

100 MHz. Auf eine Ringscheibe aus Kovar, die mit einer  $30\ \mu$  starken Goldschicht überzogen worden war, wurde auf beide Seiten stumpf ein Glasrohr geschmolzen. In Längsrichtung des Glasrohres wurden an beiden Enden versilberte Messingbolzen eingeführt, die — vom Kovarring durch Calit-Scheiben isoliert — in der Mitte zusammengeschraubt wurden. Durch diese Leitung wurden HF-Ströme bis zu 90 A gesandt, die in dem vergoldeten Kovarring Ströme der gleichen Größe induzierten. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß in dem vergoldeten Kovarring ein starker HF-Strom floß, ohne die in ihm entstandene Wärme durch metallische Kontaktgabe abzuleiten. Während die unvergoldeten Anglasungen bei 30, 35 und 36,5 A sprangen

und dabei Temperaturerhöhungen von  $205-280^\circ$  aufwiesen, konnten die vergoldeten Kovaranglasungen unter denselben Bedingungen mit 90 A belastet werden, ohne zu Bruch zu gehen. Sie zeigten dabei nur Temperaturerhöhungen von etwa  $60-100^\circ$  C. Die Unterschiede innerhalb der vergoldeten Gruppe erklären sich durch schwankende Dicken der Goldschicht.

Welches Verfahren zur Veredelung der Kovarschichten sich auf die Dauer durchsetzen wird, steht noch nicht fest, doch läßt sich schon heute übersehen, daß den Kovaranglasungen durch Veredelung der Oberfläche auch bei starker Strombelastung das Gebiet höchster Frequenzen nicht verschlossen bleiben wird.

(22491)

#### Schrifttum.

- [1] KIRBY, P. L.: Electrical conduction in glass. Brit. J. appl. Phys. **1** (1950) S. 193—202. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 182.]
- [2] DANZIN, A., und MEUNIER, P.: Appareil pour l'étude des échauffements et la mesure des puissances dissipées dans les corps vitreux soumis à des champs électriques de haute fréquence. Ann. Radioélectr. **3** (1948) S. 40.
- [3] DANZIN, A.: Comment est réglée la composition chimique d'un verre minéral pour répondre à des propriétés physiques bien définies. Ann. Radioélectr. **3** (1948) S. 153—168. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 155.]
- [4] MEUNIER, P.: Contribution à l'étude des propriétés électriques des verres employés dans la construction des tubes radioélectriques. Ann. Radioélectr. **4** (1949) S. 54—67.
- [5] TURNBULL, J. C.: A high-conductivity glass-to-metal seal. RCA-Review (Radio Corporation of America) **XIII** (1952) S. 291—299.

DK 546.33:545.828:535.243.2

## Ein Verfahren zur genauen Bestimmung von Natrium mit dem Zeiss'schen Flammenphotometer.

VON FRIEDRICH HEGEMANN UND BARBARA PFAB, München.

Mitteilung aus der Forschungsstelle für Geochemie am Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Hochschule München.

(Eingegangen am 6. Juli 1953.)

Aufgabestellung — Apparatur — Analysenprinzip — Arbeitsvorschrift — Eichkurve — Analysenbeispiele — Reproduzierbarkeit und Genauigkeit — Ergebnis.

### 1. Einführung und Aufgabestellung.

Die quantitative chemische Bestimmung der Alkalien in silikatischen Stoffen erfordert immer noch einen langwierigen Arbeitsaufwand. Es wurde und wird daher vielfach versucht, mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden einfachere und schnellere Analysenverfahren zu erreichen, z. B. unter Anwendung des Spektrographen [1, 2] oder des Flammenphotometers<sup>1)</sup>. Doch geht dabei die Schnelligkeit meist auf Kosten der Genauigkeit. Es liegt somit die Aufgabe nahe, für die Bestimmung der Alkalien in silikatischen Stoffen mittels des Flammenphotometers ein Verfahren zu entwickeln, das der chemischen Analysengenauigkeit möglichst nahe kommt, aber einen geringeren Arbeitsaufwand erfordert und eine allgemeine Anwendbarkeit besitzt. Es sei vorweggenommen, daß diese Aufgabe nur durch eine Kombination von chemischen und physikalischen Methoden sowie durch einen Ausgleich zwischen Genauigkeit und Schnelligkeit gelöst werden konnte.

Es wurde zunächst nur die Na-Bestimmung behandelt und das Verfahren am Tafelglas ausgearbeitet, von dem eine genügende Anzahl von genauen chemischen Analysen zur Überprüfung der flammenphotometrischen Analysenergebnisse zur Verfügung stand.

### 2. Apparatur.

Die folgenden Untersuchungen sind mit dem Flammenphotometer<sup>2)</sup> der Fa. C. Zeiss, Jena, ausgeführt

worden, dessen Zusatzgeräte z. T. erheblich verändert wurden, worüber in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit [6] berichtet wird. Es kann daher an dieser Stelle von einer Beschreibung der Apparatur abgesehen werden, zumal das Gerät so, wie es von Zeiss geliefert wird, verwandt werden kann, wenn man sich an die in der dazu gehörigen Druckschrift angegebenen Vorschriften hält und außerdem die folgenden, zur Genauigkeitssteigerung notwendigen Verbesserungen anbringt: Nachträgliche Krümmung der Photometerskala nach dem Kreisbogen mit dem Radius  $r = 300$  cm und ein zusätzliches, geneigtes Feinmanometer mit der Steigung 1:10 zur genauen Kontrolle des Acetyldrucks. Außerdem ist die Anwendung eines Na-Interferenzfilters an Stelle des mitgelieferten Farbfilters zu empfehlen.

Die in dieser Arbeit angegebenen Lichtintensitäten sind nicht mit der mitgelieferten Selen-Zelle, sondern mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher der Fa. Maurer, Neuffen, unter Anwendung eines Spannungsstabilisierungsgerätes der Fa. RSV, Miesbach, und einer Kompensationsschaltung für den Dunkelstrom und Leerausschlag gemessen worden. Doch wird das Prinzip des Analysenverfahrens durch diese Meßvorrichtung nicht betroffen.

### 3. Analysenprinzip.

Das hier entwickelte Analysenverfahren beruht auf der Anwendung einer Bezugslösung von bekannter

<sup>1)</sup> Ausführliche Literaturangaben befinden sich in den Veröffentlichungen [3—5] und in den Referaten der Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 41—43.

<sup>2)</sup> Der Apparat wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

und stets derselben Na-Konzentration. Der Na-Intensitätswert der Probelösung ( $I_p$ ) wird als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen (Direktmessungen) bestimmt; sofort anschließend wird in gleicher Weise der Na-Intensitätswert der Bezugslösung ( $I_b$ ) festgestellt. Mit dem Logarithmus des Verhältnisses dieser beiden

Na-Intensitätswerte, also mit  $\log \frac{I_p}{I_b}$ , wird in die nach demselben Verfahren gewonnene Eichkurve eingegangen.

Die Eichkurve hat als Ordinate Logarithmus der Na-Konzentration ( $\log c$ ) und als Abszisse Logarithmus des Verhältnisses der Na-Intensität der Eichlösung ( $I_e$ ) zu der Na-Intensität der Bezugslösung ( $I_b$ ), also  $\frac{I_e}{I_b}$  (Bild 1).

Die Bezugslösung wird deswegen herangezogen, weil es, wie festgestellt wurde, praktisch nicht möglich ist, beim Zeiss'schen Flammenphotometer die Arbeitsbedingungen auf längere Zeitdauer hin so gleichbleibend einzuhalten,

wie es für genauere Messungen nötig ist. Man wird daher mit einfachen Direktmessungen der Na-Intensitäten, auch wenn keine anderen störenden Begleitelemente vorliegen, keine sehr genauen Analysenwerte erzielen können, es sei denn, man gabelt die Lösung unbekannter Konzentration jedesmal zwischen zwei nahe benachbarten Eichlösungen ein, wie es A. ZWETSCH [7] vorgeschlagen hat.

Das aber würde einen beträchtlich größeren Arbeitsaufwand erfordern als die Anwendung einer Bezugslösung.

In der Tabelle 1 sind als typisches, den Versuchen entnommenes Beispiel die Meßwerte der Na-Intensitäten zweier verschieden zusammengesetzter Lösungen (Mittelwerte einer Meßreihe aus je 10 Einzelablesungen) angeführt sowie die Verhältniszahlen ihrer Intensitätswerte und außerdem die aus den Verhältniszahlen errechnete Reproduzierbarkeit.

Die Messung der einzelnen Wertepaare erfolgte im Abstand von etwa 5 bis 20 Minuten, um die zeitlichen Veränderungen der Arbeitsbedingungen mit einzubeziehen. (In der Zwischenzeit wurden mit der Apparatur andere Lösungen zerstäubt.) Während der gesamten Arbeitsdauer von etwa 2 Std. veränderte sich der Acetylendruck um rund 3 mm H<sub>2</sub>O und der Luftdruck um rund 0,01 atü. Ferner wurde die Blendenöffnung vor dem Interferenzfilter einmal verstellt.

Die Vorteile der Relativmessung unter Anwendung einer Na-Bezugslösung sind leicht einzusehen. Zwar verdoppelt sich die Anzahl der notwendigen Meßreihen, und der mittlere Fehler des Intensitäts-Verhältnisses von Probe- und Bezugslösung ist rein rech-

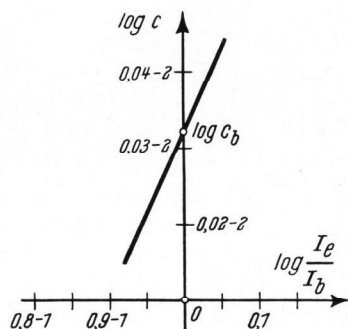


Bild 1. Eichkurve für Natrium im Bereich von 0,01 bis 0,04% Na. (Bezugslösung 0,021% Na)

$c_b$  = Konzentration der Bezugslösung  
 $I_e$  = Intensität der Eichlösung  
 $I_p$  = Intensität der Probelösung  
 $I_b$  = Intensität der Bezugslösung

Tabelle 1.

Reproduzierbarkeit des Verhältniswertes:  
 $\Pi_1$  = Na-Intensität von Lösung 1;  $\Pi_2$  = Na-Intensität von Lösung 2. Mittelwerte aus je 10 Einzelablesungen.

Uhrzeit	$\Pi_1$	$\Pi_2$	$\frac{\Pi_1}{\Pi_2}$
16,15	517,0	387,2	1,336
16,22	524,5	390,0	1,343
16,36	522,6	387,6	1,348
16,47	517,0	386,4	1,338
16,52	517,8	386,6	1,340
Blende verstellt			
17,01	470,2	350,0	1,344
17,20	461,7	344,5	1,340
17,26	466,7	346,4	1,347
17,38	462,3	344,1	1,343
17,44	463,2	345,9	1,337
17,55	462,2	343,1	1,347

Mittel:  $1,342 \pm 0,00136$

mittl. relativer Fehler der Einzelmessung

0,00316, d. h.  $\pm 0,31\%$  vom Wert

nerisch um  $\sqrt{2}$  größer als der mittlere Fehler der einzelnen Meßreihe. Doch ist die Reproduzierbarkeit der Verhältniswerte ( $\pm 0,3$  bis  $0,4\%$ ) bei dem neuen Verfahren erheblich besser als die der einfachen Meßreihen, bei denen unter den vorhandenen Arbeitsbedingungen die Reproduzierbarkeit zwischen  $\pm 1$  und  $3\%$  liegt. Im Gegensatz zu dem „Direktverfahren“ wird man nun von den zeitlichen Veränderungen (Selenzellenermüdung, Druckschwankungen, Veränderungen im Zerstäuber) weitgehend und vor allem von der Blendenstellung<sup>3)</sup> völlig unabhängig. Es muß also nicht wie bei der „Direktmessung“ mit großem Apparatenaufwand und peinlicher Sorgfalt auf die Konstanzhaltung der Arbeitsbedingungen geachtet werden. Es gelang auch mit der verbesserten Apparatur nicht, eine ebenso gute Reproduzierbarkeit der einzelnen Meßreihen zu erreichen wie bei Anwendung der Verhältniswerte. Überdies bietet das ständige Einschalten der Bezugslösung eine stete Kontrolle der Arbeitsbedingungen (wichtig z. B. bei verunreinigter Düse).

Die Konzentration der Bezugslösung liegt zweckmäßig etwa in der Mitte des Konzentrationsintervalles der Eich- bzw. Probelösungen. Für eine sehr genaue Na-Bestimmung kommt nur der Bereich von 0,01 bis 0,07% Na in Frage, weil hier der mittlere Fehler der Einzelmessung am kleinsten ist und die Eichkurve bei doppellogarithmischer Auftragung hinreichend linear verläuft. Trotz dieser Einschränkung gelingt es nicht, die Steilheit der Eichkurve von Arbeitstag zu Arbeitstag mit der notwendigen Genauigkeit zu reproduzieren, wofür noch keine Erklärung gegeben werden kann. Es ist daher notwendig, an jedem neuen Arbeitstag die Steilheit der Kurve zunächst festzulegen. Übrigens zeigen auch die nach dem „Direktverfahren“ gewonnenen Eichkurven eine entsprechende Steilheitsschwankung.

<sup>3)</sup> Bei dem „Direktverfahren“ muß die Blendenstellung mit Hilfe einer Standardlösung auf einen für die jeweilige Eichkurve festgelegten Ausgangs-Intensitätswert einreguliert und dann wegen der zeitlichen Veränderungen der Arbeitsbedingungen während der Messungen immer wieder nachgestellt werden. Aus diesem zwangsläufigen Zwischenschalten einer Standardlösung ergab sich die Anregung zu dem beschriebenen Relativverfahren, bei dem sich u. a. auch die etwas langwierige Ermittlung des Ausgangswertes erübrigt.

Die Änderung in der Steilheit der Eichkurve äußert sich in einer Drehung um den Punkt, der dem Logarithmus der Konzentration der Bezugslösung entspricht. Dieser liegt wegen  $\log \frac{I_b}{I} = 0$  zwangsläufig im 0-Punkt der Abszisse (Bild 1). Um die Steilheit festzulegen, muß also nur noch ein einziger Eichpunkt der Kurve, die im angegebenen Konzentrationsbereich eine Gerade ist, bestimmt werden.

Bei Probelösungen, deren Na-Konzentrationen nur wenig ( $\pm 0,01\%$  Na) von der der Bezugslösung abweichen, kann man auf die erneute Bestimmung der Steilheit verzichten, da der durch die Abweichung der Eichkurve hervorgerufene Fehler zu vernachlässigen ist, dies gilt z. B. bei Serienanalysen von ähnlich zusammengesetzten Substanzen. Desgleichen erübrigt sich eine Steilheitsbestimmung, wenn die Analysengenauigkeit nur  $\pm 1,5\%$  des jeweiligen Gehaltswertes betragen soll.

#### 4. Arbeitsvorschrift.

Der im Folgenden beschriebene Arbeitsgang für die Na-Bestimmung einer Tafelglasprobe läßt sich bei entsprechenden Änderungen (Aufschluß, Einwaage) auch auf andersartige Stoffe übertragen, wenn die zur Zerstäubung gelangende Probelösung nicht mehr Kalium als K:Na = 2:1 enthält. Für höhere K-Gehalte ist eine Na-Bestimmung neben K nach dieser einfachen Methode mit einer Genauigkeit unter  $\pm 1\%$  des jeweiligen Gehalts nicht mehr möglich [8, 6].

Stärker als K stört Ca [8]. Wie in der Arbeit [6] erläutert, lassen sich reproduzierbare Ca-Korrekturwerte, die eine hinreichende Analysengenauigkeit garantieren würden, nur umständlich ermitteln. Bei den meisten flammenphotometrischen Verfahren wird der durch die Anwesenheit von Ca hervorgerufene Fehler durch entsprechende Ca-Zusätze bei den Eichlösungen umgangen. Dadurch legt man sich jedoch auf Analysesubstanzen von sehr ähnlicher Zusammensetzung fest, deren Ca-Gehalte man angenähert kennt. Es wird deswegen hier der universellere, wenn auch für Serienanalysen umständlichere Weg gewählt und das Ca vorher aus der Analysenlösung abgetrennt.

Der Aufschluß der Glasprobe wird mit  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$  vorgenommen. Da sämtliche Perchlorate löslich sind, besteht nicht die Gefahr wie beim  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ -Verfahren, daß Na durch etwa vorhandenes  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$  zurückgehalten wird.

##### 4.1. Herstellung der Probelösungen.

Etwa 200 mg in einer Korundreibschale feinst zeriessene Tafelglasprobe werden in einer Platinschale mit 3 ccm  $\text{HClO}_4$  (65%ig) und 8 ccm HF versetzt, auf einem Sandbad erhitzt und die überschüssigen Säuren abgeraucht. Man regelt die Sandbadtemperatur dabei so, daß der Aufschluß nach etwa 30 Minuten vollendet ist. Ist die Substanz fein genug gepulvert und am Boden der Platinschale gut verteilt und ist ferner die Sandbadtemperatur nicht zu hoch, so ist ein Verspritzen der Analysesubstanz während des Abdampfens ausgeschlossen und der Aufschluß nach Vertreiben der Säuren hinreichend vollständig.

Der Rückstand wird mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  in der Platinschale aufgenommen und zur Ca-Abtrennung bei Siedehitze mit 4 ccm  $\text{HCl}$ , 1:10 verdünnt, und mit 2,5 ccm einer 4%igen Oxalsäure versetzt. Unter Umrühren gibt

man dann 4 ccm  $\text{NH}_3$ , 1:10 verdünnt, hinzu. Nach 30 Minuten Abkühlen filtriert man den  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Niederschlag durch ein Blaubandfilter in eine Porzellankasserolle. Der Niederschlag wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gründlich ausgewaschen<sup>4)</sup>.

Der Inhalt der Porzellankasserolle wird auf dem Sandbad bei gelinder Temperatur eingedampft und durch allmähliche Steigerung der Temperatur die Hauptmenge der Ammonsalze vertrieben. Durch Bestrahlen mit einer Ultrarot-Heizlampe während des Eindampfens wird das Verspritzen von Substanzanteilen vermieden und die Dauer des Eindampfens erheblich herabgesetzt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, unter sehr gründlichem Aufrühren bis zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen (auf einer Stein- oder Metallplatte) durch ein Weißbandfilter (wegen der Hydrolyseprodukte der Al- und Fe-Salze) in einen 100-ccm-Meßkolben filtriert ( $T = 20^\circ$ ). Es kann sofort zur Messung übergegangen werden, vorausgesetzt, daß das Photometer bereits „eingebraunt“ ist.

Wenn man auf den Aufschluß eingearbeitet ist, so ist der Zeitbedarf für die Vorbereitung der Probelösung 2–2½ Stunden. Man kann also bei einiger Übung nach etwa 3 Stunden das Analyseergebnis erhalten, falls sämtliche Lösungen (s. u.) bereits vorbereitet sind. Bei Serienanalysen verringert sich der Zeitaufwand für die Einzelanalyse entsprechend.

##### 4.2. Flammenphotometrische Messung.

Die Eichkurve wird mit reinen Na-Lösungen hergestellt. Die Wahl des Anions richtet sich nach der Art des Aufschlusses. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist mit  $\text{NaClO}_4$ -Eichlösungen gearbeitet worden, die durch Abrauchen der entsprechenden Einwaage von  $\text{NaCl}$  mit  $\text{HClO}_4$  gewonnen werden.

Bei der Tafelglasanalyse genügen wegen des geradlinigen Verlaufs der Eichkurve zwei Eichlösungen, z. B. 0,016% Na und 0,026% Na. Die Bezugslösung hat dann zweckmäßig etwa 0,020% Na.

Von den einzelnen Eichlösungen stellt man sich mindestens 1000 ccm her. Um sicher zu gehen, daß die Konzentrationen der Lösungen stimmen (Fehlerquellen: Einwaage, Verspritzen beim Abrauchen) muß man für die Lösungen Einzeleinwaagen vornehmen.

Die Bezugslösung wird zweckmäßig durch Verdünnen einer aufstehenden höher konzentrierten  $\text{NaClO}_4$ -Lösung hergestellt.

Nach etwa 20–30 Minuten „Einbrennen“ der Apparatur mit einer beliebigen Na-Lösung (Ermüdungserscheinungen, Einregulierung der Ventile usw. vergl. Zeiss-Druckschrift) zerstäubt man etwas Bezugslösung und reguliert mit der Irisblende den Skalenausschlag in dem Bereich von 300–400 mm (günstigster Meßbereich). Bei Verwendung einer Kompensationsschaltung stellt man unter Zerstäubung von aqua dest. den Nullpunkt ein, um den Dunkelstrom des Sekundärelektronen-Vervielfachers, die Eigenintensität der Flamme und den „Wasserausschlag“ auszuschalten. Wird aber mit der Selen-Zelle (normale Apparatur) gemessen, so ermittelt man den „Leerausschlag“, der dann von sämtlichen Meßwerten abzuziehen ist.

<sup>4)</sup> Soll der  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Niederschlag zur Ca-Bestimmung (Titrieren mit  $\text{KMnO}_4$  mit Mikrobürette) verwandt werden, so muß mit einer 0,1%igen Ammonoxalatlösung ausgewaschen werden.

Vor dem Meßbeginn stellt man sich in Petrischalen (Durchmesser etwa 8 cm) folgende Lösungen bereit: a) Bezugslösung, b) eine Eich-Lösung zur Steilheitsbestimmung und c) die Probelösungen. Nun wird die Bezugslösung zerstäubt und nach etwa 30 Sekunden Wartezeit eine Meßreihe aus 10 Einzelablesungen aufgenommen. Anschließend wird sofort nach Abtrocknen des Saugstutzens mit nichtfaserndem Zellstoff (Tempo-Taschentuch) die Probe- bzw. Eichlösung zerstäubt und nach einer abermaligen Wartezeit von 30 Sekunden die Meßreihe aufgenommen. Die Mittelwerte beider Meßreihen bilden bei der Auswertung ein Wertepaar (Ib und Ip bzw. Ib und Ie). Auf diese Weise werden in rascher Folge sämtliche Lösungen mindestens je dreimal durchgemessen. Zur Aufnahme eines Wertepaares benötigt man etwa 2 Minuten. Ein Nachregulieren des Druckes ist i. a. nicht notwendig, da Druckschwankungen von  $\pm 3$  mm H<sub>2</sub>O für Acetylen und  $\pm 0,01$  atü für Luft das Verhältnis der Wertepaare nicht merklich beeinflussen. Es ist nicht notwendig, zwischen den Messungen destilliertes Wasser zu zerstäuben, da nach Auswechseln der Lösungen nach etwa 30 Sekunden (Vorzerstäuben) der in die Flamme gelangende Lösungnebel frei von der vorher zerstäubten Substanz ist.

Für die Auswertung wird von den einzelnen Wertepaaren  $\log I_p - \log I_b$  bzw.  $\log I_e - \log I_b$  berechnet. Mit dem Mittelwert der drei oder mehr aus der Eichlösung gewonnenen Wertepaare legt man den zugehörigen Eichpunkt, also die Steilheit der Eichkurve, fest. Mit dem Mittelwert der aus den Probelösungen gewonnenen Wertepaare geht man in die Eichkurve ein und erhält damit die gesuchte Na-Konzentration.

### 5. Reproduzierbarkeit und Genauigkeit.

Zur Bestimmung der Genauigkeit des beschriebenen Analysenverfahrens wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der Verhältniswerte errechnet, die bei  $\pm 0,3-0,4\%$  vom jeweiligen Wert (s. Tabelle 1) liegt. Sodann wurde die Reproduzierbarkeit der flammenphotometrischen Analysenergebnisse ermittelt und schließlich die auf chemischem Wege gewonnenen Na<sub>2</sub>O-Gehalte mehrerer Tafelglasproben mit den flammenphotometrisch erhaltenen Werten verglichen.

Beispiel: Von einer Glasprobe, welche die Deutsche Tafelglas Aktiengesellschaft, Werk Witten (Ruhr), mit Angabe des Na<sub>2</sub>O-Gehaltes (15,32% und 15,37%, Mittelwert 15,34<sub>5</sub>% Na<sub>2</sub>O) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte, wurden vier Aufschlüsse ausgeführt. Mit den vier anfallenden Lösungen wurden (nach der chemischen Ca-Abtrennung) je zweimal, d. h. an zwei verschiedenen Arbeitstagen, die Na<sub>2</sub>O-Gehalte

aus je drei Meßreihen-Verhältnissen flammenphotometrisch bestimmt (Tabelle 2). Anschließend werden die aus der Streuung errechneten Fehler angegeben und diskutiert.

Tabelle 2.  
Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse:

Einwaage g	Na <sub>2</sub> O-Gehalt (Gew.-%) flammenphotometrisch
0,1818	15,41 15,35
0,1631	15,42 15,40
0,1946	15,54 15,47
0,1108	15,34 15,42
Mittel: 15,4187 $\pm$ 0,022% Na <sub>2</sub> O	

Mittlerer Fehler des Einzelergebnisses

$$F_m = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{(n-1)}} = \pm 0,064$$

$$= \pm 0,064\% \text{ Na}_2\text{O}$$

Mittlerer relativer Fehler des Einzelergebnisses in

$$\text{Prozenten} = \pm \frac{100}{M} \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{(n-1)}}$$

$$= \pm 0,42\% \text{ vom jeweiligen Gehaltswert.}$$

Größte Abweichung vom Mittelwert + 0,12%  
Na<sub>2</sub>O = + 0,778% vom Gehaltswert und

− 0,08% Na<sub>2</sub>O = − 0,52% vom Gehaltswert

Abweichung vom chemischen Mittelwert (15,34<sub>5</sub>%  
Na<sub>2</sub>O) = − 0,07% Na<sub>2</sub>O = − 0,45% vom Gehaltswert.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen dürfte die Analysengenauigkeit um  $\pm 0,5\%$  vom jeweiligen Gehaltswert liegen. Die „absolute“ Genauigkeit ist sowohl bei dem chemischen als auch bei dem flammenphotometrischen Verfahren schwer festzustellen, da die Werte beider Methoden nicht als „absolut“ gelten können.

### Ergebnis.

Die entwickelte Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Na im Tafelglas mittels eines von den Verfassern verbesserten Flammenphotometers der Fa. C. Zeiss, Jena, beruht auf der Anwendung einer Bezugslösung von bekanntem Na-Gehalt (Relativverfahren). Das vorhandene Ca wird nach dem Aufschluß der Probe auf chemischem Wege abgetrennt. Die Genauigkeit des Verfahrens, das bei entsprechender Berücksichtigung der K-Gehalte auch auf andere Substanzen übertragbar ist, liegt bei  $\pm 0,5\%$  des jeweiligen Na<sub>2</sub>O-Gehaltswertes. (22533)

### Schrifttum.

- [1] HEGEMANN, F.: Die quantitative spektrochemische Gesamtanalyse des Glases. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 168–171.
- [2] HEGEMANN, F. und ZOELLNER, H.: Über die quantitative spektrochemische Gesamtanalyse von Silikaten. Glas-Email-Keramo-Technik 3 (1952) S. 283–292, 316–321, 367–372, 415–418.
- [3] ZOELLNER, H.: Flammenphotometer zur Alkalibestimmung. Glas-Email-Keramo-Technik 2 (1951) S. 290–294. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 335.]
- [4] ZOELLNER, H.: Welche Faktoren beeinflussen die Genauigkeit der flammenphotometrischen Alkalibestimmung? Glas-Email-Keramo-Technik 2 (1951) S. 378 bis 381.
- [5] LEHMANN, H. und PRALOW, W.: Über die Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in den Rohstoffen und Fertigfabrikaten der Silikatindustrie mit dem Flammenphotometer. Tonind.-Ztg. 76 (1952) S. 33–37. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 79.]
- [6] HEGEMANN, F., CAIMANN, V. und ZOELLNER, H.: Methodische Untersuchungen zur genauen Alkalibestimmung mit dem Zeiss'schen Flammenphotometer (noch unveröffentlicht).
- [7] ZWETSCH, A.: Bemerkungen zum Gebrauch des Flammenphotometers. Sprechsaal 85 (1952), S. 91–93. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 42.]
- [8] RIEHM, H.: Bestimmung von Natrium, Kalium und Kalzium im Flammenphotometer nach RIEHM/LANGE. Z. anal. Chem. 128 (1948) S. 249–264.