

seiner Absorption. Diese Strecke soll also hinreichend klein sein. Ferner soll das relative Temperaturgefälle $\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$ klein sein. Wenn beide Bedingungen erfüllt sind, so werden nur Volumenelemente des Glases durch Emission und Absorption von Strahlung in Wechselwirkung treten, zwischen denen die Temperaturunterschiede klein genug sind, daß man den Temperaturverlauf in diesen kleinen Gebieten allein durch den

ersten Differenzialquotienten $\frac{dT}{dz}$ beschreiben kann und keine höheren Ableitungen benötigt. Das Bedeutungsloswerden der höheren Ableitungen bringt das Zurücktreten der höheren Integrale mit sich.

Diese Möglichkeit, das Resultat in eine einfache Formulierung zu bringen, läßt seine Gültigkeit auch bei etwas anderen Temperaturen und etwas anderen Sprungwellenlängen erwarten, wofür die Rechnungen nicht durchgeführt sind.

Schrifttum.

- [1] CZERNY, M. und GENZEL, L.: Energiefluß und Temperaturverteilung im Glasbad von Schmelzwanne als Folge von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 387–392.
- [2] GEFFCKEN, W.: Zur Fortleitung der Wärme im Glas bei hohen Temperaturen, I. Teil. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 392–396.
- [3] KELLET, B. S.: The steady flow of heat through hot glass. J. opt. Soc. Amer. **42** (1952) S. 339–343. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 120.]
- [4] GENZEL, L.: Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. Z. Phys. **135** (1953) S. 177–195. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 354.]
- [5] NEUROTH, N.: Der Einfluß der Temperatur auf die spektrale Absorption von Gläsern im Ultraroten. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 242–249 (Teil I); **26** (1953) S. 66–69 (Teil II).
- [6] GENZEL, L.: Zur Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit der Gläser. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 69–71.
- [7] CZERNY, M.: Zur Integration des Planckschen Strahlungsgesetzes. Z. Phys. **139** (1954) S. 302–308. (25077)

DK 545.828:546.621:546.72:546.821:552.517.4:666.122.2

Spektrographische Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan in Quarzsanden mit dem Kohlelichtbogen.

Von FRIEDRICH HEGEMANN und CHRISTA V. SYBEL, München.

Mitteilung aus der Forschungsstelle für Geochemie im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule München.

(Eingegangen am 14. März 1955.)

Für die quantitative spektrographische Bestimmung von Fe, Al und Ti in Quarzsanden wird ein einfaches und genaues Analysenverfahren mit dem Gleichstrom-Dauerbogen und graphitischer Lochkohle entwickelt. Abbranddaten — Verhalten der Analyselemente während des Abbrandes — Intensitäts-Zeitkurven — Bezugsэлеmente — Auswertung, Eichkurven — Reproduzierbarkeit — Nachweisempfindlichkeit.

Einführung und Aufgabestellung.

Mit fortschreitender Entwicklung der quantitativen spektrochemischen Mineralanalyse [1–3] ist wiederholt versucht worden, die Gehalte der in Quarzsanden spurenhafte vorkommenden Elemente spektralanalytisch zu ermitteln [4]. Einige neuere spektrographische Arbeiten [5–7] zeigen, daß die langwierige chemische Analyse von Quarzsanden durch schnelle spektrographische Methoden unter Erzielung befriedigender Genauigkeiten ersetzt werden kann.

In einer amerikanischen Veröffentlichung [5] wird zur Analyse von Glasschmelzsanden ein spektrographisches Verfahren beschrieben, das auf der bekannten Glimmschichtmethode [8] beruht. Es erfordert für genaue Bestimmungen eine sehr präzise Justierung der Kohleelektroden während des gesamten Abbrandes. Bezugsэлеment für die Al- und Fe-Bestimmung ist Co, während die Alkalien K und Na auf Ag bezogen werden. Die Autoren geben auffallend hohe Reproduzierbarkeiten an, z. B. für $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 1,032\%$ und für $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 1,088\%$ (mit Photoplatten!). Aus apparativen Gründen konnte diese Methode in der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt werden.

F. ROST und H. HAUSNER benutzen für die spektrographische Bestimmung von Fe_2O_3 in Glasschmelzsanden den von ihnen eingeführten „Doppelelektroden-Wechselstrombogen“ [6, 7] ohne Fremdzündung. Die Fremdzündung wird dagegen zur Erzielung gleichmäßigerer Abbrandverhältnisse in der Arbeit [9] für die Bestimmung der Spurenelemente in Silikaten unter Benutzung des Pfeilsticker-Wechselstrom-Dauerbogens

angewandt. Die Spektrogramme werden dort, soweit es sich um Elemente mit Gehalten unter 1% handelt, mit dem schnellen visuellen Verfahren nach ADDINK ausgewertet.

Die vorliegende Arbeit geht von einer spektrographischen Methode aus, die in dieser Forschungsstelle auf der Grundlage systematischer Untersuchungen über Fehlerquellen der quantitativen spektrochemischen Mineralanalyse im Gleichstrom-Kohledauerbogen [10, 11] entwickelt und für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen in verschiedenen Mineralarten [9, 11–15] weiter ausgearbeitet worden ist. Nach dieser Methode konnte der Fe-Gehalt in Kaolin bei Konzentrationen um 0,1% mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 2,5\%$ des Intensitätsverhältnisses Fe/Ni bestimmt werden [15]. Ähnlich hohe Werte ergaben sich für die Ni-Bestimmung in Pyrit und Kupferkies [14]. Mit der Aufgabe, dieses spektrographische Verfahren auf die Analyse von Quarzsanden zu übertragen, wird die Forderung nach einer einfachen Analystechnik ohne besonderen apparativen Aufwand verbunden. Das zu entwickelnde Verfahren soll für schnell ausführbare Serienanalysen von Quarzsanden geeignet sein und außerdem eine hohe Genauigkeit bei den Elementen Al, Fe und Ti erreichen.

Vorbereitung der Probelektrode, Abbranddaten.

Zur Aufnahme der Probesubstanz dient die in Bild 1 dargestellte Lochkohle. Sie wird aus dem Spektralkohle-Stab der Ringsdorff-Werke, Mehlem, „RW-Spektral I“ (5 mm \varnothing) mit Hilfe eines kombinierten Fräserbohrers hergestellt [1, S. 236]. Als Gegenlektrode

trode ist die Ringsdorff-Spektralkohle RW II der Graphitkohle RW I vorzuziehen, da letztere ein unruhiges „Hin- und Herwandern“ des Bogenbrennflecks verursacht.

Zur Erzielung günstiger Abbrand- und Anregungsverhältnisse wird der Analysenprobe Ringsdorff-Spektralkohle-Pulver „RW-B“ zugegeben, dem die Bezugselemente Ni und Sn (s. u.) als Oxyde (je 0,5%) beige-mischt sind. Die fein gepulverte Quarzsandprobe wird mit der vorbereiteten Spektralkohle-Pulvermischung im Verhältnis 1:2 in der Achatschale 10 min verrieben und fest in die Lochkohle gestopft. Um Substanzverluste bei der Zündung durch Verspritzen zu vermeiden, muß die gestopfte Probekohle nach einem Vorschlag von E. PREUSS noch mit einer dünnen Schicht (etwa 0,5 mm) von reinem Kohlepulver abgedeckt werden.

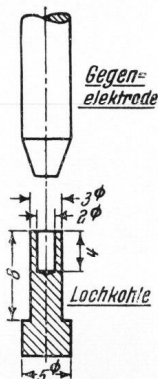


Bild 1. Kohle-elektroden. (Maße in mm).

Der Abbrand der Probekohle erfolgt im Gleichstrom-Dauerbogen. Vor der eigentlichen Zündung des Bogens (Kurzschlußstromstärke 8 A) werden die Elektroden nur 0,1–0,3 mm auseinandergezogen, bis die Oberfläche der Probekohle zum Glühen kommt. Erst dann wird der Elektrodenabstand von 4 mm eingestellt, der während des ganzen Abbrandes durch Nachdrehen der Elektrodenhalter konstant zu halten ist. Zur Belichtung wird der gesamte Abbrand von der Zündung bis zur restlosen Verdampfung der Substanz (etwa 100 s) herangezogen. Die Abbrand- und Aufnahmedaten sind:

- | | |
|--------------------------|---|
| Spektralapparat: | Q 24, Fa. Zeiss |
| Optische Anordnung: | Zwischenabbildung bei gleichmäßiger Spaltausleuchtung |
| Lichtfilter: | Sechsstufenfilter, Fuess |
| Zwischenblende: | 0,8 mm |
| Spektrographenspalt: | 15 μ |
| Schaltung der Lochkohle: | anodisch |
| Elektrodenabstand: | 4 mm |
| Zündstromstärke: | 8 A |
| Brennstromstärke: | etwa 6,5 A |
| Belichtungszeit: | Voller Abbrand ab Zündung (etwa 100 s) |
| Plattenmaterial: | Perutz, spektral-blau, 9 \times 24 |
| Entwicklung: | 4 min bei 18° C mit Hauff Metol-Hydrochinon, 1:4. |

Zeitlicher Verlauf des Abbrandes.

Die Verdampfung und Anregung der Analyselemente im Verlauf des Abbrandes lassen sich an Hand von „Fahrspetrogrammen“ verfolgen. Bei der Aufnahme dieser Fahrspetrogramme wird die Photoplatte in bestimmten Zeitabschnitten (hier nach je 10 s) weitertransportiert und die Belichtung währenddessen durch einen Zentralverschluß im Strahlengang unterbrochen. Diese Arbeitsweise hat gegenüber dem kontinuierlichen Transport der Photoplatte den Vorteil, daß man Stufenfilter benutzen und somit in jedem Einzelspektrum die Analyselinien in einem günstigen Schwärzungsbereich photometrieren kann.

Die Meßergebnisse sind aus den Intensitäts-Zeitkurven des Bildes 2 ersichtlich. Mit Ausnahme des schwerflüchtigen Ti liegt das Intensitätsmaximum am Anfang des Abbrandes, was auf eine starke Substanzförderung unmittelbar nach der Zündung schließen läßt. Zwischen 30 und 40 s tritt ein Minimum auf, das je nach dem Siedepunkt der betreffenden Elemente mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Bei den niedriger siedenden Elementen Al und Sn tritt das Minimum am deutlichsten hervor. Die unterschiedliche Form der Intensitäts-Zeitkurven, die vom Grad der Flüchtigkeit der betreffenden Elemente und Verbindungen sowie von der Art und den Bohrausmaßen der Lochkohlen u. a. abhängt, ist in der Veröffentlichung [11] ausführlicher beschrieben und begründet worden.

Der übereinstimmende Verlauf der Intensitäts-Zeitkurven von Al und Sn deutet darauf hin, daß sich Sn als Bezugselement für die Al-Bestimmung eignet, was durch befriedigende Reproduzierbarkeitsmessungen bestätigt wurde. Ebenso bilden die Elemente Fe und Ni

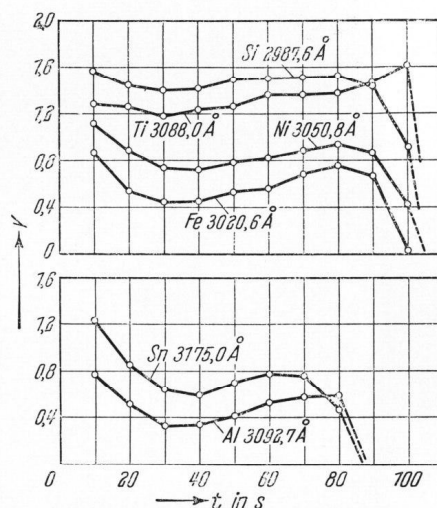


Bild 2. Intensitäts-Zeitkurven.

ein günstiges Analysenpaar [11]. Ti kann auf das Grundelement Si oder auf das zugemischte Ni bezogen werden. In beiden Fällen erhält man gute Reproduzierbarkeiten, so daß davon abgesehen wurde, für Ti ein Bezugselement zu wählen, das eine ähnliche Intensitäts-Zeitkurve wie Ti aufweist, etwa Zr.

Der Anstieg der Ti-Kurve am Ende des Abbrandes ist auf den hohen Siedepunkt dieses Elementes, vielleicht auch seines Carbides [10] und auf die hohe Anregungsspannung der gemessenen Ti-Funkenlinie 3088,0 Å zurückzuführen. Die Stoffkonzentration an dem Grundelement Si und den meisten übrigen Analyselementen ist im Bogen zu diesem Zeitpunkt bereits stark abgefallen, was zu einem Anstieg der Bogenbrennspannung [11] und der Bogentemperatur [16] und damit zu einer Intensitätssteigerung hoch anregbarer Linien führt.

Auswertung.

Die Eichung des Analysenverfahrens erfolgte mit künstlich hergestellten Testmischungen. Als Grundsubstanz wurde reines, sehr fein pulverisiertes Quarzglas verwandt, das nur Spuren an Fe₂O₃ (0,001%) und Al₂O₃ (0,0038%) enthielt. Mehrere untersuchte klare Bergkristalle verschiedener alpiner Fundorte waren

wegen zu hoher Al_2O_3 -Gehalte zur Herstellung von Testmischungen ungeeignet. Die Analyselemente wurden in Form ihrer Oxide zugefügt und mit der Grundsubstanz 30 min in der Achatschale gemischt. Die Testmischungen umfaßten dabei den Konzentrationsbereich zwischen 1 und 0,003% in folgender Abstufung: 1%, 0,3%, 0,1%, 0,03%, 0,01% usw. Von jeder Testmischung wurden drei Proben nach den festgelegten Abbrandbedingungen aufgenommen.

Die Umrechnung der mit dem Schnellphotometer von Zeiss gemessenen Schwärzungswerte in die logarithmischen Intensitätsverhältniswerte (ΔY) erfolgte mit dem Rechenggerät von H. KAISER [17]. Die einzelnen Stufen des lichtelektrisch geeichten Sechstufenfilters [18] lieferten die Intensitätsmarken zur Aufstellung der Schwärzungskurve für jede beliebige Wellenlänge. Bei niederen Gehalten wurde die Untergrundschwärzung berücksichtigt. Die Eichkurven wurden sowohl für das

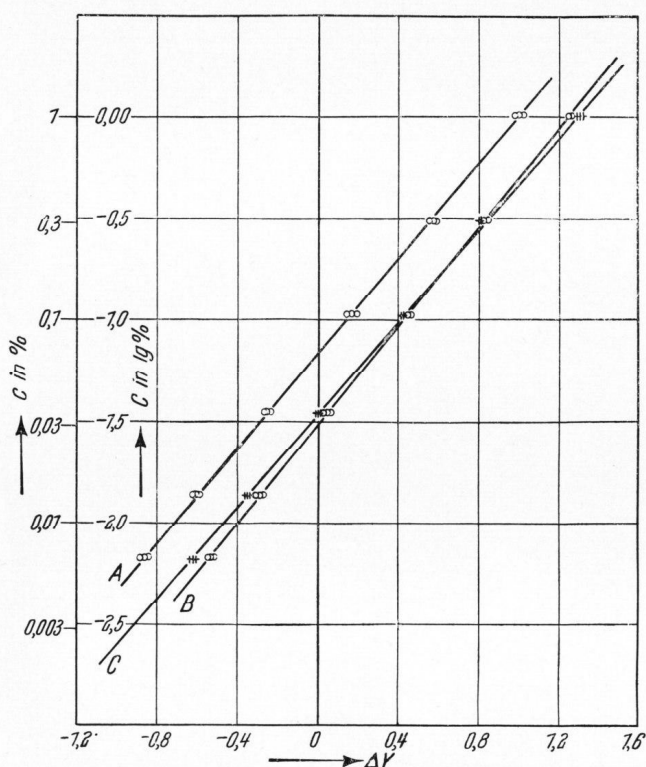


Bild 3. Eichkurven für Al_2O_3 in Quarzsand.

A = Al 3082,2 Å (FS 1): Sn 3175,0 Å (FS 4); $SiO_2:C = 1:2$.
 B = Al 3092,7 Å (FS 1): Sn 3175,0 Å (FS 4); $SiO_2:C = 1:2$.
 C = Al 3092,7 Å (FS 1): Sn 3175,0 Å (FS 4); $SiO_2:C = 1:2$.
 (FS = Filterstufe)

oben angegebene Mischungsverhältnis $SiO_2:C = 1:2$ als auch für das größere Verdünnungsverhältnis 1:4 aufgestellt. Im letzteren Fall war dem C-Pulver nur je 0,25% SnO_2 und NiO statt je 0,5% dieser Oxide zuge-mischt.

Wie aus den Bildern 3–5 zu ersehen, verlaufen die Eichkurven mit größerer Kohlepulvermischung besonders für Fe_2O_3 und TiO_2 flacher, wodurch sich eine bessere Reproduzierbarkeit für die Gehaltsbestimmung ergibt (s. Tab. 1). Andererseits wird durch die starke Verdünnung der Probesubstanz die Nachweisgrenze herabgesetzt und die Bestimmung des Intensitätsverhältniswertes bei niederen Gehalten mit einem größeren Fehler behaftet, so daß dann trotz des günstigeren Verlaufs der Eichkurve ein größerer relativer Fehler

für die Gehaltsbestimmung resultiert (Tab. 1). Dem-nach ist nur für die Bestimmung von Gehalten über 0,1% ein Mischungsverhältnis von $SiO_2:C = 1:4$ vor-zuziehen. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 sinkt,

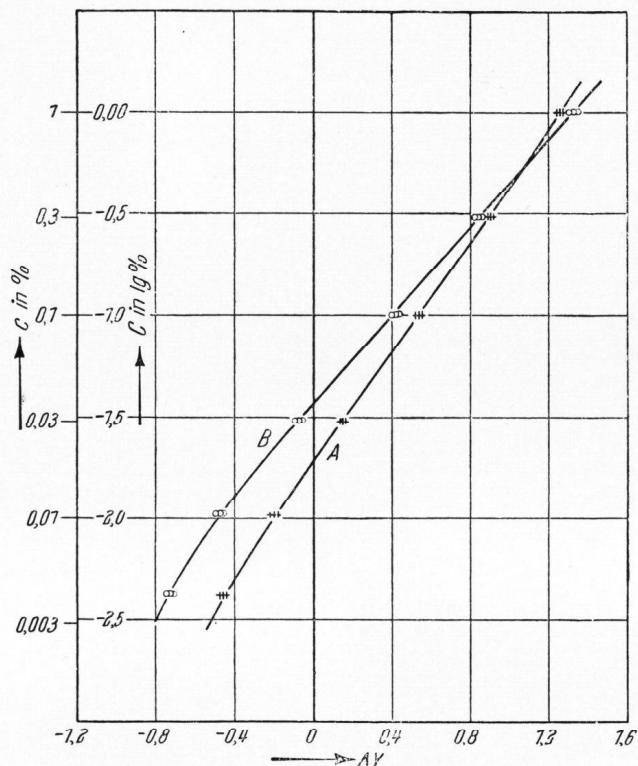


Bild 4. Eichkurven für Fe_2O_3 in Quarzsand.

$Fe\ 3020,6\ \text{Å}\ (FS\ 1): Ni\ 3050,8\ \text{Å}\ (FS\ 5)$
 A = $SiO_2:C = 1:2$.
 B = $SiO_2:C = 1:4$.
 (FS = Filterstufe)

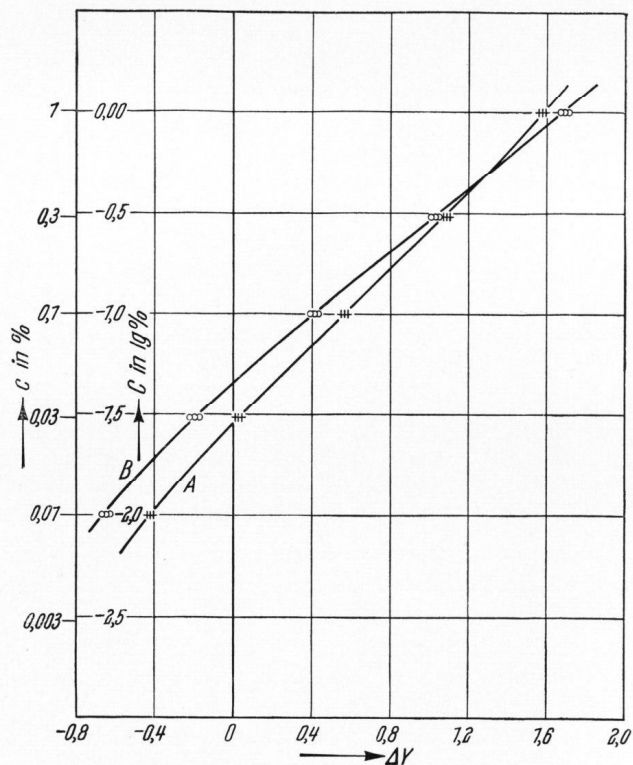


Bild 5. Eichkurven für TiO_2 in Quarzsand.

$Ti\ 3088,0\ \text{Å}\ (FS\ 1): Ni\ 3050,8\ \text{Å}\ (FS\ 5)$
 A = $SiO_2:C = 1:2$.
 B = $SiO_2:C = 1:4$.
 (FS = Filterstufe)

wie Versuche mit den angeführten Abbranddaten und den erwähnten Lochkohlen ergaben, die Genauigkeit. Für Mischungsverhältnisse kleiner als 1 wird die Genauigkeit, vermutlich wegen lokaler Schmelzbildung [4, S. 69] noch geringer.

Die übrigen meist nur in geringen Spuren vorkommenden Elemente, wie Ca, Mg, Mn, Cu, Cr, Zr u. a., lassen sich mit dem schnellen visuellen Auswertverfahren nach N. W. H. ADDINK [19] erfassen. Eine erweiterte Anwendung der ADDINKSchen s. p. d.-Skala ist in der Arbeit [20] beschrieben. Auf die Bestimmung von Cr₂O₃ wird trotz ihrer Bedeutung für die Glashütten zunächst abgesehen, da wegen der ungleichmäßigen Verteilung dieses Elementes in Glasschmelzsanden eine kleine Durchschnittsprobe schwierig zu erhalten ist.

Reproduzierbarkeit und Nachweisempfindlichkeit.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde aus je 12 Aufnahmen bei einem Gehalt von 0,3% und 0,03% Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ für zwei verschiedene Mischungsverhältnisse von SiO₂:C-Pulver bestimmt (Tab. 1). Sie ist als mittlerer Fehler der Einzelmessung ($m = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$) in Prozenten vom jeweiligen Intensitätsverhältniswert bzw. unter Berücksichtigung der Steigung der betreffenden Eichkurve in Prozenten vom jeweiligen Gehaltswert angegeben.

Tabelle 1. Relativer Fehler des Intensitätsverhältniswertes und des Gehaltswertes bei verschiedenen Mischungsverhältnissen SiO₂:C und verschiedenen Gehalten.

Linienpaar	Oxydgehalt des Analyselementes	Rel. Fehler des Intensitätsverhältnisses	Steigung der Eichkurve (tga)	Rel. Fehler des Gehaltswertes
a) Mischungsverhältnis SiO ₂ :C = 1:2				
Al3092,7:Sn3175,0	0,3 % 0,03%	± 2,4% ± 2,7%	1,18	± 2,8% ± 3,2%
Fe3020,6:Ni3050,8	0,3 % 0,03%	± 2,3% ± 2,4%	1,32	± 3,0% ± 3,2%
Ti3088,0:Ni3050,8	0,3 % 0,03%	± 3,0% ± 3,3%	0,95	± 2,9% ± 3,1%
Ti3088,0:Si2987,6	0,3 % 0,03%	± 2,9% ± 2,9%	0,95	± 2,8% ± 2,8%
b) Mischungsverhältnis SiO ₂ :C = 1:4				
Al3092,7:Sn3175,0	0,3 % 0,03%	± 2,3% ± 3,0%	1,14	± 2,6% ± 3,4%
Fe3020,6:Ni3050,8	0,3 % 0,03%	± 2,3% ± 3,2%	1,08	± 2,5% ± 3,5%
Ti3088,0:Ni3050,8	0,3 % 0,03%	± 2,8% ± 3,7%	0,80	± 2,2% ± 3,0%
Ti3088,0:Si2987,6	0,3 % 0,03%	± 2,6% ± 3,7%	0,80	± 2,1% ± 3,0%

Der mittlere Fehler m(m) des oben angegebenen mittleren Fehlers der Einzelmessung beträgt $m(m) = m \sqrt{\frac{1}{2(n-1)}}$, wobei n die Anzahl der ausgeführten Messungen bedeutet [21]. Bei 12 Messungen ergibt sich daraus der „mittlere Fehler des mittleren Fehlers“ von 0,21 m. Die aus 12 Messungen errechneten Werte für die Reproduzierbarkeit sind also mit einer mittleren

Fehlerstreuung von 21% belastet. Um diese Fehlerstreuung auf 10% herabzusetzen, wären 51 Messungen notwendig [21]. In den meisten Arbeiten ist die Reproduzierbarkeitsangabe von spektrochemischen Analysemethoden aus 10–20 Messungen errechnet, was im allgemeinen zur Beurteilung eines Verfahrens trotz einer mittleren Streubreite von 24%–16% vom angegebenen Wert genügt [2, S. 107].

Nach Tab. 1 liegt der relative Fehler des Gehaltswertes für Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ je nach Element und dessen Gehaltswert (um 0,3% und 0,03%) sowie je nach dem Mischungsverhältnis von Probesubstanz zu Spektralkohle-Pulver (SiO₂ zu C) zwischen ± 2,1% und ± 3,4%. Besonders niedrig sind z. T. die Werte bei Ti infolge des flachen Verlaufs der TiO₂-Eichkurve. Dagegen werden die sehr günstigen relativen Fehler der Intensitätsverhältniswerte Fe/Ni durch die verhältnismäßig steile Fe₂O₃-Eichkurve (für SiO₂:C = 1:2) bei der Umrechnung auf den relativen Fehler des Gehaltswertes beträchtlich erhöht. Der Einfluß der vierfachen Kohlepulver-Verdünnung auf den Verlauf der Eichkurven und die Reproduzierbarkeitswerte wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits besprochen.

Die Nachweisgrenzen für Al₂O₃ und Fe₂O₃ konnten auf Grund der Testaufnahmen nur geschätzt werden, da kein völlig reiner Quarz zur Verfügung stand. Sie dürften bei 0,0005% für Fe₂O₃ und bei 0,001% für Al₂O₃ liegen. Der unterste, visuell noch nachzuweisende Gehalt an TiO₂ beträgt 0,001%. Die Nachweisgrenzen lassen sich bei Bedarf dadurch erhöhen, daß man die Kathodenglimmschichtmethode [8] anwendet oder Lochkohlen mit größeren Bohrausmaßen und ein möglichst geringes Mischungsverhältnis von Probesubstanz zu Kohlepulver wählt.

Durch geeignete Auswahl des Mischungsverhältnisses von Probesubstanz und Kohlepulver erreicht man mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Analyseverfahren eine beachtlich hohe Genauigkeit. Diese läßt sich noch steigern, wenn man zur Anregung der Probesubstanz statt des Gleichstrom-Kohledauerbogens den kondensierten Funken verwendet, wie die von den Verfassern inzwischen ausgeführten Untersuchungen ergeben haben. Dabei wird für die Bestimmung von Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ in Quarzsanden eine Reproduzierbarkeit um ± 2% vom Gehalt erreicht. Die nichtleitende mineralische Analysesubstanz wird mit graphitischem Spektralkohle-Pulver der Ringsdorf-Werke („RW-A“) gemischt und zu einer Vierkant-Stabpastille (nach SEIDEL) gepreßt. Über die spektrographische Analyse von Quarzsanden mit Funkenanregung soll demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet werden.

Zusammenfassung.

Für die quantitative spektrographische Bestimmung der in Quarzsanden spurenhaltig vorhandenen Elemente Al, Fe und Ti wird ein einfaches, für Serienuntersuchungen geeignetes Analyseverfahren entwickelt. Der Abbrand der anodisch geschalteten graphitischen Lochkohle erfolgt im Gleichstrom-Dauerbogen bei 6,5 A Brennstromstärke.

Zur Überprüfung der Abbrandverhältnisse und zur Ermittlung geeigneter Bezugs-elemente wird der zeitliche Verlauf des Abbrandes auf der Grundlage von

Fahrspektrogrammen untersucht und die Intensitäts-Zeitkurven für Al, Fe, Ti, Si, Sn und Ni aufgestellt. Als Bezugs-elemente werden Sn für Al und Ni für Fe gewählt; Ti kann sowohl auf Ni als auch auf Si bezogen werden.

Die photometrische Auswertung der Spektrogramme erfolgt für Al_2O_3 , Fe_2O_3 und TiO_2 nach Eichkurven, die mit künstlichen Testmischungen aufgestellt worden sind. Für die Oxyde der übrigen Spurenelemente wird ein schnelles visuelles Verfahren mit der s. p. d.-Skala vorgeschlagen.

Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethode wird für Al_2O_3 , Fe_2O_3 und TiO_2 bei Gehalten von 0,3% und 0,03% ermittelt, und zwar jeweils für die beiden Mischungsverhältnisse von $\text{SiO}_2:\text{C}$ wie 1:2 und 1:4. Der aus 12 Aufnahmen ermittelte relative Fehler des

Gehaltswertes liegt je nach Element, Konzentration und Mischungsverhältnis zwischen $\pm 2,1\%$ und $\pm 3,5\%$. Er beträgt für die Fe_2O_3 -Bestimmung bei einem Mischungsverhältnis von $\text{SiO}_2:\text{C} = 1:2$ und bei Konzentrationen um $0,03\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 3,2\%$, bei $\text{SiO}_2:\text{C} = 1:4$ und bei Konzentrationen um $0,3\% \pm 2,5\%$.

Der für die vorliegende Untersuchung benutzte Quarz-Spektrograph Q 24, Zeiss, ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg zur Verfügung gestellt worden. Es sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft auch an dieser Stelle dafür verbindlichst gedankt. Außerdem sind die Verfasser der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt, und den Lonza-Werken, Waldshut (Baden), für die gewährten Unterstützungen sehr zu Dank verpflichtet.

Schrifttum.

- [1] HEGEMANN, F.: Die quantitative chemische Spektralanalyse und ihre Bedeutung für die Keramik. Ber. Dtsch. keram. Ges. **28** (1951) S. 229–246.
- [2] AHRENS, L. H.: Spectrochemical analysis. Cambridge Mass.: Addison-Wesley Press 1950.
- [3] AHRENS, L. H.: Quantitative spectrochemical analysis of silicates. London: Pergamon Press 1954.
- [4] HEGEMANN, F.: Neue Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Silikatanalyse. Ber. Dtsch. keram. Ges. **29** (1952) S. 68–73. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 355.]
- [5] WARD, W. und HARTLEY, F.: The spectrographic analysis of glassmaking sands. J. Soc. Glass Technol. **37** (1953) S. 113–123. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 317.]
- [6] HAUSNER, H. und ROST, F.: Spektralanalytische Eisenoxymbestimmung in Glasschmelzsanden. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 160–162.
- [7] ROST, F. und HAUSNER, H.: Der Doppelektroden-Wechselstrombogen. Z. angew. Phys. **6** (1954) S. 275 bis 279.
- [8] MANNKOPFF, R. und PETERS, CL.: Über die quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Phys. **70** (1931) S. 444–453.
- [9] HEGEMANN, F. und ZOELLNER, H.: Über die quantitative spektrographische Gesamtanalyse von Silikaten. Glas-Email-Keramo-Technik **3** (1952) S. 283–287, 316–321, 367–372, 415–418. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 328.]
- [10] LEUCHS, O.: Chemische Vorgänge in Kohlelektroden. Spectrochim. Acta **4** (1950) S. 237–251.
- [11] HEGEMANN, F. und SCHÖNTAG, A.: Fehlerquellen bei der quantitativen spektrochemischen Mineralanalyse im Kohlebogen, ihre Ursachen und ihre Beseitigung. Z. wiss. Phot. **48** (1953) S. 170–194.
- [12] HEGEMANN, F. und LEYBOLD, C.: Eine Methode zur quantitativen spektrochemischen Analyse von Pyrit. Erzmetall **7** (1954) S. 108–113.
- [13] HEGEMANN, F. und v. SYBEL, C.: Bestimmung der Spurenelemente im Bleiglanz. Metall **9** (1955) S. 91–96.
- [14] HEGEMANN, F., v. SYBEL, C. und WILK, G.: Spektralanalyse von Pyrit und Kupferkies. Metall **9** (1955) im Druck.
- [15] HEGEMANN, F. und WILK, G.: Quantitative spektrochemische Bestimmung von Fe in Kaolin. (1953) (noch unveröffentlicht).
- [16] HEGEMANN, F. und v. SYBEL, C.: Die Bestimmung der Temperatur des Kohlelichtbogens aus dem Magnesium-Emissionsspektrum. Z. wiss. Phot. **50** (1955) im Druck.
- [17] KAISER, H.: Über ein „vollständiges“ Rechengerät für spektrochemische Analysen. Spectrochim. Acta **4** (1951) S. 351–365.
- [18] HEGEMANN, F., CAIMANN, V. und LEYBOLD, C.: Die Eichung von Stufenfiltern für die Spektralanalyse mittels des Lichtelektrometers. Z. wiss. Phot. **48** (1953) S. 263–267.
- [19] ADDINK, N. W. H.: A rapid and accurate method of measuring line intensities in spectrochemical analysis. Spectrochim. Acta **4** (1950) S. 36–42.
- [20] HEGEMANN, F. und KOSTYRA, H.: Zwei Verfahren zur visuellen Auswertung bei der quantitativen spektrochemischen Mineralanalyse. Erzmetall **8** (1955) im Druck.
- [21] KAISER, H.: Grundriß der Fehlertheorie. Z. techn. Phys. **17** (1936) S. 219–226. (25 523)

DK 631.81.095.337:666.189.4

Glas als Düngemittel.

VON KARL THEODOR NESTLE, Karlsruhe.

(Eingegangen am 19. Februar 1955.)

Die intensive landwirtschaftliche Bodennutzung hat teilweise zu einer Verarmung an Spurenelementen geführt, die für ein normales Pflanzenwachstum lebensnotwendig sind. Da bei der Düngung mit diesen Elementen ein Überschuß für die Pflanzenentwicklung schädlich ist, verfolgt man das Ziel, die Spurenelemente zu einem leicht verwitternden Glase zu verschmelzen, das die Pflanzen auf Jahre hinaus mit den Mikronährstoffen im richtigen physiologischen Verhältnis und in der zuträglichen Menge versorgt.

Noch am Ende des vorigen Jahrhunderts glaubte man, zum Aufbau der Pflanze genügen etwa 10 Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen, Kalzium, Magnesium und Kalium), darunter 6 eigentliche mineralische, und eine optimale Ernte der höheren Kulturpflanzen werde erreicht, wenn diese Grundstoffe in ausreichender Menge und im richtigen gegenseitigen Verhältnis vorhanden wären. Der

Rückgang der Ernten trotz mineralischer Düngung und gewisse Krankheitserscheinungen, die in den letzten Jahrzehnten bei den Kulturpflanzen auftraten, widersprachen dieser Vorstellung in der Pflanzenernährungslehre. Aber erst die Verfeinerung und Empfindlichkeitssteigerung der Untersuchungs- und Nachweismethoden sicherten die Erkenntnis, daß zum Aufbau des Pflanzenkörpers weit mehr als diese zehn Elemente notwendig