DK 544.6 + 545.82 : 666.11/.12(042)

B. Einige Beispiele für die Anwendung der Spektralanalyse in der Glastechnik.

Von Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Berlin-Dahlem.

(Vortrag bei der 20. Glastechnischen Tagung, Berlin, 21. Januar 1937.)

Die Spektralanalyse ist im wesentlichen aus zwei Gründen kein Universalverfahren. Einmal können mit ihrer Hilfe nicht alle Elemente, die uns interessieren (z. B. Fluor), mit Sicherheit nachgewiesen werden. Zum andern ist im Falle quantitativer Bestimmungen die erreichbare Genauigkeit nicht immer hoch genug; sie beträgt etwa 10% bis günstigstenfalls 5% des Wertes. Das Verfahren hat aber andere große Vorteile, die es auch für die Zwecke der Glasuntersuchung zu einem wertvollen Hilfsmittel machen: vor allem ist der Nachweis vieler chemischer Elemente sehr empfindlich, und der Substanzbedarf ist sehr gering. Während also die chemische Analyse z. B. bei der quantitativen Bestimmung von Alkali, Kalk und ähnlichen Bestandteilen, die in Mengen über 1 bis 5% vorhanden sind, der Spektralanalyse z. T. sogar weit überlegen ist, ist bei der Bestimmung kleiner Mengen, der sog. „Verunreinigungen", das Umgekehrte der Fall, insbesondere wenn nicht viel Substanz zur Verfügung steht. Als rasch und bequem zu handhabendes Hilfsmittel bewährt sich die Spektralanalyse aber vor allem bei der qualitativen Voruntersuchung z. B. von Rohstoffen, Gläsern, Glasfehlern (Einschlüssen) u. dergl.

Allgemein bekannt ist die Erkennung der Alkalien und Erdalkalien mit dem Taschenspektroskop. Besitzt man ein solches mit Wellenlängenskala und baut man sich noch eine Kamera an, so kann man mit dieser Vorrichtung und der geeigneten Plattensorte schon eine ganze Reihe von Elementen feststellen, nämlich:

Li, Na, K,	Rb,	Cs			
Ca,	Sr,	Ba,	[Zn],	[Cd],	Hg
Al,			Ga,	In,	[Tl]
[Ti],	Ce,	Nd,	Pr, Th,		Pb
V,	Nb				
Cr,	[Mo],	W,	U		
[Mn],	[Fe],		[Co],	[Os]	

(Die eingeklammerten Elemente werden empfindlicher mit einem UV-Spektrographen nachgewiesen.)

Die in Bild 1 wiedergegebene Aufnahme

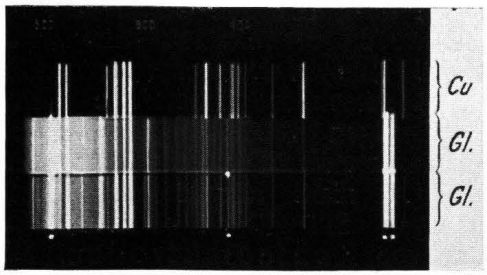

Bild 1. Kupfervergleichsspektrum und Spektrum eines Bleiglases im Kupferbogen, aufgenommen mit Taschenspektroskop und angebauter Kammer.

entspricht z. B. einem Bleiglas, von dem ein Splitterchen im Lichtbogen mit Kupferelektroden verdampft und mit einem Taschenspektroskop und Kamera aufgenommen wurde. Man erkennt die Linien von

Pb	bei	405,8 mμ,
Ba	„	455,4 mμ,
K	„	404,4 bzw. 404,7 mμ,
Na	„	589,0 bzw. 589,6 mμ.

Will man einen Gesamtüberblick über die anwesenden, spektrographisch erfaßbaren Elemente bekommen, so muß man mit einem UV-Spektrographen arbeiten. Das eben angeführte Bleiglas würde dann das in Bild 2 gezeigte Spektrum liefern, in dem man neben zahlreichen Linien des Pb und Ba noch die Linien von As (235 mμ) und von B (249,7 und 249,8 mμ) erkennt.

In Bild 3, das von einem Gelbglas aufgenommen wurde, erkennt man u. a. die Linien des Zn bei 330,3 und 334,5 mμ und des Cd bei 228,8 mμ. Dieses Glas ist mit CdS gelbgefärbt.

Besonders geeignet ist die Spektralanalyse für die Untersuchung von mit Schwermetallen gefärbten Gläsern (Rubine, Cr, Mn, Ni usw.). Sehr schwer nachweisbar sind dagegen S und Se.

In ähnlicher Weise können mit Vorteil Glasfehler (wie Einschlüsse, Beschläge) oder Verunreinigungen der Rohstoffe festgestellt werden. Im letzteren Falle, besonders bei natürlichen Rohstoffen, trennt man zweckmäßig vor, indem man eine Probe des Materials in einer geeigneten schweren Flüssigkeit (Bromoform) aufschlämmt und absitzen läßt; die Erzteilchen setzen sich zu Boden, können getrennt und für sich spektrographiert werden.

Ein interessantes Beispiel möge noch erwähnt werden. In einer Hütte traten im Glas kleine schwarze Einschlüsse auf, von denen manche unter dem Mikroskop, im Auflicht betrachtet, matt schwarz aussahen, andere aber metallglänzend. Es war nicht möglich, diese Teilchen ganz aus dem Glas herauszupräparieren, weil sie zu leicht zerbröckelten. Sie wurden zusammen mit dem anhaftenden Glas spektrographiert. Die Aufnahme (Bild 4) zeigt das Ergebnis: die schwarzen Teilchen enthielten nur Cr, bestanden also praktisch aus reinem Cr_2O_3; die glänzenden Teilchen zeigten, wie eine zweite Aufnahme ergab, praktisch nur die Nickellinien. Die Erklärung ist folgende: In der Hütte wurde eine Einlegschaufel aus zunderfreiem Chrom-Nickel-Stahl verwendet. Ein Stück davon war abgebrochen und in das Glas gelangt. Das

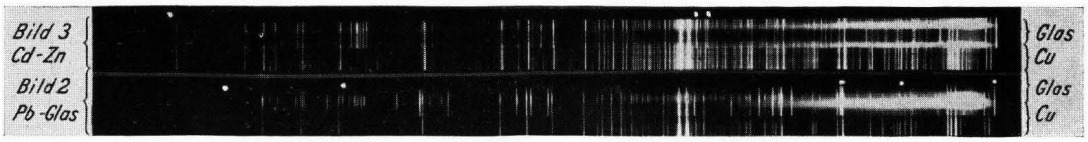

Bild 2. Bleiglas wie in Bild 1, jedoch im UV-Spektrographen aufgenommen. Die Punkte bezeichnen von links nach rechts die Linien von As, B, K, Pb, Ba, Na.
Bild 3. Aufnahme eines Schwefelcadmiumglases im Kupferbogen. Links die Cd-Linie (229 mμ), rechts zwei Zn-Linien (330, 334 mμ).

Cr lag im Glas als Oxyd, das edlere Ni als Metall vor, das Fe hatte sich im Glas aufgelöst. Diese Beispiele ließen sich beliebig fortsetzen.

Bei der Behandlung der Spektralanalyse sei noch darauf hingewiesen, daß in einzelnen Fällen auch die Absorptionsspektralanalyse mit Vorteil angewandt werden kann, besonders dann, wenn es sich etwa bei Museumsstücken darum handelt, das Stück nicht zu zerstören. So läßt sich z. B. Kupfer- und Goldrubin auch bei scheinbar gleicher Farbnuance mit einem Taschenspektroskop leicht unterscheiden: Der Goldrubin läßt im Gegensatz zum Kupferrubin (und Selen- oder Antimonrubin) Blau und Violett merklich durch. Noch einfacher gelingt diese Unterscheidung mit einer Kupferblauscheibe: blickt man durch das Kupferblau und das Farbglas gegen das Licht, so sieht man bei Kupferrubin entweder fast nichts (schwarz), bei Goldrubin violett.

Ein Glas mit Bandenabsorption enthält in der Regel seltene Erden.

Erwähnt sei schließlich noch die Röntgenspektralanalyse, die mitunter in den Fällen, in denen die UV-Spektralanalyse wegen Koinzidenzen versagt, herangezogen werden kann, also z. B. dann, wenn man einen Körper, der ein linienreiches Element (Eisen) in großen Mengen enthält, untersuchen und eine chemische Vortrennung vermeiden will. Die Empfindlichkeit der Röntgenspektralanalyse ist bei weitem nicht so groß wie die der UV-Analyse. (Grenze im Durchschnitt bei etwa 0,1%.) (11 648)

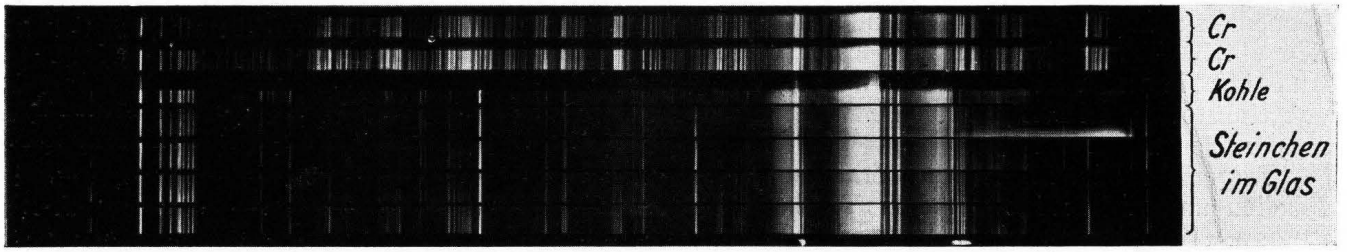

Bild 4. Untersuchung von schwarzen Einschlüssen in Glas. Spektra vom Kohlebogen allein, Cr_2O_3 im Kohlebogen und Steinchen. Charakterische Linien für Cr_2O_3 (mit Punkten bezeichnet): 357 mμ (links), 425, 427, 429 mμ (rechts).

DK 544.6 : 545.82 : 666.11(042)

C. Verwendung des Flammenbogens für Glasanalysen.

Von Dr. W. Rollwagen, München, und Dr. E. Schilz, Pretoria.

(Vortrag bei der 20. Glastechnischen Tagung, Berlin, 20. I. 1937.)

Zur spektralanalytischen Untersuchung von Stoffen mit kleiner elektrischer Leitfähigkeit eignet sich sehr gut der sog. Flammenbogen*). Es ist das Ziel des folgenden Berichtes, die Besonderheiten dieses Verfahrens und das praktische Arbeiten damit aufzuzeigen.

Die elektrische Anordnung. Der Flammenbogen ist eine Hochspannungsbogenentladung. Er entsteht z. B., wenn zwischen den Sekundärpolen eines Hochspannungstransformators eine Entladung zündet. Der Flammenbogen erfordert also im Hochspannungskreis keinerlei Zusatzapparate; die Sekundärspannung wird unmittelbar an die Elektroden der Analysenstrecke gelegt. Der Transformator muß Spannungen von 20 bis 30 kV liefern. Für unsere Untersuchungen wurde ein zum Betrieb von Röntgenröhren gebautes Induktorium benutzt, das eine Primärbelastung von 2,5 kW zuläßt und sekundärseitig eine Spitzenspannung von 29 kV ergibt. Der 50periodische Wechselstrom für den Primärkreis wurde dem Lichtnetz entnommen; die Energie der Entladung wurde primärseitig durch Widerstände geregelt.

Die Elektroden. Als Trägerelektroden für die zu analysierenden Stoffe sind beliebige Metallelektroden verwendbar. Man muß dann aber auf die Analyse des hierzu verwendeten Metalles und dessen möglicherweise vorhandener Verunreinigungen verzichten. In vielen Fällen werden Kupferelektroden brauchbar sein; dann ist auf Cu nicht analysierbar. Diese Einschränkungen sind gut zu vermeiden bei Verwendung von Kohleelektroden. Die Verunreinigungen in der Kohle, die, außer bei Verwendung reinster Spektralkohlen, jede Analyse im Gleichstrombogen sehr unsicher machen,

*) W. Gerlach, „Die chemische Emissionsspektralanalyse". II. Leipzig 1933, S. 6.
J. v. Calker, Z. f. anal. Chem., **105** (1936), S. 396.