—
$H_2PO_4^-$	—	—	—	n/100	—	—	—	n/1000	—	—

* L/N-Beeinflussung durch Cu-Nitrat.

† L/N-Beeinflussung „ Mg-Nitrat.

3) ev. durch Cu des Cu $(NO_3)_2$ L/N abgeschwächt.

6. Einfluß steigender Konzentrationen von HCl und H_2SO_4 auf die L/N-Werte einiger Kationen.

Sehr häufig liegen für die agrikulturchemische Analyse mineralsaure Lösungen vor. Die Kenntnis der Beeinflussung der Linienintensitäten durch größere oder geringere Mineralsäurekonzentrationen ist daher für den Spektralanalytiker, der die Flamme als Anregungsquelle benutzt, unerläßlich. In den Arbeiten von *H. Lundegårdh* wird eine solche Beeinflussung nicht vermerkt. Andere Autoren, so *F. Giesecke*[1]) und Mitarbeiter, machen auf Störungen aufmerksam, die die L/N-Werte zufolge starker Säurekonzentrationen erleiden. Die nachstehenden Untersuchungen können den ziemlich großen Einfluß der Säurekonzentration auf die flammenspektrographische Bestimmung zahlreicher Kationen bestätigen.

Tabelle 42.

Einfluß steigender HCl-Konzentrationen auf die L/N-Werte einiger Kationen.

HCl (d = 1,19) in ccm je Liter/Lsg.	*Ba*Cl₂ n/500	*Sr*Cl₂ n/10000	*Ca*Cl₂ n/5000	*Mg*Cl₂ n/500	*Cu*Cl₂ n/1000	*K*Cl n/500
Å	5535,5	4607,3	4226,7	2802,7	3247,5	4044,2
0 ccm	0,706	0,714	0,689	0,938	0,815	0,747
10 ccm	0,707	0,714	*0,690*	0,936	0,815	0,746
20 ccm	0,710	0,716	0,726	0,939	0,816	*0,750*
40 ccm	*0,713*	*0,724*	0,746	0,936	0,816	0,783
100 ccm	0,730	0,763	0,791	0,938	0,815	0,797
200 ccm	0,772	0,803	0,802	0,941	0,814	0,832
400 ccm	0,800	0,836	0,807	0,946	0,807	0,842

Tabelle 43.

Einfluß steigender H_2SO_4-Konzentrationen auf die L/N-Werte einiger Kationen.

H_2SO_4 (d = 1,831) in ccm je Liter/Lsg.	MgCl₂ n/500	CaCl₂ n/5000	KCl n/500
Å	2802,7	4227,7	4044,2
0 ccm	0,941	0,688	0,747
10 ccm	0,941	0,686	*0,744*
20 ccm	0,941	*0,690*	0,774
40 ccm	0,945	0,700	0,786
100 ccm	0,945	0,720	0,798
200 ccm	0,944	0,765	0,821

[1]) *F. Giesecke, W. Rathje* und *W. Kummel,* Bodenkunde und Pflanzenernährung, B. 7, 3/4. 1938, S. 176.

Calcium, Strontium, Barium und Kalium werden in der Intensität ihrer entsprechenden Spektrallinien durch zunehmende HCl-Konzentrationen empfindlich gestört. Magnesium, das in einer etwas zu niedrigen Konzentration spektrographisch bestimmt wurde, und Kupfer zeigen keine Störung ihrer Linienintensitäten durch steigende Salzsäure-Konzentration ihrer Lösungen. Die Empfindlichkeit der verschiedenen untersuchten Kationen gegenüber Salzsäure — bei allen macht sich die Störung in einer Intensitätsschwächung bemerkbar — steigt in der Reihenfolge:

Kation:	Cu <	Mg <	Sr <	Ba <	K <	Ca	
Grenzkonzentration[1]:	400	400	40	40	20	10	ccm HCl conc. im Liter

Gegenüber Schwefelsäure erweisen sich empfindlich gestört die Kationen K und Ca, während Magnesium keine Beeinflussung erleidet.

Kation:	Mg <	Ca <	K	
Grenzkonzentration:	200	20	10	ccm H_2SO_4 conc/Liter

Der Einfluß der Säurekonzentration auf die L/N-Werte der verschiedenen Kationen wird für die quantitative Bestimmung der Kationen ungefährlich, wenn die Standardlösungen bekannter Kationenkonzentration mit der gleichen Menge Mineralsäure angesäuert werden, wie sie in den zu analysierenden Lösungen vorhanden ist. Man vergewissere sich daher stets, wie sauer die zu untersuchenden Proben sind und versetze die Standardlösungen mit der entsprechenden Menge Säure.

7. Einfluß der Viskosität der zerstäubten Lösungen auf die L/N-Werte der verschiedenen Kationen.

Bei der flammenspektrographischen Bestimmung werden die Lösungen mit einer feinen Düse durch Preßluft zerstäubt. Es stellt sich daher die Frage, wie stark der Zerstäubungseffekt — Menge der in der Zeiteinheit zerstäubten Flüssigkeit — durch die Viskosität der Lösungen, die gerade bei Pflanzenpreßsäften, Silageextrakten, Serumflüssigkeiten, mehr oder weniger stark von der des Wassers abweichen, beeinflußt werde. Mit dem Zerstäubungseffekt müßten sich auch die Linienintensitäten verändern, wodurch weitere zusätzliche Fehler in der Bestimmung der Kationen erzeugt würden. *H. Lundegårdh*[2]) erwähnt bereits, daß Aenderungen in

[1]) Beim Ueberschreiten der Grenzkonzentration wirkt die Säure störend auf die L/N-Werte ein.

[2]) *H. Lundegårdh*, Quantitative Spektralanalyse II. Teil, S. 59. Landbrukshögskolans Annaler 3, 1936, S. 78.

der Zerstäubung eintreten, wenn größere Unterschiede zwischen Viskosität bzw. Oberfllächenspannung der zerstäubten Flüssigkeiten und den Standardlösungen existieren. Auch andere Forscher[1]) kamen zur Ansicht, daß bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Na, Ca und K im Blut die Viskositätsunterschiede zwischen Blutflüssigkeit und Standardlösungen z. T. erhebliche Fehler mit sich bringen.

Die nachstehenden Versuche zeigen, daß bei einer Aenderung der Lösungsviskosität durch Rohrzucker oder Glycerin die L/N-Werte zahlreicher Kationen empfindlich verändert werden können. Die Viskositätseinflüsse werden unter Umständen umso stärker sein, je geringer der Zerstäubungsdruck und je schwächer die Zerstäubungsintensität der verschiedenen Düsen sind. Die Viskositätswerte der nachstehenden Versuchslösungen wurden mit dem neuen Höpplerschen Kugelfall-Viskosimeter gemessen.

Tabelle 44.

Einfluß steigender Viskosität der Lösungen auf die L/N-Werte von Kalium (Å 7699,0).

Glycerin in %	Viskosität Centipoisen	KCl - L/N n/10000	entspricht mg	entspricht % rel.	%-Fehler vom Sollwert
0,0	1,0198	0,690	3,90	100,0	— 0,0
2,0	1,0690	0,692	3,90	100,0	— 0,0
5,0	1,1573	0,696	3,85	98,8	— 1,2
10,0	1,3325	0,697	3,85	98,8	— 1,2
20,0	1,8310	0,710	3,75	96,2	— 3,8

Tabelle 45.

Einfluß steigender Viskosität der Lösungen auf die L/N-Werte von Li und Rb.

Glycerin in %	Viskosität in Centipoisen	Lithium n/2000 Å 6707,9	Rubidium n/2000 7800,3
0,0	1,0198	0,507	0,267
1,0	1,0653	*0,518*	0,265
2,0	1,0690	0,523	0,267
5,0	1,1573	0,535	0,275
10,0	1,3325	0,546	*0,280*
20,0	1,8310	0,575	0,298

[1]) *H. Jansen, J. Heyes* und *C. Richter*, Z. physik. Chem., 171. 1934, S. 269: Bei Serumlösungen 1 : 10 sind die Abweichungen vom wahren Lithiumgehalt etwa 30 bis 50%, bei Verdünnungen von 1 : 100 etwa 16%. Erst bei einer Verdünnung von 1 : 1000 beeinflussen Serumlösungen die Zerstäubung nicht mehr fehlerhaft.

Tabelle 46.

Einfluß steigender Lösungsviskosität auf die L/N-Werte von Magnesium, Barium, Mangan und Kupfer.

Viskositätserhöhende Zugabe		Spez. Gew.	Viskosität Centipoisen	L/N $BaCl_2$: n/500 5535,5 Å		L/N $MgCl_2$: n/500 2802,7 Å		L/N $MnCl_2$: n/10000 4030,8 Å		L/N $CuCl_2$: n/1000 3247,5 Å	
				Platte I	Platte II	Platte I	Platte II	Platte I	Platte II	Platte I	Platte II
0 %		1,0002	1,0199	0,834	0,840	0,932	0,917	0,909	0,900	0,866	0,867
1 %	Glycerin	1,0037	1,0642	0,839	0,834	0,928	0,916	0,915	0,903	0,868	0,873
2 %	„	0,0056	1,0689	0,842	0,846	0,934	0,917	0,915	0,902	0,867	0,867
5 %	„	1,0134	1,1573	0,837	0,840	0,936	0,917	0,916	0,899	0,866	0,864
10 %	„	1,0259	1,3326	0,838	0,840	0,940	0,918	0,914	0,905	0,868	0,864
20 %	„	1,0508	1,8312	0,842	0,842	0,935	0,921	0,912	0,906	0,869	0,867
30 %	„	1,0757	2,4620	0,847	0,846	0,944	0,923	0,913	0,904	0,872	0,873
1 %	Rohrzucker	1,0047	1,0630	0,829	0,831	0,932	0,923	0,909	0,899	0,861	0,860
2 %	„	1,0083	1,0692	0,827	0,835	0,930	0,923	0,913	0,899	0,865	0,864
5 %	„	1,0198	1,2203	0,830	0,830	0,932	0,922	0,911	0,901	0,868	0,863
10 %	„	1,0395	1,4271	0,835	0,834	0,927	0,923	0,910	0,901	0,871	0,867
20 %	„	1,0775	2,1219	0,830	0,831	0,931	0,924	0,915	0,904	0,877	0,873

Der Einfluß der Viskosität auf die Linienkennzahlen L/N ist unbefriedigend zu deuten. Während die Alkalimetalle Li, K und Rb in Glycerinlösungen steigender Viskosität eine deutliche Abschwächung ihrer Linienschwärzungen erleiden — Erhöhung der L/N-Werte — bleiben die zweiwertigen Kationen, wie Mg, Ba, Mn und Cu von jeder Beeinflussung frei. Sowohl in Gegenwart von Glycerin und Rohrzucker — beide die Viskosität erhöhende Stoffe — ist bis zu hohen Konzentrationen derselben kein erheblicher Einfluß vorhanden, obwohl auch hier eine Tendenz zur Erhöhung der L/N-Werte beobachtet werden kann.

Während beim Kalium durch eine 20 % Glycerinlösung der Sollwert um 3,8 % über dem beobachteten Kaligehalt steht, ergeben sich für Li und Rubidium bedeutend größere Fehler. Für die untersuchten zweiwertigen Elemente ist der hierdurch bedingte Fehler relativ klein. Bei der flammenspektrographischen Bestimmung ist damit darauf zu achten, daß die Viskositäten von Standardlösungen und zu untersuchenden Flüssigkeiten einander angeglichen werden. Zu diesem Zweck wäre ein genau dosierter Zusatz von Glycerin zu den Standardflüssigkeiten empfehlenswert.

8. Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte einiger Kationen (Li, K, Rb, Mg, Sr, Ba, Cu, Mn).

Die Zerstäubungseffekte der mit Preßluft betriebenen Düsen (5 Atü) werden scheinbar durch die mittelst Valerian- und Propionsäure bzw. Aethyl- und Butylalkohol veränderte Oberflächenspannung der Lösungen wenig bis stark beeinflußt. Der Einfluß der den zerstäubten Lösungen zugefügten organischen Verbindungen auf die L/N-Werte der Kationen ist sehr komplex, wie nachstehende Untersuchungsresultate zeigen.

Tabelle 47.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte des Kaliums,
(n-Valeriansäure.) %-Fehler bei der K-Bestimmung.

Oberflächenspannung[1]) dyn/cm	Valeriansäurezusatz	L/N (K) n/10000 7699,0 Å	mg K beob.	relativ zum Sollwert	% Abweichung vom Sollwert
74,10	0,0 %	*0,690*	3,9	100,0 %	0,0 %
64,40	0,2 %	0,760	3,3	84,7 %	—15,3 %
56,20	0,5 %	0,801	2,9	74,3 %	—25,7 %
48,70	1,0 %	0,800	2,9	74,3 %	—25,7 %

[1]) Gemessen mit Stalagmometer nach Traube.

Durch Valeriansäure wird die Oberflächenspannung sehr stark erniedrigt. Die durch diesen Zusatz bedingten Störungen der Linienintensitäten sind sehr groß. Bereits bei 0,2 % Valeriansäure (σ = 64,4 dyn/cm) werden Fehler von — 15,3 % in der Bestimmung des Kaliumgehaltes beobachtet.

Tabelle 48.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte von Ba, Sr, Mg, Cu und Mangan (Valeriansäure). Wellenlängen siehe obige Tabellen.

Oberfl.-spannung dyn/cm	Valeriansäure-zusatz	n/500 *Ba* 5535,5	n/10000 *Sr* 4607,3	n/500 *Mg* 2802,7	n/5000 *Mn* 4030,8	n/1000 *Cu* 3247,5 Å
74,30	0,0	0,739	0,442	0,905	0,717	0,767
64,63	0,2	0,739	0,445	0,905	0,716	0,763
56,33	0,5	0,744	0,447	0,901	0,721	0,767
51,50	0,75	0,744	0,440	0,903	0,718	0,763
48,80	1,0	0,735	0,438	0,904	0,717	0,758

Erstaunlicherweise läßt sich dieser starke störende Einfluß der σ-erniedrigenden Valeriansäure auf die Linienintensitäten von Ba, Sr, Mg, Mn und Cu nicht feststellen.

Tabelle 49.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte von Li und Rb. (Propionsäure)

Oberflächenspannung dyn/cm	Propionsäure-zusatz	*L/N-Li* n/2000 6707,9 Å	*L/N-Rb* n/2000 7800,3 Å
74,3	0,0 %	0,436	0,237
70,4	0,5 %	0,437	0,235
67,4	1,0 %	0,434	0,234
62,0	2,0 %	0,429	0,227
54,3	5,0 %	0,420	0,219

Tabelle 50.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte von Ba, Sr, Mn und Cu (Propionsäure).

Oberflächen-spannung dyn/cm	Propion-säure-zusatz	*L/N-Ba* n/500 5535,5 Å	*L/N-Sr* n/10000 4607,3 Å	*L/N-Mn* n/5000 4030,8 Å	*L/N-Cu* n/1000 3247,5 Å
74,2	0,0 %	0,838	0,860	0,734	0,800
72,8	0,2 %	0,838	0,858	0,734	0,798
70,4	0,5 %	0,837	0,859	0,729	0,798
67,2	1,0 %	0,831	0,855	0,728	0,793
62,2	2,0 %	*0,826*	0,855	0,720	0,798
54,6	5,0 %	0,819	0,841	0,719	0,782

Wird die Oberflächenspannung durch Propionsäurezusätze erniedrigt, so beobachtet man einen viel geringeren Störeinfluß auf L/N der einwertigen Kationen als bei der Verwendung von Valeriansäure. Die mit Propionsäure erzielten Abweichungen von den Sollwerten liegen beinahe innerhalb der allgemeinen flammenspektrographischen Bestimmungsfehler. Die zweiwertigen Elemente (Ba, Sr. Mn und Cu) erweisen sich auch mit Propionsäure — gleich wie mit Valeriansäure — als relativ störungsfrei.

Tabelle 51.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte von Barium, Kupfer und Kalium (Aethylalkohol).

Oberflächenspannung dyn/cm	Aethylalkoholzusatz	*n/500 Ba* 5535,5 Å	*n/1000 Cu* 3247,5 Å	*n/500 K* 4044,2 Å	*n/10000 K* 7699,0 Å
73,8	0,0 %	0,810	0,789	0,865	0,774
71,3	0,5 %	0,811	0,802	0,864	0,771
69,6	1,0 %	0,808	0,801	0,868	0,769
66,0	2,0 %	0,803	*0,799*	0,866	0,770
60,2	5,0 %	0,800	0,821	0,865	0,767

Tabelle 52.

Einfluß der Oberflächenspannung auf die L/N-Werte von Barium, Magnesium und Kupfer (Butylalkohol).

Oberflächenspannung dyn/cm	Butylalkoholzusatz	*n/500 Ba* 5535,5 Å	*n/500 Mg* 2802,7 Å	*n/2000 Cu* 3247,5 Å
72,8	0,0 %	0,815	0,936	0,854
67,8	0,2 %	0,818	0,936	0,860
62,2	0,5 %	0,818	0,940	*0,868*
55,8	1,0 %	*0,808*	0,945	0,872
48,3	2,0 %	0,777	*0,948*	0,872
37,3	5,0 %	0,745	0,957	0,873

Mit Aethyl- und Butylalkoholzusätzen werden die L/N-Werte der Kationen Ba, Mg, Cu und K nur relativ wenig beeinflußt. Als empfindlichstes Kation dieser Reihe erweist sich das Cu, das sowohl mit Aethyl- wie auch mit Butylalkoholzusätzen geschwächte Linienschwärzungen — also höhere L N-Werte — aufzeigt. Erst bei Aethyl-Alkoholzusätzen über 2 % wird der Störeinfluß auf Cu-Linien unzulässig stark.

Bei Butylalkohol ist diese Grenzkonzentration bereits bei 0,5 % erreicht, weitere Butylalkoholzusätze verstärken den Störeinfluß nicht mehr wesentlich.

Die Wirkung der σ-erniedrigenden Zusätze auf die L/N-Werte der Kationen ist sehr uneinheitlich. Der Einfluß der verschiedenen Zusätze oberflächenaktiver Stoffe auf die L/N-Werte ist komplizierter Natur. Dies zeigt sich in der Verschiedenheit der Störeffekte bei gleichen spektrographisch untersuchten Kationen (z. B. Kalium) bei der Verwendung von Valerian- oder Propionsäure bezw. von Aethyl- oder Butylalkohol. Wir führen bis auf weiteres die durch die genannten Stoffe produzierten Störungen der Linienintensitäten auf Aenderung der Flammenkegel-Eigenschaften zurück. So wird z. B. mit zunehmendem Alkoholgehalt die Flamme ausgesprochen höher und weicher. Es entsteht dadurch der gleiche Effekt, als ob mehr Acetylen dem Brenner zugeführt würde. Während die weichere Flamme beim Ba eine größere Schwärzung der Linie 5535 Å zur Folge hat, ist beim Cu im Gegensatz hiezu eine Intensitätsabnahme der Linie 3247 Å zu konstatieren. (Man vergleiche hiezu Kap. B, 3 d.) Auch den verschiedenen Einfluß von Propion- und n-Valeriansäure auf die L/N-Werte möchten wir vorläufig auf die Aenderungen der Flammenkegel-Dimensionen zurückführen. Weitere Untersuchungen über diesen Punkt sind im Gang.

D. Ueber die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analyse.

Die flammenspektrographische Bestimmung der Kationen stellt eine rasch arbeitende Arbeitsmethode dar, die besonders für größere Serien- und Kontrollanalysen Vorteile bietet. Diese Vorteile dürfen aber nicht durch zu große Bestimmungsfehler aufgewogen werden. In den vorangehenden Kapiteln wurde gezeigt, daß die Emissionsbedingungen in der Flamme durch mannigfache äußere Einflüsse verändert werden können und daß die Lösungsgenossen oft die Intensitäten der Analysenlinien bestimmter zu untersuchender Kationen beeinflussen.

Die Standardlösungen bestimmter Konzentrationen müssen daher den zu analysierenden Flüssigkeiten streng angepaßt werden. Die Lösungsgenossen sollten bei Standard- und Analysenlösung die gleichen sein. Die Konstanthaltung der Flammeneigenschaften — kurz der gesamten Emissionsverhältnisse während der Aufnahme einer Versuchsserie — ist eine selbstverständliche Voraussetzung des quantitativen Arbeitens.

In den nachstehenden Abschnitten werden die Fehler der flammenspektrographisch durchgeführten Kationenbestimmungen diskutiert, wie sie bei der Aufnahme möglichst einfacher Ionengemische auftreten.

Als einfaches Maß der Analysengenauigkeit dient der sog. *mittlere Fehler* der *Einzelbeobachtung* bezw. der *mittlere Fehler* des *Mittelwertes.*

Wird der mittlere Fehler einer zu bestimmenden Größe A mit m bezeichnet, so werden die in der Analyse gefundenen A'-Werte in 66 % aller Fälle zwischen den Grenzen A—m und A+m liegen; in 33 % der statistischen Fälle wird der beobachtete A'-Wert außerhalb dieser Grenzen liegen. A bedeutet das arithmetische Mittel aller A'-Beobachtungen.

1) mittlerer Fehler einer Einzelbeob. $= m_e = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}$

Auch der Wert m stellt keine absolut genaue Größe dar, er schwankt um einen gewissen Mittelwert[1]). Der Fehler m (m_e) dieses mittleren Einzelfehlers wird um so kleiner, je größer die Zahl der Beobachtungen (n) ist, wie aus Gleichung 2 hervorgeht.

$$2) \qquad m\,(m_e) = \frac{1}{\sqrt{2\,(n-1)}}$$

Liegen z. B. 100 Einzelanalysen vor, so beträgt der Fehler von m ± 7,1 %. Sollte m (m_e) auf 1 % reduziert werden, so wären 5001 Einzelanalysen nötig.

Um eine genauere Vorstellung über die Verteilung der Bestimmungsfehler zu erhalten, werden die einzelnen Analysenresultate in bestimmte Klassen (x) geordnet; die beobachtete Häufigkeit kann dann nach der *Gauß*'schen Variationsgleichung[2]) kontrolliert werden. Die *Gauß*'sche Gleichung lautet:

$$4) \qquad y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-x^2 \cdot h^2}$$

Es bedeuten: y = Häufigkeit der zur Klasse x gehörigen Analysenwerte

x = ganzzahlige Klassennummer

π = 3,1416

e = 2,7183 Basis der natürlichen Logarithmen

h = Variabilitätsmaß der statistischen Reihe

h wird auch das Präzisionsmaß der *Gauß*'schen Fehlerkurve genannt, es hängt mit der sog. *Streuung* (S) durch folgende Gleichung zusammen:

$$5) \qquad h = \frac{1}{S\sqrt{2}} \quad \text{wobei} \quad S = \sqrt{\frac{\Sigma\, d^2}{n}}$$

d bedeutet hier die Abweichung der Klasse x von der Klasse 0 in ganzzahligen Klasseneinheiten, n entspricht der Anzahl der Analysen.

---

[1]) *H. Kayser,* Z. Techn. Physik 1936.

[2]) *C. V. L. Charlier,* Grundzüge der mathematischen Statistik Verl. Scientia. Lund. 1920.

1. Die Fehlerverteilung nach Gauß bei der Bestimmung des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums aus ihren Chlorid-Lösungen.

a) Fehlerverteilung bei der Ca-Bestimmung. (Linie 4226,7 Å)

Aus 178 Bestimmungen in Lösungen konstanter Calcium-Konzentration resultierte ein *Mittelwert* A = 402,10^{-2} mg Ca/Liter. Jeder Ca-Wert dieser 178 Analysen wurde aus *einem* entsprechenden L/N-Wert (nicht Mittel aus verschiedenen L/N-Werten, wie sonst üblich) berechnet. Der mittlere Fehler m_e beträgt 21,10^{-2} mg Ca bezw. 5,23 % des Mittelwertes A.

Tabelle 53.

Die Fehlerverteilung bei der Bestimmung des Calciums.
(Berechnet nach Gauß.)

Klassennummer x	Klassenbreite in 10^{-2} mg Ca	Klassenmittel in 10^{-2} mg Ca	Häufigkeit y in % beob.	berechn.
—6	344 — 352	348	0	0,74
—5	353 — 361	357	1,13	1,95
—4	362 — 370	366	7,87	4,16
—3	371 — 379	375	6,74	7,62
—2	380 — 388	384	13,50	11,75
—1	389 — 397	393	17,98	15,24
0	*398 — 406*	*402*	*16,85*	*16,62*
+1	407 — 415	411	12,36	15,24
+2	416 — 424	420	6,74	11,75
+3	425 — 433	429	10,10	7,62
+4	434 — 442	438	2,25	4,16
+5	443 — 451	447	3,37	1,95
+6	452 — 460	456	1,13	0,74

Durch Integration der *Gauß*'schen Variationskurve wird eine Fläche mit der Häufigkeitssumme 100 % erhalten. Die Integration führt man vorteilhaft durch Planimetrieren der gezeichneten Variationskurve mit dem Planimeter an. Soll z. B. die Häufigkeit der Fehler zwischen +m und —m bestimmt werden, so planimetriert man das Flächenstück, das senkrecht über der Abszisse zwischen +m und —m liegt. Der erhaltene Häufigkeitswert wird in % der Gesamtfläche ausgedrückt.

Die Häufigkeiten der verschiedenen Fehlerklassen bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Ca (n = 178 Analysen) sind in nachstehender Tabelle vereinigt.

Tabelle 54.

Häufigkeit der verschiedenen Fehlerklassen bei der Bestimmung des Calciums.

Fehler in der Größe finden sich mit der Häufigkeit

von:	von:		
0 — 1 %	14,9 %	65,7 %	93,8 %
1 — 2 %	13,9 %		
2 — 3 %	13,1 %		
3 — 4 %	12,4 %		
4 — 5 %	11,4 %		
5 — 7 %	15,4 %		
7 — 10 %	12,7 %		
über 10 %	6,2 %		

In 11,4 % aller Analysen fanden sich Fehler von 4—5 % des Mittelwertes. Fehlergrößen über 10 % vom Mittelwert waren noch in 6,2 % der 178 Bestimmungen zu beobachten.

b) Fehlerverteilung bei der Magnesium-Bestimmung.

(Linie 2802,7 Å)

Zur Berechnung der Fehlerverteilung wurden 106 Analysen einer konstanten Konzentration von $MgCl_2$ verwendet. Der gefundene Mittelwert A beträgt 119,3 mg Mg/Liter. Der mittlere Fehler m beträgt 14,7 mg Mg bezw. 12,3 % des Mittelwertes. Auch in diesem Fall wurden ausschließlich L/N-Einzelwerte zur Berechnung benutzt und nicht, wie sonst üblich, das Mittel mehrerer L/N-Werte. Im letzten Fall würden die Analysenfehler kleiner.

Tabelle 55.

Die Fehlerverteilung bei der Bestimmung des Magnesiums.

(Berechnet nach Gauß.)

Klassennummer x	Klassenbreite in mg Mg	Klassenmittel in mg Mg	Häufigkeit y in % beob.	berechn.
—6	74 — 80	77	0,0	0,23
—5	81 — 87	84	0,0	0,91
—4	88 — 94	91	2,8	2,77
—3	95 — 101	98	7,55	6,63
—2	102 — 108	105	12,25	12,36
—1	109 — 115	112	15,10	17,97
0	*116 — 122*	*119*	*22,60*	*20,35*
+1	125 — 129	126	17,0	17,97
+2	130 — 136	133	14,15	12,36
+3	137 — 143	140	2,8	6,63
+4	144 — 150	147	1,9	2,77
+5	151 — 157	154	3,8	0,91
+6	158 — 164	161	0,0	0,23

Tabelle 56.

Häufigheit der verschiedenen Fehlerklassen bei der Bestimmung des Magnesiums.

Fehler in der Größe finden sich mit der Häufigkeit

von:	von:		
0 — 1 %	6,6 %	32,1 %	60,0 %
1 — 2 %	6,5 %		
2 — 3 %	6,5 %		
3 — 4 %	6,3 %		
4 — 5 %	6,2 %		
5 — 7 %	14,9 %		
7,5 — 10 %	13,0 %		
10 — 15 %	10,2 %		
über 15 %	29,8 %		

c) Fehlerverteilung bei der Kalium-Bestimmung. (Linie 7699 Å)

122 Analysen einer bestimmten Kaliumkonzentration ergaben ein Mittel von A = 390.10^{-2} mg/K im Liter. Die Einzelwerte schwankten zwischen 345 und 436.10^{-2} mg. Der mittlere Fehler m = $19{,}3.10^{-2}$ mg oder ± 4,95 % des Mittelwertes. Die Häufigkeit der einzelnen Fehlerbereiche sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 57.

Häufigkeit der verschiedenen Fehlerklassen bei der Bestimmung des Kaliums,

Fehler in der Größe finden sich mit der Häufigkeit

von:	von:		
0 — 1 %	16,0 %	67,9 %	95,7 %
1 — 2 %	15,1 %		
2 — 3 %	13,9 %		
3 — 4 %	12,4 %		
4 — 5 %	10,5 %		
5 — 7 %	16,4 %		
7 — 10 %	11,4 %		
über 10 %	4,3 %		

d) Fehlerverteilung bei der Natriumbestimmung (Linie 5890,2 Å

152 Analysen derselben Natrium-Konzentration gaben ein Mittel von A = $114{,}5.10^{-2}$ mg/Na im Liter. Die einzelnen Werte schwankten zwischen 100 und 127.10^{-2} mg/Na im Liter. Der mittlere Fehler m = ± 5,37 mg/Na oder ± 4,69 % vom Mittelwert.

Tabelle 58.

Häufigkeit der verschiedenen Fehlerklassen bei der Bestimmung des Natriums.

Fehler in der Größe finden sich mit der Häufigkeit

von:	von:		
0 — 1 %	15,7 %	67,8 %	94,5 %
1 — 2 %	15,1 %		
2 — 3 %	13,9 %		
3 — 4 %	12,5 %		
4 — 5 %	10,6 %		
5 — 7 %	15,0 %		
7 — 10 %	11,7 %		
über 10 %	5,5 %		

2. Vergleich der Bestimmungsfehler bei der Berechnung der Gehalte aus Einzel- oder aber aus Mehrfach-L/N-Werten.

Für die oben mitgeteilten Untersuchungen über die Fehlerverteilung bei den Bestimmungswerten von Ca, Mg, K und Na wurde jede Einzelanalyse aus einem einzigen L/N-Wert berechnet. In der Praxis soll aber

jeder berechnete Analysenwert auf dem Mittel von mindestens 2—3, besser noch mehr L/N-Werten basieren. Im vorangehenden Abschnitt wurde absichtlich auf einen einzigen L/N-Wert abgestellt, damit man eine zuverläßige Angabe über die Streuung und auch über die Zuverläßigkeit der Methode erhält. In der Praxis wird man, wie dies schon betont wurde, nur auf L/N-Mittelwerte abstellen, um die Streuung und die Analysenfehler zu vermindern. Nachstehend wird gezeigt, wie sich die mittleren Fehler einer Versuchsreihe verändern, wenn sie aus einem einzigen oder aber auch mehreren L/N-Werten berechnet werden.

Auf jeder photographischen Platte werden 36 Aufnahmen der Analysenlinien einer bestimmten Lösung gemacht und der Fehler der Gehaltsbestimmungen unter verschiedenen Gesichtspunkten berechnet.

a) *Berechnungsweise I:* Es wird der mittlere Fehler m_1 aus jedem einzelnen L/N-Wert bestimmt.

b) *Berechnungsweise II:* Aus je 2 benachbarten L/N-Werten wird das Mittel gebildet. Es entstehen derart 18 Mittel-L/N-Werte, aus denen der mittlere Fehler m_2 berechnet wird.

c) *Berechnungsweise III:* Je drei aufeinanderfolgende L/N-Werte werden gemittelt. Es werden derart 12 L/N-Mittel erhalten, aus denen m_3 bestimmt wird.

d) *Berechnungsweise IV:* Je vier aufeinanderfolgende L/N-Werte dienen der Mittelwertbildung. Es entstehen 9 Mittel-L/N, die m_4 zugrunde gelegt werden.

Tabelle 59.

Vergleich der verschiedenen mittleren Fehler m_1, m_2, m_3 und m_4 für Li, Na, K, Mg, Ca, Ba und Mn.

	Li n/5000 6708 Å	Na n/20000 5890 Å	K n/10000 7699 Å	Mg n/100 2803 Å	Ca n/5000 4227 Å	Ba n/500 5536 Å	Mn n/2000 4031 Å
m_1	(als Fehlervergleichsgrundlage)						
m_2	0,84 m_1	—	—	0,80 m_1	—	0,81 m_1	0,84 m_1
m_3	0,77 m_1	0,70 m_1	0,71 m_1	0,80 m_1	0,71 m_1	0,66 m_1	0,75 m_1
m_4	0,71 m_1	—	—	0,78 m_1	—	0,44 m_1	0,66 m_1

Bei der Gehaltsbestimmung einer zu analysierenden Lösung sollte die Rechnung stets auf den Mittelwert von 2 oder besser 3 L/N-Werten abstellen. Mit steigender Anzahl der zur Mittelwertbildung benutzten L/N-Werte mird m_n dauernd kleiner. Es zeigen sich allerdings in der Praxis stets wenige Fälle, wo diese Abnahme von m_1 zu m_n nicht so ausgeprägt erscheint oder sogar aufhört. Dies ist auf gewisse Unregelmäßigkeiten in der photographischen Platte zurückzuführen, die nicht zu vermeiden sind. Die richtige Plazierung der Standardlösungen sowohl in den oberen, mittleren und unteren Plattenpartien zeigt aber sofort einen methodischen, plattenbedingten Fehler an. Die Wiederholung der ganzen Aufnahme auf neuer Platte ist dann unumgänglich.

Die in diesem Kapitel diskutierten mittleren Fehler beziehen sich durchwegs nur auf Lösungen mit *einem* Salz (z. B. reine NaCl-Lösung). Handelt es sich um Lösungen verschiedener Stoffe, so wird man trotz eifrigster Bemühungen, die im vorausgehenden Teil (Kap. C) besprochenen Fehlerquellen zu vermeiden, wohl durchwegs etwas größere Fehler erhalten. *H. Lundegårdh*[1]) gibt in seinen früheren Arbeiten über Flammenspektroskopie mittlere Fehler an von 4—6 % für Alkalien, Erdalkalien, Mangan und Kupfer; für Magnesium 6,5 %. In spätern Veröffentlichungen gibt er für die Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien mittlere Fehler von 1—2 % an. Mit unsern Resultaten verglichen, erscheinen so kleine Fehler als Ausnahme von der Regel, sie dürften meistens höher liegen. Auch andere Autoren finden etwas größere Fehler. *H. W. Jansen* und Mitarbeiter[2]) geben Fehler von 5—10 % an. *Giesecke* und Mitarbeiter[3]) finden für Kaliumbestimmungen in Neubauer-Lösungen mittlere Fehler von ± 5 %.

3. Genauigkeit der Gehaltsbestimmung benachbarter Lösungskonzentrationen.

Die Genauigkeit und Leistungsfähigkeit der flammenspektrographischen Analyse läßt sich auch aus der Beantwortung folgender Frage bestimmen: Sind die L/N-Differenzen zwischen zwei Lösungen benachbarter Konzentrationen fehlertheoretisch gesichert? Man habe beispielsweise eine

---

[1]) *H. Lundegårdh,* Quantitative Spektralanal. I. Teil. S. 78 (1929), II. Teil. S. 58 (1934)

[2]) *H. W. Jansen, J. Heyes* u. *C. Richter.* Z. physik. Chem. 168. 1934, S. 269.
„ „ „ „ „ „ 171. 1934, S. 268.

[3]) *F. Giesecke, W. Rathje* und *W. Krummel.* Bodenkunde u. Pflanzenern. (52) 3/4, 1938. S. 178.

n/11000, eine n/10000 und eine n/9000 NaCl-Lösung. Jeder dieser benachbarten Konzentrationen kommt ein bestimmter L/N-Wert zu, der mit einem Fehler m behaftet ist. Nach den Regeln der Fehlerrechnung ist eine Differenz zwischen den Größen A und B gesichert, wenn der *drei*fache Fehler dieser Differenz — berechnet aus den jeweiligen mittleren Fehlern für A und B — kleiner oder höchstens gleich der Differenz ist.

Der mittlere Fehler der Differenz $= m\ (a, b) = \sqrt{a^2 + b^2}$

Die Differenz zwischen zwei Größen (z. B. L/N-Werte) $= A - B = D$

Der Sicherheitskoeffizient $= Z = D : m\ (a, b)$

Die Differenz ist gut gesichert, wenn der Sicherheitskoeffizient $Z = 3$ oder höher ist, sie ist ziemlich gesichert bei Koeffizienten zwischen 2 und 3 und ist als ungesichert zu betrachten, wenn der Sicherheitswert unter 2 absinkt.

Bei den nachstehenden Untersuchungen werden für jede angegebene Konzentration (Tabelle 60) 12 L/N-Werte gemittelt. m bezieht sich demnach auf 12 Bestimmungen.

Tabelle 60.

Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung benachbarter Lösungskonzentrationen.

Na-Konzentration	5890 Å L/N	m	Sicherheitskoeffizient	*Z*
A) n/11000	0,533	± 0,0042	A—B :	6,8
B) n/10000	0,481	± 0,0064	B—C :	6,2
C) n/9000	0,422	± 0,0070		
K-Konzentration	7699 Å L/N	m		
A) n/11000	0,749	± 0,0105	A—B :	6,9
B) n/10000	0,671	± 0,0042	B—C :	9,2
C) n/9000	0,590	± 0,0077		
K-Konzentration	4044 Å L/N	m		
A) n/1100	0,820	± 0,0074	A—B :	2,1
B) n/1000	0,795	± 0,0070	B—C :	2,5
C) n/900	0,773	± 0,0051		

Ca-Konzentration	4226 Å	m	Sicherheitskoeffizient
	L/N		
A) n/11000	0,768	± 0,0067	A—B : 3,2
B) n/10000	0,740	± 0,0058	B—C : 2,7
C) n/9000	0,715	± 0,0070	
Sr-Konzentration	4607 Å	m	
	L/N		
A) n/11000	0,808	± 0,0041	A—B : 6,6
B) n/10000	0,756	± 0,0067	B—C : 3,9
C) n/9000	0,724	± 0,0055	
Ba-Konzentration	5535 Å	m	
	L/N		
A) n/550	0,841	± 0,0045	A—B : 3,3
B) n/500	0,820	± 0,0045	B—C : 3,4
C) n/450	0,800	± 0,0038	
Cu-Konzentration	3247 Å	m	
	L/N		
A) n/1100	0,796	± 0,0067	A—B : 2,6
B) n/1000	0,774	± 0,0051	B—C : 3,4
C) n/900	0,751	± 0,0045	

In den untersuchten Konzentrationsbereichen erscheinen alle L/N-Differenzen gut bis ziemlich gut gesichert. Am empfindlichsten und auch am genauesten zu ermitteln sind auf Grund der Sicherheitskoeffizienten-Berechnung Na (5890 Å), K (7699 Å), Sr (4607 Å), Ba (5535 Å); etwas weniger gesichert erscheinen: K (4044 Å), Ca (4227 Å) und Cu (3247 Å).

4. Weitere Untersuchungen über die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analysen.

H. Lundegårdh, der initiative Förderer des quantitativen flammenspektrographischen Analyse, äußerte sich über die Genauigkeit dieser Methode wie folgt: „Die Alkalien, Kalzium und Mangan usw. werden meistens mit einem Fehler von 1—2 % bestimmt. Wenn dies für eine einzelne Bestimmung gilt, so läßt sich leicht berechnen, wieviele Parallelbestimmungen erforderlich sind, um den Analysenfehler auf z. B. 0,5 % herabzubringen". (S. 58. Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. II. Teil, Verlag von Gustav Fischer, Jena 1934.)

Es wird dieser Methode demnach eine Genauigkeit zugeschrieben, die von den chemischen Methoden in vielen Fällen nicht überboten wird. In der agrikulturchemischen Analyse, besonders im Kontrollbetrieb, würde eine solche geringe Fehlerlatitude durchaus den meisten Anforderungen genügen. Bei unsern Versuchen konnten diese kleinen Fehler nicht bestätigt werden. Trotz peinlich exaktem Arbeiten und genügender Arbeitsroutine ergaben sich derart niedrige Fehler nur in Ausnahmefällen. Man vergleiche hiezu die im Abschnitt 1, Kapitel D gegebenen Häufigkeiten der verschiedenen Fehlerklassen. In den nachstehenden Tabellen werden einige Analysenresultate aus einem weitschichtigeren Material herausgegriffen, die über die mit dem technisch einwandfrei funktionierenden Spektrographen und dem einwandfrei arbeitenden thermoelektrischen Photometer erhaltenen Analysenfehler Aufschluß geben.

Die in Tabellen 61—69 angegebenen Werte stellen das Mittel aus drei Einzelbestimmungen dar. Jede vorgelegte und genau bekannte Kationenkonzentration wurde auf diese Weise in zwei unabhängigen Versuchsserien ermittelt.

Tabelle 61.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Li aus LiCl-Lösungen (6707,9 Agfa Infrarot).

Vorgelegte u. bekannte Li-Konzentr. mg Li/Liter	Beobachtete Li-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Li-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
3,61	3,68	+ 1,9	3,70	+ 2,5
2,22	2,18	− 1,8	2,40	+ 8,1
4,72	4,60	− 2,6	4,60	− 2,5
3,34	3,20	− 4,2	3,15	− 5,7
5,28	5,12	− 3,2	5,30	+ 0,3
1,95	1,96	+ 0,5	2,00	+ 2,6
4,30	4,16	− 3,3	4,35	+ 1,2
2,50	2,32	− 5,2	2,60	+ 4,0
3,06	3,04	− 0,7	3,20	+ 4,7
5,56	5,92	+ 6,5	5,30	+ 4,7
2,36	2,60	+ 10,2	2,44	+ 3,3
5,42	5,34	− 1,4	5,54	+ 2,2
3,20	3,33	+ 4,0	3,35	+ 4,8
6,10	5,78	− 5,2	5,82	− 4,7
4,44	4,40	− 0,9	4,75	+ 7,0
6,66	7,00	+ 5,1	6,88	+ 3,3
1,66	1,72	+ 3,7	1,50	− 9,7
5,84	5,40	− 7,6	5,45	− 6,7
5,80	5,40	− 6,9	5,62	− 3,2
4,55	4,65	+ 2,2	4,65	+ 2,2
2,50	2,30	− 8,0	2,30	− 8,0
3,05	2,80	− 8,2	2,80	− 8,2
5,55	5,55	± 0,0	5,40	− 2,7
4,72	4,80	+ 1,7	4,55	− 3,6
6,24	5,90	− 5,4	5,80	− 7,1
3,89	3,70	− 4,8	3,45	− 11,3
2,08	2,10	+ 1,0	1,90	− 8,7
4,44	4,15	− 6,6	4,40	− 0,8
6,66	6,70	+ 0,6	6,50	− 2,3
4,16	4,20	+ 1,0	4,20	+ 1,0

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *3,8* % } 4,2 %
Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *4,6* % }

Tabelle 62

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Na aus NaCl-Lösungen (5890,2 Å).

Vorgelegte u. bekannte Na-Konzentr. mg Na/Liter	Beobachtete Na-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Na-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
2,30	2,50	+ 8,7	2,45	+ 6,5
4,25	4,50	+ 5,8	4,40	+ 3,6
1,89	2,00	+ 5,8	1,90	+ 0,6
1,82	1,75	− 3,8	1,70	− 6,6
8,65	8,60	− 0,7	8,85	+ 2,3
3,20	3,35	+ 4,7	3,15	− 1,6
5,52	5,70	+ 3,2	5,75	+ 4,1
8,75	8,55	− 2,3	8,60	− 1,7
1,77	1,65	− 6,8	1,85	+ 4,6
3,66	3,70	+ 1,1	3,50	− 4,3
7,18	7,15	− 0,3	7,20	+ 0,3
6,44	6,15	− 4,5	6,55	+ 1,7
5,40	5,40	+ 0,0	5,20	− 3,7
1,73	1,78	+ 2,9	1,60	− 7,5
2,90	3,10	+ 6,9	3,10	+ 6,9

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *3,8* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *3,7* %

Tabelle 63.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektroskopischen Bestimmung von K aus KCl-Lösungen (4044,2 Å).

Vorgelegte u. bekannte K-Konzentr. mg K/Liter	Beobachtete K-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete K-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
27,4	28,5	+ 4,0	28,5	+ 4,0
48,5	48,5	± 0,0	51,0	+ 5,1
70,0	73,0	+ 4,3	71,0	+ 1,4
91,8	93,5	+ 1,8	95,0	+ 3,4
156,2	139,0	+ 11,0	147,0	− 5,8
143,3	140,0	− 2,3	127,0	− 11,4
184,5	189,0	+ 2,4	186,5	+ 1,1
173,0	178,0	+ 2,8	176,0	+ 1,8
140,8	136,5	− 3,0	138,5	− 1,7
23,4	24,0	+ 2,5	24,5	+ 4,7
123,5	120,0	− 2,8	125,0	+ 1,2
116,8	115,0	− 1,5	118,0	+ 1,1
76,2	78,5	+ 3,0	74,0	− 2,8
52,0	53,0	+ 1,8	50,5	− 2,8
37,2	36,5	− 1,8	36,5	− 1,9
138,8	134,0	− 3,3	142,0	+ 2,3

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *3,0* %
Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *3,3* %

Tabelle 64.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von K aus KCl-Lösungen (7699,0 Å, Agfa Infrarot).

Vorgelegte u. bekannte K-Konzentr. mg K/Liter	Beobachtete K-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Soll-wert	Beobachtete K-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Soll-wert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
7,24	7,10	— 2,0	7,00	— 3,3
3,52	3,30	— 6,2	3,35	— 4,8
5,48	5,80	+ 5,8	5,40	— 1,5
7,82	7,75	— 0,8	7,20	— 7,9
6,65	6,95	+ 4,5	6,20	— 6,8
7,63	7,50	— 1,7	6,90	— 9,6
4,30	4,10	— 4,7	4,00	— 6,9
2,73	2,65	— 2,9	2,80	+ 2,5
3,72	3,90	+ 4,8	3,70	— 0,6
8,22	8,10	— 1,5	8,50	+ 3,3
14,85	14,50	— 2,3	15,00	+ 1,0
7,40	7,40	± 0,0	7,60	+ 2,7
3,52	3,90	+ 10,8	3,80	+ 8,0
4,69	5,10	+ 8,7	5,00	+ 6,5
10,55	10,90	+ 3,3	11,35	+ 7,7
13,70	14,70	+ 7,2	14,20	— 3,6
9,39	10,00	+ 6,5	10,40	+ 10,7
8,55	8,15	— 4,7	8,20	— 4,1
7,24	7,65	+ 5,7	7,50	+ 3,5
7,44	7,80	+ 4,9	7,30	— 1,9
5,30	5,05	— 4,7	5,25	— 0,9
3,92	4,15	+ 5,8	4,25	— 8,5
8,78	8,55	— 2,7	8,70	— 0,9
10,30	9,95	— 3,4	9,60	— 6,8
11,24	11,80	+ 4,9	11,00	— 2,2
12,40	12,00	— 3,2	12,10	— 2,4
7,30	7,85	+ 7,5	7,55	+ 3,5
4,30	4,20	— 2,3	4,55	+ 5,8
5,72	5,95	+ 4,0	5,80	+ 1,4
6,58	6,40	— 4,2	6,75	+ 2,6

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *4,4* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *4,4* %

Tabelle 65.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Mg aus $MgCl_2$-Lösungen (2802,7 Å).

Vorgelegte u. bekannte Mg-Konzentr. mg Mg/Liter	Beobachtete Mg-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Mg-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
23,1	21,0	− 9,2	21,5	− 7,0
17,0	16,5	− 2,9	16,0	− 5,8
45,0	49,0	+ 8,8	50,0	+ 11,2
56,0	59,5	+ 6,3	55,0	− 1,8
48,6	52,5	+ 8,0	50,5	+ 3,9
34,0	33,5	− 1,4	36,5	+ 7,4
26,7	29,0	+ 8,6	25,0	− 6,3
29,2	32,0	+ 9,6	32,5	+ 11,3
72,9	76,0	+ 4,3	72,0	− 1,4
109,4	98,0	− 10,4	100,0	− 8,7
68,1	72,0	+ 5,7	66,0	− 3,0
91,1	93,0	+ 2,1	97,0	+ 6,5

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *6,4* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *6,2* %

Tabelle 66.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Ca aus $CaCl_2$-Lösungen (4226,7 Å).

Vorgelegte u. bekannte Ca-Konzentr. mg Ca/Liter	Beobachtete Ca-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Ca-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
4,16	4,40	+ 5,8	4,70	+ 13,0
1,30	1,40	+ 7,7	1,40	+ 7,7
2,60	2,55	— 2,0	2,45	— 5,8
6,00	6,10	+ 1,7	6,30	+ 5,0
1,90	1,95	+ 2,6	1,90	± 0,0
3,92	4,10	+ 4,6	4,00	+ 2,0
9,40	9,05	— 3,8	9,45	+ 0,5
1,05	1,10	+ 4,8	1,00	— 0,5
7,60	7,80	+ 2,6	8,00	+ 5,3
5,08	5,15	+ 1,3	5,10	+ 0,4
3,60	3,70	+ 2,8	3,65	+ 1,5
2,40	2,40	± 0,0	2,15	— 10,4
8,00	8,35	+ 4,5	8,30	+ 3,8
3,10	3,00	+ 3,2	3,00	+ 3,2
3,10	3,00	+ 3,2	3,00	+ 3,2

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *3,4* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *4,2* %

Tabelle 67.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Sr aus $SrCl_2$-Lösungen (4607,3 Å).

Vorgelegte u. bekannte Sr-Konzentr. mg Sr/Liter	Beobachtete Sr-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Sr-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
2,02	2,05	+ 1,5	2,08	+ 3,0
7,78	7,70	− 1,0	7,75	− 0,3
16,65	16,40	− 1,5	16,80	+ 0,9
1.51	1,55	+ 2,7	1,70	+ 12,5
5,92	5,85	− 1,2	5,75	− 2,8
12,05	11,50	− 4,6	11,60	− 3,8
3,20	3,20	± 0,0	3,25	+ 1,5
6,46	6,20	− 4,0	6,30	− 2,5
3,10	3,10	± 0,0	3,25	+ 4,8
14,00	13,90	− 0,7	14,00	± 0,0
10,30	10,00	− 2,9	10,00	− 2,9
2,19	2,00	− 8,7	2,20	+ 0,4
8,72	8,75	+ 0,3	8,85	+ 1,5
1,93	1,75	− 9,3	2,00	+ 3,6
5,13	5,00	− 2,6	5,10	− 0,7
3,94	3,70	− 6,1	3,80	− 3,6
2,08	2,30	+ 10,6	1,95	− 6,2
8,55	9,05	+ 5,8	8,25	+ 3,5
10,95	10,95	± 0,0	10,85	− 0,9
4,61	4,80	+ 4,2	4,85	+ 5,2
1,32	1,45	+ 9,8	1,35	+ 2,3
2,41	2,60	+ 7,9	2,30	− 4,6
3,95	3,85	− 2,5	4,10	+ 3,8
10,70	11,10	+ 3,7	10,70	± 0,0

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *3,8* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *3,0* %

Tabelle 68.

Einige Analysenresultate bei der flammenspektrographischen Bestimmung von Ba aus $BaCl_2$-Lösungen (5535,5 Å).

Vorgelegte u. bekannte Ba-Konzentr. mg Ba/Liter	Beobachtete Ba-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert	Beobachtete Ba-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Sollwert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
550,0	590,0	+ 7,3	565,0	+ 2,7
230,0	255,0	+ 10,8	220,0	— 4,3
270,0	260,0	— 3,7	260,0	— 3,7
82,5	78,0	— 5,4	75,0	— 9,2
412,0	440,0	+ 6,8	400,0	— 2,9
137,0	137,0	± 0,0	130,0	— 5,2
193,0	200,0	+ 3,6	190,0	— 1,6
333,0	350,0	+ 5,1	315,0	— 5,4
106,5	110,0	+ 3,3	105,0	— 1,4
367,0	362,0	— 1,3	365,0	— 0,6
151,0	160,0	+ 5,9	150,0	— 0,7
161,5	170,0	+ 5,2	160,0	— 0,9
285,0	285,0	± 0,0	280,0	— 1,8
82,0	82,5	+ 0 6	90,0	+ 9,8
237,0	250,9	+ 5,5	250,0	+ 5,5
309,0	305,0	— 1,3	310,0	+ 0,3

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *4,1* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *3,5* %

Tabelle 69.

Einige Analysenresultate der flammenspektrographischen Bestimmung von Mangan aus $MnCl_2$-Lösungen (4030,8 Å).

Vorgelegte u. bekannte Mn-Konzentr. mg Mn/Liter	Beobachtete Mn-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Soll-wert	Beobachtete Mn-Konzentr. in mg/Liter	% Fehler vom Soll-wert
	Erste Versuchsserie		Zweite Versuchsserie	
7,43	7,55	+ 1,6	7,90	+ 6,2
5,34	5,25	− 1,7	5,20	− 2,7
5,92	5,65	− 4,6	5,85	− 1,2
2,61	2,85	+ 9,2	2,35	− 9,9
1,65	1,85	+ 12,1	1,55	− 6,1
4,13	4,25	+ 2,8	3,80	− 8,0
6,55	6,60	+ 0,8	6,50	− 0,8
10,00	9,90	− 1,0	9,10	− 9,0
4,73	4,35	− 8,0	4,60	− 2,8
11,70	11,65	− 0,4	11,35	− 3,1
9,08	8,80	− 3,2	9,25	+ 1,8
3,10	2,80	− 9,7	3,40	+ 9,7
6,88	6,50	− 5,6	6,40	− 6,9
7,70	7,70	± 0,0	7,70	± 0,0
9,50	9,30	− 2,2	9,60	+ 1.1
12,25	12,90	+ 5,3	11,80	− 3,7
2,34	2,15	− 8,2	2,40	+ 2,6
15,95	16,20	+ 1,5	15,50	− 2,8
11,82	10,80	− 8,7	10,90	− 7,8
7,42	7,20	− 2,8	7,00	− 5,7
25,20	24,60	− 2,3	24,80	− 1,6
17,60	16,80	− 4,6	17,25	− 2,0
10,17	9,60	− 5,7	9,20	− 9,6
21,85	20,50	− 5,7	21,30	− 2,5
4,95	4,60	− 7,1	4,80	− 3,1

Mittlerer Fehler der 1. Versuchsserie = *4,6* %

Mittlerer Fehler der 2. Versuchsserie = *4,4* %

Tabelle 70.

Flammenspektrographische Bestimmung des Calciumgehaltes von 25 Wasserproben. Vergleich der spektralanalytischen Bestimmung mit der Ca-Oxalat Titration (gr CaO im Liter).

Spektralanalyt. Bestimmung	Chemische Bestimmung	Abweichung in %	Spektralanalyt. Bestimmung	Chemische Bestimmung	Abweichung in %
1,675	1,684	— 0,6	0,620	0,596	+ 4,0
1,400	1,392	+ 0,6	0,630	0,632	— 0,3
1,450	1,532	— 5,3	0,385	0,388	— 0,8
0,745	0,721	+ 3,4	0,510	0,530	— 3,8
1,425	1,392	+ 2,2	0,590	0,562	+ 5,0
0,760	0,734	+ 3,5	0,660	0,688	— 4,1
0,295	0,291	+ 1,4	0,445	0,425	+ 4,8
0,600	0,570	+ 5,3	0,465	0,451	+ 3,1
0,590	0,560	+ 5,4	0,440	0,463	— 5,0
0,495	0,490	+ 1,0	0,440	0,487	— 9,6
0,440	0,447	— 1,6	0,720	0,815	— 11,7
0,470	0,503	— 6,6	0,480	0,534	— 10,1
0,740	0,716	+ 3,3			

Die *mittlere Abweichung* der spektrographisch ermittelten Werte von den chemisch gefundenen Werten beträgt *4,1* %

Trotz der Mittelbildung aus je drei zusammengehörigen L/N-Werten sind die gefundenen mittleren Fehler bei der Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle wie auch des Mangans etwas höher als die von *Lundegårdh* ausgewiesenen %-ischen Abweichungen. Sie betragen in den hier mitgeteilten Analysenzusammenstellungen der Tabellen 61 bis 70:

Li	(6709 Å)	± 4,2 %	Mg	(2803 Å)	± 6,3 %
Na	(5890 Å)	± 3,8 %	Ca	(4227 Å)	± 3,8 %
K	(4044 Å)	± 3,1 %	Sr	(4607 Å)	± 3,4 %
K	(7699 Å)	± 4.4 %	Ba	(5535 Å)	± 3,8 %
			Mn	(4031 Å)	± 4,5 %

Handelt es sich bei der Analyse nicht um reine Me-Chlorid-Lösungen, sondern um Lösungsgemische mit anorganischen und organischen Lösungsgenossen, so dürften die Analysenwerte trotz strenger Anpassung der Standardlösung an das zu untersuchende Analysengemisch mit noch höheren Fehlern behaftet sein.

E. Zusammenfassung.

A. Einleitung und Problemstellung.

1. In der Agrikulturchemie sind oft Serienanalysen auszuführen, bei denen die Alkali- und Erdkalimetalle, ferner Kupfer, Mangan und Eisen quantitativ zu bestimmen sind. Nach den Untersuchungen von *H. Lundegårdh* soll sich die flammenspektrographische Analyse für die quantitative Bestimmung dieser erwähnten Metalle besonders gut eignen. Es werden der flammenspektroskopischen Methode die Vorzüge eines raschen und hinreichend genau arbeitenden Analysenverfahrens nachgerühmt. Die Flammenspektren der verschiedenen Metalle enthalten wenige, aber relativ empfindliche Analysenlinien. Sie sind damit leichter zu entziffern als die linienreicheren Bogen- und Funkenspektren.
2. Unter der Voraussetzung eines technisch einwandfreien Spektrographen und eines zuverlässigen thermoelektrischen Photometers, hängt die Genauigkeit der quantitativen flammenspektrographischen Analyse noch von zahlreichen Faktoren ab. Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung wird beeinflußt durch:
   a) die *spektralanalytische Empfindlichkeit* der Analysenlinien,
   b) die *Steilheit der Schwärzungskurve* der Analysenlinien in Abhängigkeit von der Metallkonzentration in der spektrographierten Lösung,
   c) die *Plattensorten* (Gradation, Empfindlichkeit, Homogenität der Emulsion),
   d) die *Zerstäubung* der zu analysierenden Lösung, die Preßluft-Düse (Einfluß von Viskosität, Oberflächenspannung, Preßluftdruck, Düsenform auf Zerstäubungseffekt),
   e) die *Flammeneigenschaften* wie Temperatur, Flammenform, Flammenkegeldistanz vom Kollimatorspalt,
   (Einfluß organischer Lösungsgenossen, Luft-Acetylendruck, Luft-Acetylenmischung, Einstellhöhe des Brenners auf die Flammeneigenschaften),
   f) die Beeinflußbarkeit einer Analysenlinie durch gleichzeitig in der Flamme zur Emission angeregten anorganischen und organischen *Lösungsgenossen*.

3. Die vorliegende Arbeit sucht durch ein weitschichtiges Untersuchungsmaterial die verschiedenen äußeren Bedingungen und Einflüsse zu ermitteln, durch die das Analysenergebnis beeinflußt werden kann. Verschiedene widerspruchsvolle Literaturangaben müssen nachgeprüft und zahlreiche neue Fragestellungen müssen abgeklärt werden. Die Genauigkeit der flammenspektrographischen Analyse wird für zahlreiche Elemente eingehend untersucht.

4. Die im agrikulturchemischen Institut *verwendete Apparatur* zur quantitativen flammenspektrographischen Analyse umfaßt folgende Teilgeräte:
   a) *Zeiß-Spektrograph* für Chemiker mit Quarzoptik, gerade gestellter Kamera- und Kamerakassette 9×12 cm. (Vgl. Abb. 1).
   b) *Acetylen- und Preßluftbomben* mit Regulierventilen und Manometern, (Vgl. Abb. 1),
   c) Elektromagnetischer *Beleuchtungsverschluß.* (Vgl. Abb. 2),
   d) *Zerstäuber und Brennereinrichtung* nach *Lundegårdh* (1934) (Abb. 1),
   e) Flammenhöhen- und *Flammenkegel-Meßgerät* (Abb. 2),
   f) Staubfreier *Trockenkasten* für Photoplatten,
   g) *Thermoelektrisches Photometer* nach *Lundegårdh* mit Vacuumthermoelement, Spiegelgalvanometer und Beleuchtungseinrichtung (Vgl. Abb. 3).

5. Ohne ausdrückliche Hinweise im Text auf abgeänderte Versuchsbedingungen wurden folgende *Arbeitsbedingungen als Norm* eingehalten:
   a) Kollimatorspalt: 0,05 mm,
   b) Flammenkegeldistanz: 5 mm,
   c) Preßluft-Druck: 5 Atmosphären,
   d) Acetylendruck: 30 cm Wassersäule,
   e) Zerstäubungsdauer vor der Exposition der Platte: 60 Sek.,
   f) Expositionsdauer: 60 Sek.,
   g) Je Photoplatte: 35 Aufnahmen,
   h) Entwickler: Rodinal 1:20, Entwicklungsdauer 7 Minuten (18° C),
   i) Fixieren: 30 Minuten (Fixierbad vgl. S. 5).

B. Untersuchungsergebnisse.

1. Die geeigneten *Konzentrationen der Standardlösungen* werden ermittelt und in Tabelle 1 angegeben.

2. Durch verlängerte *Expositionszeit* kann die Empfindlichkeit der Magnesiumbestimmung erhöht werden; gleichzeitig wird die Schwärzungskurve für Magnesium (2802 Å) steiler.

3. Von den zahlreichen untersuchten *Plattensorten* eignen sich die in Tabelle 2 verzeichneten Plattensorten für die Spektrographie der verschiedenen Elemente. Für den Wellenbereich 2500 bis 6000 Å wurde die Platte Agfa Chromoisorapid besonders häufig verwendet. Für die im roten und infraroten Wellenbereich liegenden Linien von Li, K, Rb und Cs werden Agfa Infrarotplatten „hart" Nr. 700, 750 und 800 verwendet.

4. Die Plattenwahl richtet sich nach den Wellenlängen der Analysenlinien und nach der Konzentration der zu untersuchenden Metalle in der Lösung. Für höhere K-Konzentrationen dient die Linie 4044 Å (Agfa Chromoisorapid), für K-Konzentrationen unter n/1000 wird vorteilhaft mit Linie 7699 Å und Agfa Infrarot hart 750 gearbeitet.

5. Nach maximal 60 Sekunden *Zerstäubungsdauer vor* der Exposition ist die Konstanz der Nebelkonzentration der versprühten und in die Flamme eingeführten Lösung erreicht (vgl. Tabelle 3).

6. Die Linienschwärzungen werden durch *Schwankungen in der Zusammensetzung des Brennergases* relativ stark beeinflußt. Die Gasdosierung muß streng konstant gehalten werden. Die stetige manometrische Kontrolle und Nachregulierung ist unerläßlich.
   a) Eine Erhöhung des Preßluftdruckes bei konstantem Acetylendruck bewirkt: (vgl. Tab. 6)
   Steigerung der Linienschwärzung bei Na, K, Cu, Mn.
   Schwächung der Linienschwärzung bei Sr.
   b) Eine Erhöhung des Acetylendruckes bei konstantem Preßluftdruck bewirkt: (vgl. Tab. 7, Fig. 7 und 8)
   Steigerung der Linienschwärzung bei Ca, Sr, Ba.
   Schwächung der Linienschwärzung bei Na, K, Rb, Cs, Cu, Mn.
   Die Linienschwärzung wird wenig beeinflußt beim Fe.
   c) Der durch eine Veränderung der Gasdosierung bewirkte Einfluß auf die Linienschwärzung ist hauptsächlich auf die veränderte Flammenform zurückzuführen (Kegeldistanz-Aenderungen).

7. Die *Kegeldistanz d*, d. h. der Vertikalabstand des innern blauen Flammenkegels vom Kollimatorspalt, übt einen großen Einfluß auf die Schwärzungsintensität der Linien aus (vgl. Tab. 9—15 Fig. 9—13).

a) Bei „konstanter“ Kegeldistanz d bedingen die sogenannten Flackerbewegungen der Flamme einen maximalen Fehler von 1,75 % der L/N-Werte. Der Flackerfehler ist bei 5 mm Kegeldistanz im Minimum (1,25 % Fehler) (vgl. Tab. 8). Für das quantitative Arbeiten soll die Kegeldistanz 5 mm als Norm eingehalten werden.

b) Mit steigender Kegeldistanz werden die L/N-Kurven der Erdalkalimetalle flacher.

c) Es erweisen sich als sehr empfindlich auf Kegeldistanzänderungen: Ca, Sr, Ba und K (7699 Å). Diese Metalle besitzen ein Schwärzungsmaximum ihrer Linien bei 1,5 mm Kegeldistanz.

d) Die Metalle Li, Rb und Cs sind weniger empfindlich auf Kegeldistanzänderungen; auch diese Elemente besitzen ihre stärkste Linienintensitäten (bei gleicher Konzentration) bei 1,5 mm d.

e) Na, K, (4044 Å), Rb (4202 Å), Mg, Mn, Cu und Fe sind relativ unempfindlich auf Aenderungen in der Kegeldistanz.
Na und Cu zeigen ihr Schwärzungsmaximum bei d = 5—7 mm,
K und Fe zeigen ihr Schwärzungsmaximum bei d = 3 mm,
Mg besitzt die größte relative Linienintensität bei d = 1,5 mm.

f) Die Flammenform und damit die Kegeldistanz werden stark beeinflußt durch:
Acetylen-Preßluftdrucke,
Acetylen-Preßluftmischung,
Organische und anorganische Lösungsgenossen.

g) Bei der quantitativen flammenspektrographischen Analyse ist auf strengste Konstanthaltung der Flammeneigenschaften zu achten. Es wird ein Meßgerät zur Messung der Flammenhöhe und der Kegeldistanz beschrieben (vgl. Abb. 2).

8. Als *Entwickler* wird Agfa-Rodinal in einer Verdünnung 1 : 20 empfohlen. Bei normaler Exposition (60 sec.) beträgt die *Entwicklungsdauer* bei Agfa-Chromoisorapid-Platten 7 Minuten (Signaluhr). Infrarot-Platten sollen nicht über 5 Minuten im Entwickler liegen (18° C). Mit steigender Entwicklungszeit steigt die Steilheit der L/N-Kurven (Fig. 14).
KBr-Zusätze werden nur bei der Entwicklung der Infrarot-Platten empfohlen; die Schleierbildung wird durch KBr etwas gehemmt. KBr setzt die Steilheit der L/N-Kurven herab (Fig.15/16).

9. Es wird der *Einfluß anorganischer Lösungsgenossen* auf die Linienschwärzungen bestimmter Kationen untersucht. Die gegenseitigen Störungskonzentrationen sind in der zusammenfassenden Tabelle 38 verzeichnet. Die dort gegebenen Konzentrationswerte bezeichnen die Normalität der zugesetzten Ionen, bei der eine Intensitätsbeeinflußung der Linien störend ins Gewicht fällt. (Tab. 17—37). Es werden vornehmlich untersucht:

   a) Der Einfluß zugesetzter Alkaliionen auf die L/N-Werte bestimmter Alkali- bezw. Erdalkalimetalle, bezw. Cu, Mn, Fe.

   b) Der Einfluß der Erdalkalimetalle auf die Linienintensitäten der Alkalimetalle und der Cu, Mn und Fe-Ionen.

   c) Der Einfluß des Aluminiums auf L/N-Werte der Alkali-, Erdalkalimetalle, ferner der Einfluß auf Cu und Mn.

10. Die Flammenspektren der Alkalimetalle, des Mg, Cu und Mn (als Cloride zerstäubt) werden in ihren Intensitäten durch *Nitrat-, Sulfat- und prim. Phosphationen* nur unwesentlich beeinflußt (vgl. zusammenfassende Tab. 41, ferner Tab. 39 und 40).

    Zugesetzte NO_3-Ionen stören u. U.: Ca und Sr,
    Zugesetzte SO_4-Ionen stören u. U.: Ca und Sr,
    Zugesetzte H_2PO_4-Ionen stören u. U.: Cs und Ba.

11. Durch steigende Mengen *freier HCl und* H_2SO_4 werden in der Reihenfolge steigender Schwärzungsschwächung die Linien folgender Metalle gestört: (vgl. Tab. 42 und 43).
    $Cu < Mn < Sr < Ba < K < Ca$
    Zusätze von 10 ccm HCl (conc), bezw. H_2SO_4 (conc) auf 100 cm Gesamtlösung haben auf die Linienschwärzungen keinen Einfluß.

12. Der *Einfluß der Viskosität und der Oberflächenspannung* auf die L/N-Werte der Standardkationen ist sehr komplexer Art.

    a) Durch viskositätserhöhende Zusätze von Glycerin und Rohrzucker zur zerstäubten Lösung werden die Linienschwärzungen der Alkalimetalle geschwächt (Tab. 44, 45).
    der Erdalkalimetalle wenig beeinflußt (Tab. 46).

    b) Die Wirkung der oberflächenspannungs-erniedrigenden Zusätze von n-Valeriansäure zur zerstäubten Standard-Lösung zeigt sich in einer empfindlichen Schwächung der Analysenlinien des K (Tab. 47). Valeriansäurezusätze beeinflussen sehr wenig die Linien von Ba, Sr, Mg, Mn und Cu (Tab. 48).

c) τ-erniedrigende Zusätze von Propionsäure zur Standardlösung erhöhen die Linienintensitäten von Ba, Sr, Mn, Cu, Li und Rb sehr schwach (Tab. 49 und 50).

d) Aethylalkohol-Zusätze haben geringen Einfluß auf die L/N-Werte von Ba und K, es werden dadurch die Analysenlinien des Cu etwas geschwächt (vgl. Tab. 51).

e) Butylalkoholzusätze erhöhen die Linienschwärzungen des Ba, die Analysenlinien von Mg und Cu werden im Gegensatz dazu leicht geschwächt (Tab. 52).

Die Wirkung der sub 12 besprochenen organischen Lösungsgenossen ist eindeutig weder auf die veränderte Viskosität noch auf die variierte Oberflächenspannung zurückzuführen. *Diese organischen Verbindungen beeinflussen die Flammenform und die Kegeldistanz* und bewirken dadurch stärkere Veränderungen in den L/N-Werten der verschiedenen Kationen (vgl. Kapitel B, 3e).

13. Die *mittleren Fehler der flammenspektrographischen Gehaltsbestimmung* werden untersucht.

a) Die *Häufigkeit* der verschiedenen *Fehlerklassen* (nach Gauß) wird für Ca, Mg, K und Na berechnet (vgl. Tab. 53—58).

b) Durch die Verwendung des *Mittelwertes aus mehreren L/N-Werten* werden die mittleren Fehler naturgemäß verkleinert. Es werden die praktisch beobachteten Fehlerreduktionen durch die Verwendung mehrerer L/N-Werte mitgeteilt. In der Praxis der flammenspektroskopischen Gehaltsbestimmung soll stets mit minimal 2—3 L/N-Werten gerechnet werden, aus deren Mittelwert der Gehalt des zu bestimmenden Kations berechnet wird (Tab. 59).

c) Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung einiger um ca. 10 % auseinanderliegender Standardkonzentrationen wird an Hand des sogenannten *Sicherheitskoeffizienten* diskutiert (Tab. 60).

14. Auf Grund ausgedehnter Untersuchungsreihen werden die flammenspektrographischen Bestimmungsfehler berechnet. Die betr. Analysen wurden an Einsalzlösungen vorgenommen. (Tab. 61—69). Die mittleren relativen Fehler belaufen sich auf:

Li	(6709 Å)	± 4,2 %	Mg	(2803 Å)	± 6,3 %
Na	(5890 Å)	± 3,8 %	Ca	(4227 Å)	± 3,8 %
K	(4044 Å)	± 3,1 %	Sr	(4607 Å)	± 3,4 %
K	(7699 Å)	± 4,4 %	Ba	(5535 Å)	± 3,8 %
			Mn	(4031 Å)	± 4,5 %

Handelt es sich bei der Analyse nicht um reine Metallchlorid-(Einsalz)-Lösungen, sondern um Lösungsgemische mit anorganischen und organischen Lösungsgenossen, so dürften die flammenspektroskopischen Analysenwerte trotz bestmöglicher Anpassung der Standardlösung an das zu untersuchende Analysengemisch mit noch höheren Fehlern behaftet sein.

Lebenslauf und Bildungsgang.

Am 20. Februar 1910 wurde ich, Hasler Arthur, Bürger von Madiswil (Bern), in Brugg geboren. Daselbst besuchte ich die Gemeinde- und Bezirksschulen und anschließend das Gymnasium der Aarg. Kantonsschule in Aarau. Nach bestandener Maturität im Frühling 1930 wurde ich im Herbst des gleichen Jahres als Studierender an der X. Abteilung der E. T. H. aufgenommen und erhielt im Frühling 1935 das Diplom als Naturwissenschafter in chemisch-physikalischer Richtung. Nach ca. einjähriger Lehrtätigkeit an verschiedenen Schulen begann ich im Frühjahr 1936 im Agrikulturchemischen Institut der E. T. H. unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Pallmann mit der vorliegenden Arbeit. Bis Ende April 1939 war ich Assistent an obigem Institut. Seit 1. Mai bin ich an der Eidg. Agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld-Bern tätig.