nommen werden, die an der Bildung des Koordinationspolyeders von Cu^{2+} beteiligt und an verschiedene Kationen gebunden sind. Diese ungleiche Polarisation bewirkt eine Abnahme der Symmetrie ihrer Kraftfelder und eine Vergrößerung ihrer Intensität in dem Fall, wenn zwei dieser Kationen gleich, aber von den anderen vier das Koordinationspolyeder bildenden Kationen verschieden polarisiert sind und keine Transstellung einnehmen.

Eine Transstellung führt zu einem symmetrischen Polyeder und deshalb zu einer Verringerung der Absorptionsintensität im Vergleich zu einer anderen Anordnung, die ein asymmetrisches Feld bewirkt und dadurch die Absorptionsintensität vergrößert. Da in Gläsern keine gesetzmäßige Verteilung der Ionen vorherrscht und diese entsprechend der größten Wahrscheinlichkeit ihre Plätze einnehmen, befinden sie sich wahrscheinlich nicht gerade in einer Transstellung.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Farbänderung der mit Cu^{2+} gefärbten Gläser von gelb auf blau von der Feldstärke der Sauerstoffionen abhängt, die durch den Austausch eines stärker durch ein schwächer polarisierbares Kation bestimmt wird. Die allmähliche Verschiebung des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Zusammensetzung schließt eine Änderung der Koordinationszahl von Cu aus. Deshalb kann die Farbänderung in diesem Fall nicht auf einen Wechsel der Koordination des Kupfers zurückgeführt werden.

Literatur

[1] Balhausen, K.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. (Orig. russ.) Moskau: 1964. S. 327.

[2] Weyl, W. A.: Coloured glasses. Sheffield: Society of Glass Technology 1951. S. 60. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 302.]

[3] Selwood, P.: Magnetochemie. (Orig. russ.) Moskau: 1958. Kap. 10.

[4] Zarzicky, J.: La coordinance dans les verres. Silic. ind. **32** (1967) S. 225–229. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 256.]

[5] Kumar, S.: Optical absorption of glasses containing ions with partially filled 3 D-orbitals. Part I: Absorption bands. Part II: Energy levels. Part III: Coordination and structure. Bull. Glass & Ceram. Res. Inst. **6** (1959) S. 99 bis 129. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 213.]

[6] Dietzel, A.: Kristallchemische Gesichtspunkte bei der Deutung der Konstitution von Gläsern. Naturwiss. **29** (1941) S. 81–82. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 260.]

[7] Dietzel, A.: Strukturchemie des Glases. Naturwiss. **29** (1941) S. 537–547. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 399.]

[8] Orgel, L. E.: Einführung in die Chemie der Übergangsmetalle. (Orig. russ.) Moskau: 1964. S. 107.

[9] Lewis, J. und Wilkins, R. G.: Moderne Chemie der Koordinativ-Verbindungen. (Orig. russ.) Moskau 1963. S. 268.

(50651)

DK 543.422.8:543.426:546.33-31:666.112.3:658.562.6

Beitrag zur Bestimmung von Natriumoxid in Natron-Kalk-Silicatgläsern mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Von Franz Gebhardt und Siegfried Kimmel, Aachen

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Vereinigten Glaswerke, Aachen)

(Eingegangen am 13. September 1969)

Durch die Entwicklung von Hochleistungs-Röntgenröhren, Analysatorkristallen mit entsprechenden Gitterabständen und geringer Eigenabsorption sowie sehr dünnen Zählrohrfenstern wurde es möglich, Natrium routinemäßig zu bestimmen. Da die emittierte Strahlung sehr langwellig und damit energiearm ist, wird deren Fluoreszenzintensität stark von der Differenz der Massenschwächungskoeffizienten zwischen der zu analysierenden Probe und dem Eichstandard sowie von der Oberflächengüte der Probe abhängig. Die vorliegende Arbeit behandelt die Erstellung der Eichproben, den Einfluß der Oberflächenrauhigkeit sowie des Abnahmewinkels der Fluoreszensstrahlung auf das Analysenergebnis.

Durch die Möglichkeit, Natrium bei der Routinekontrolle von Gläsern mitzubestimmen, kann eine Glasvollanalyse von Natron–Kalk-Kieselgläsern mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie durchgeführt werden.

Da der Röntgenmeßfehler kleiner ist als die Fehler der naßchemischen Standardverfahren, sollten Anstrengungen unternommen werden, diese zu verbessern oder durch genauere Verfahren zu ersetzen, um die Präzision der Röntgenfluoreszenzanalyse voll auszunutzen.

Zur Qualitätskontrolle der Rohstoffe und Fertigprodukte von Natron–Kalk-Silicatgläsern wird seit einigen Jahren die Röntgenfluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Als Element mit der niedrigsten Ordnungszahl konnte Magnesium mit der geforderten Genauigkeit erfaßt werden. Natrium wurde noch immer gravimetrisch oder flammenfotometrisch bestimmt. Durch die Entwicklung von Hochleistungs-Röntgenröhren, Analysatorkristallen mit den entsprechenden Gitterabständen und geringer Eigenabsorption sowie sehr dünnen Zählrohrfenstern wurde es möglich, Natrium in der Routinekontrolle zu analysieren. Da die emittierte Strahlung sehr langwellig und damit energiearm ist, wird deren Fluoreszenzintensität stark von der Differenz der Massenschwächungskoeffizienten zwischen der zu analysierenden Probe und dem Eichstandard sowie von der Oberflächengüte der Probe abhängig. Die vorliegende Arbeit behandelt die Erstellung der Eichproben und den Einfluß der Oberflächenrauhigkeit sowie des Abnahmewinkels der Fluoreszenzstrahlung auf das Analysenergebnis.

1. Experimenteller Teil

1.1. Herstellung der Eichstandards

Das zu analysierende Glas hat folgende Zusammensetzung (in Gew.-%): 71,30 SiO_2; 10,81 CaO; 3,64 MgO; 0,21 Al_2O_3; 0,10 Fe_2O_3; 13,62 Na_2O; 0,35 SO_3.

Wie bereits früher mitgeteilt [1], wurden die Eichstandards so erschmolzen, daß deren Massenschwächungskoeffizient gegenüber demjenigen des zu untersuchenden Glases möglichst wenig variiert. Da von allen im Glas befindlichen Oxiden das Magnesiumoxid den kleinsten Schwächungskoeffizienten für die Na–Kα-

Tabelle 1. Gemengesätze für die Na_2O-Eichreihe (in Gew.-%)

Komponente	A	B	C	D	E	F	G
Sand	—	—	—	58,53	—	—	—
Soda	19,07	19,37	19,57	19,77	19,97	20,17	20,37
Sulfat	—	—	—	1,77	—	—	—
Kalkstein	3,83	4,51	5,19	5,87	6,55	7,23	7,91
Dolomit	18,61	17,65	16,69	15,73	14,77	13,81	12,85
Aluminium-Hydrat	—	—	—	0,31	—	—	—
Potée	—	—	—	0,038	—	—	—
Kohle	—	—	—	0,036	—	—	—

Strahlung aufweist, muß man im Gemenge die Na_2O-Konzentration gegen die MgO-Konzentration verschieben. Träger des Magnesiumoxids im Glasgemenge ist jedoch der Dolomit. Mit der Änderung des Dolomitgehaltes ändert sich auch der Calciumoxidgehalt. Da aber der Massenschwächungskoeffizient von Calciumoxid gegenüber der Na–Kα-Strahlung groß ist, muß bei der Zusammenstellung der einzelnen Gemengesätze der Kalkstein entsprechend kompensiert werden.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der einzelnen Gemengesätze angegeben. Die Schmelze der Gläser und deren Oberflächenbehandlung wurden in der oben angegebenen Arbeit beschrieben [1].

Die Bestimmung des Natriumoxidgehaltes der Standardproben erfolgte gravimetrisch und flammenfotometrisch. Die Analysenverfahren wurden vom Unterausschuß des Fachausschusses I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft erarbeitet. Das flammenfotometrische Verfahren liefert bei 10 Einzelmessungen reproduzierbare Ergebnisse mit einer Standardabweichung von $s = \pm 0{,}08\%$ Na_2O. Dabei wurde der ungünstigste Wert angenommen. Der Vertrauensbereich mit 99% entspricht in diesem Falle näherungsweise der Standardabweichung ($\Delta\overline{X}_{99} = \pm 0{,}08\%$ Na_2O). Für die Gravimetrie gelten ähnliche Bedingungen.

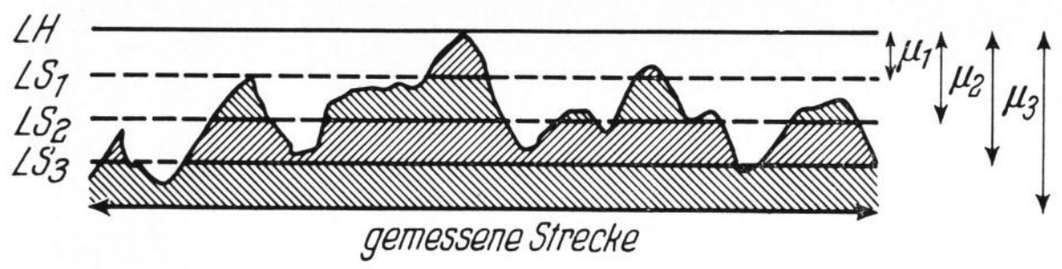

Bild 1. Schematische Darstellung der Rauhigkeitsbestimmung.
LH = Hüllinie, Tr = Traganteil,
$LS_1 - LS_3$ = Schnittlinien, Tr = (LS/LH)·100.
$\mu_1 - \mu_3$ = Rauhtiefen,

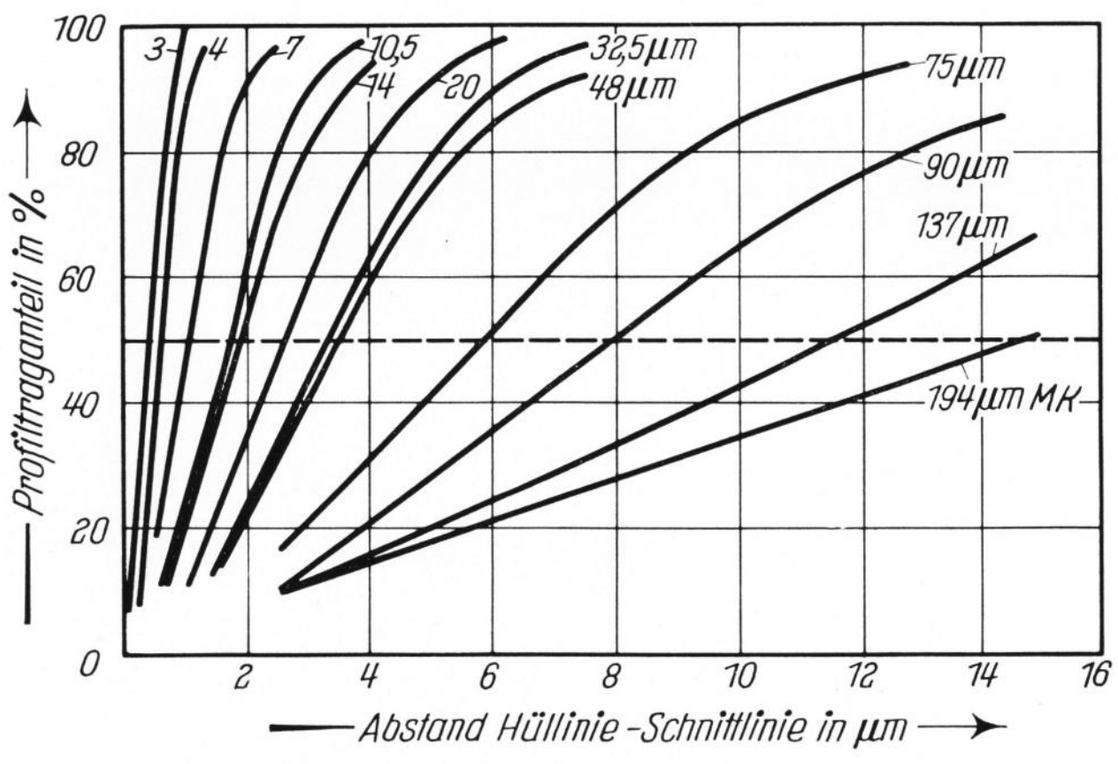

Bild 2. Profiltraganteil als Funktion des Abstandes Hüllinie–Schnittlinien.
MK = errechneter mittlerer Korndurchmesser des Schleifmittels.

1.2. Herstellung von Gläsern mit unterschiedlicher Oberflächenrauhigkeit

Zur Herstellung von Glasproben mit unterschiedlicher Oberflächenrauhigkeit wurde ein Spiegelglas verwendet. Die behandelte Oberfläche war quadratisch und hatte eine Kantenlänge von 38 mm (gegeben durch die apparativen Bedingungen).

Als Schleifmittel wurde Siliciumcarbid definierter Korngrößenverteilung von 80 bis 1200 mesh (entsprechend 194 bis 3 μm) mittlerer Korndurchmesser verwendet. Die Schleifzeit betrug stets 15 min. Die Proben einer Meßreihe (16 Proben) wurden zu Beginn mit dem Schleifmittel gröbster Körnung geschliffen. Eine Probe wurde in diesem Zustand belassen, während die übrigen mit dem Schleifmittel nächst feinerer Körnung geschliffen wurden usw. Dadurch erhielt man Einzelproben mit abgestufter Oberflächenrauhigkeit. Die Verunreinigung der Oberfläche wird stark vermindert, weil bei der stufenweisen Abtragung Schleifkorndurchmesser und Wellentäler der Probenoberfläche einander zu ähnlich sind, um Ablagerungen zu begünstigen. Die Proben wurden sowohl von Hand als auch zweimal mit Ultraschall gereinigt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden zwei derartige Serien hergestellt. Die erhaltenen Oberflächenrauhigkeiten lagen zwischen 12 und 0,3 μm. Die Oberflächenrauhigkeit wurde mit einem Perth-o-meter (Firma Hommel, Mannheim-Käfertal) bestimmt.

Da die Oberflächentastgeräte keine Absolutmessung gestatten, wurde zur Bestimmung der Rauhigkeit ein Traganteil der Probe von 50% zugrunde gelegt. Der Traganteil ist das Verhältnis der von der Schnittlinie abgeschnittenen Strecke zur Gesamtmeßstrecke, bezogen auf die Hüllinie. Letztere wird durch die höchste Erhebung der Probenoberfläche festgelegt. Die Bilder 1, 2 und 3 erläutern die Rauhigkeitsmessungen.

1.3. Meßbedingungen

Zur Durchführung der Röntgenmessungen wurden zwei Versuchsanordnungen gewählt. Dabei traf die anregende Primärstrahlung die Probe einmal unter einem Winkel von 45°, und der Abnahmewinkel der Sekundärstrahlung betrug ebenfalls 45°. Zum anderen fiel die anregende Strahlung senkrecht ein, und die Fluoreszenzstrahlung wurde unter einem Winkel von 35° abgenommen (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Apparative Daten

		Geräteanordnung I	Geräteanordnung II (a + b)
Röntgenröhre	Typ:	AG-Cr-61 (Siemens)	a) OEG-60-G) } Machlett b) OEG-75-G }
Anodenmaterial		Chrom	a) Chrom b) Rhodium
Leistung		2,4 kW	a) 1,3 kW b) 3,0 kW
Einfallswinkel der Primärstrahlung auf die Probe		45°	a) } b) } 90°
Abnahmewinkel der Sekundärstrahlung		45°	a) } b) } 35°
Benutzte Analysatorkristalle für die untersuchten Elemente	KAP: LiF: Pb-Stearat:	(Si, Ca, K, Mg, Ti) (Fe) (Na)	KAP: (Na) LiF: (Ca, Fe) EDdT: (Si) ADP: (Mg)
Benutzte Zählrohre für die untersuchten Elemente		Durchflußzählrohr (Argon-Methan) (Si, Ca, K, Mg, Ti, Fe) Durchflußzählrohr (Propan) (Na)	Geschlossenes Zählrohr: Geiger (Neon) (Ca) Geschlossenes Zählrohr: Geiger (Argon) (Fe) Geschlossenes Zählrohr: Proportionalzählrohr (Neon) (Si, Mg) Durchflußzählrohr (Argon-Methan) (Na)
Registrierung Meßzeit		Digital 1 min: (Si, Ca, K, Ti, Fe) 2 min: (Mg) 10 min: (Na)	Analog 1 min: (Na)*) 7 min: (Ca, Fe, Si, Mg)**)

*) Geräteanordnung IIb
**) Geräteanordnung IIa

2. Meßergebnisse

Die mit den zwei unterschiedlichen Geräteanordnungen erhaltenen Eichkurven sind für den betrachteten Konzentrationsbereich (in %) von 13,5 bis 15,0 Na_2O linear. Der Vertrauensbereich, berechnet aus 10 Einzelmessungen, beträgt für die Geräteanordnung I

$$\overline{X}_{99} = \pm 0{,}04\%\ Na_2O \text{ (10 min Meßzeit)}$$

und für die Anordnung IIb

$$\overline{X}_{99} = \pm 0{,}06_3\%\ Na_2O \text{ (1 min Meßzeit)}$$

und ist damit geringer als die Vertrauensbereiche der zugrunde liegenden gravimetrischen bzw. flammenfotometrischen Verfahren. Letztgenannte Verfahren werden jedoch zur Analyse der Eichproben herangezogen. Folglich ergibt sich der Gesamtfehler einer Probe aus der Addition von Eichfehler und Meßfehler. Durch diese Fehleraddition kann der Vertrauensbereich im ungünstigsten Falle 0,12 bzw. 0,14% Na_2O betragen.

Wie man aus den Bildern 4 und 5 ersieht, kann durch die betrachtete Oberflächenrauhigkeit eine Intensitätsabnahme hervorgerufen werden.

Diese Abnahme steigt mit fallender Ordnungszahl der behandelten Elemente und ist graduell verschieden, je nach den gewählten apparativen Bedingungen. Je größer der Abnahmewinkel (d. h. der Winkel zwischen anregender und Fluoreszenzstrahlung) gewählt wird, um so stärker ist die Intensitätsabnahme und umgekehrt. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen [2].

Der größere Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die Na–Kα-Strahlung bei der Geräteanordnung IIb erklärt sich aus der Wellenlänge der anregenden Strahlung Rh–Lα_{1+2} (4,597 bis 4,605 Å) im Gegensatz zur Geräteanordnung I und IIa, wo mit einer Chrom-Anodenröhre gearbeitet wird (Wellenlänge Cr–Kα_{1+2} 2,290 bis 2,293 Å).

In dem untersuchten Rauhigkeitsbereich kann der Intensitätsabfall gegenüber der Intensität einer polierten Probe je nach Ordnungszahl zwischen 2% (Ca–Kα-Strahlung) und 5% (Na–Kα-Strahlung) liegen. Der daraus resultierende Fehlbetrag bei der Analyse hängt jedoch von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes in der Probe ab. Der Fehler ist bei hoher Konzentration der glasbildenden Elemente (Si, Ca, Mg, Na) groß und wird bei geringen Konzentrationen (Fe, K, Al, Ti) vernachlässigbar klein.

Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit läßt sich eliminieren, wenn man bei der Präparation so verfährt, daß Eichgläser und zu untersuchende Proben stets die gleiche Rauhigkeit aufweisen. In der Praxis ist das jedoch recht schwierig, so daß es sich empfiehlt, die Probenstücke optimal zu polieren, was bei Einsatz entsprechender Apparaturen ohne großen Zeitaufwand möglich ist.

Der Einsatz von Glaspulverpreßlingen empfiehlt sich aus mehreren Gründen nicht. Einige der dabei auftretenden Schwierigkeiten wurden bereits besprochen [3].

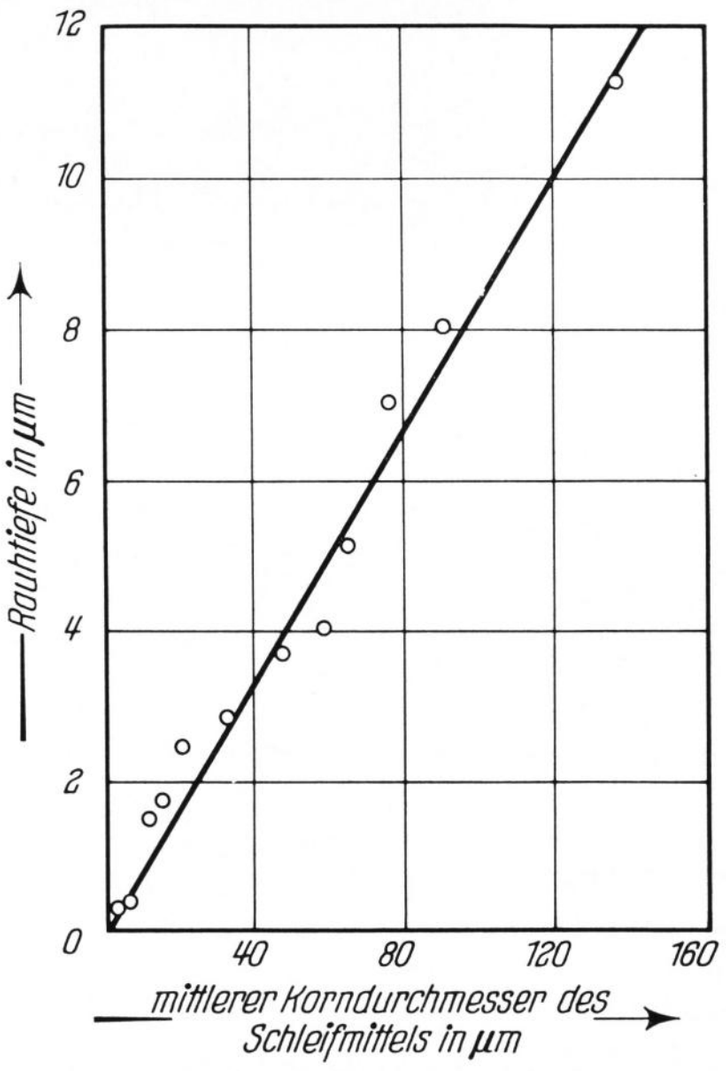

Bild 3. Rauhtiefen der einzelnen Proben als Funktion des mittleren Korndurchmessers des Schleifmittels.
Rauhtiefe, gegeben für 50% Profiltraganteil, siehe strichlierte Linie in Bild 2.

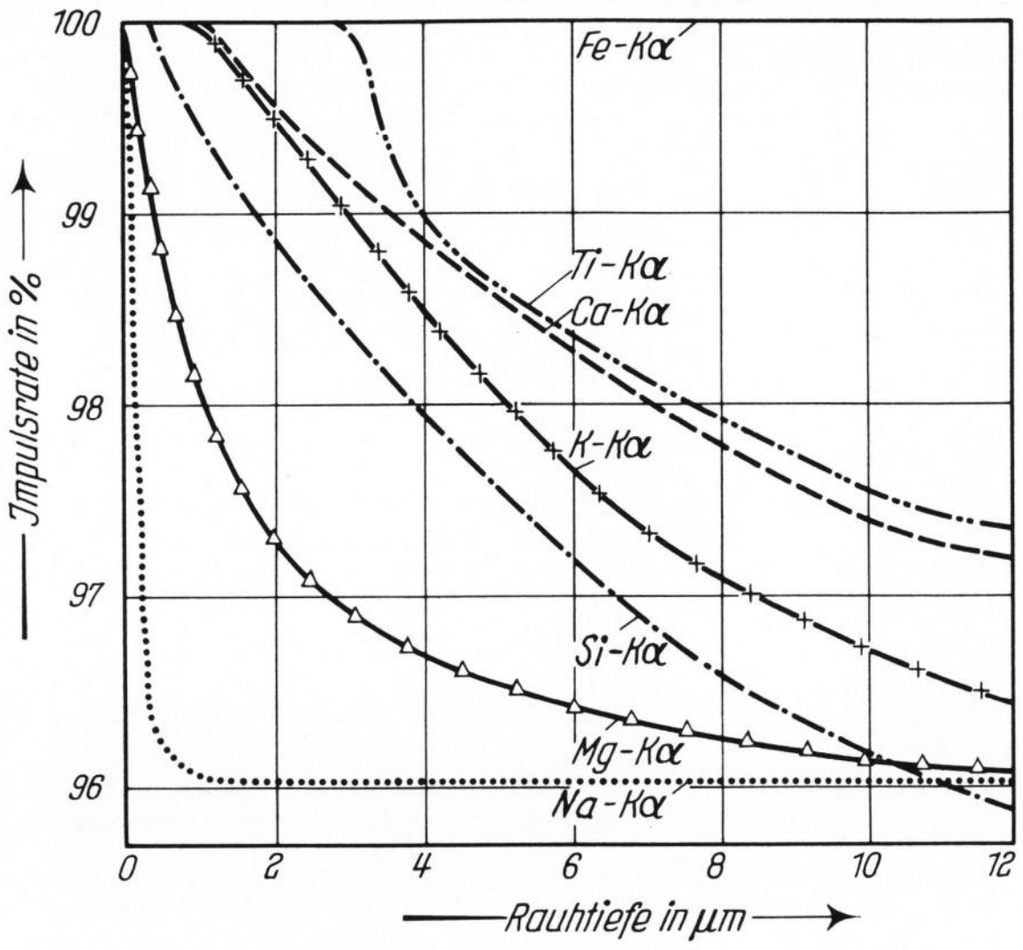

Bild 4. Abhängigkeit der Intensität von Natron–Kalk-Silicatglas von der Rauhtiefe, Beschußwinkel 45°, Abnahmewinkel 45°, (Direktmessung: Sequenzgerät).

Gehalt der betrachteten Elemente (in Gew.-%): 0,04 TiO_2, 10,81 CaO, 0,66 K_2O, 3,63 MgO, 71,3 SiO_2 und 13,62 Na_2O.

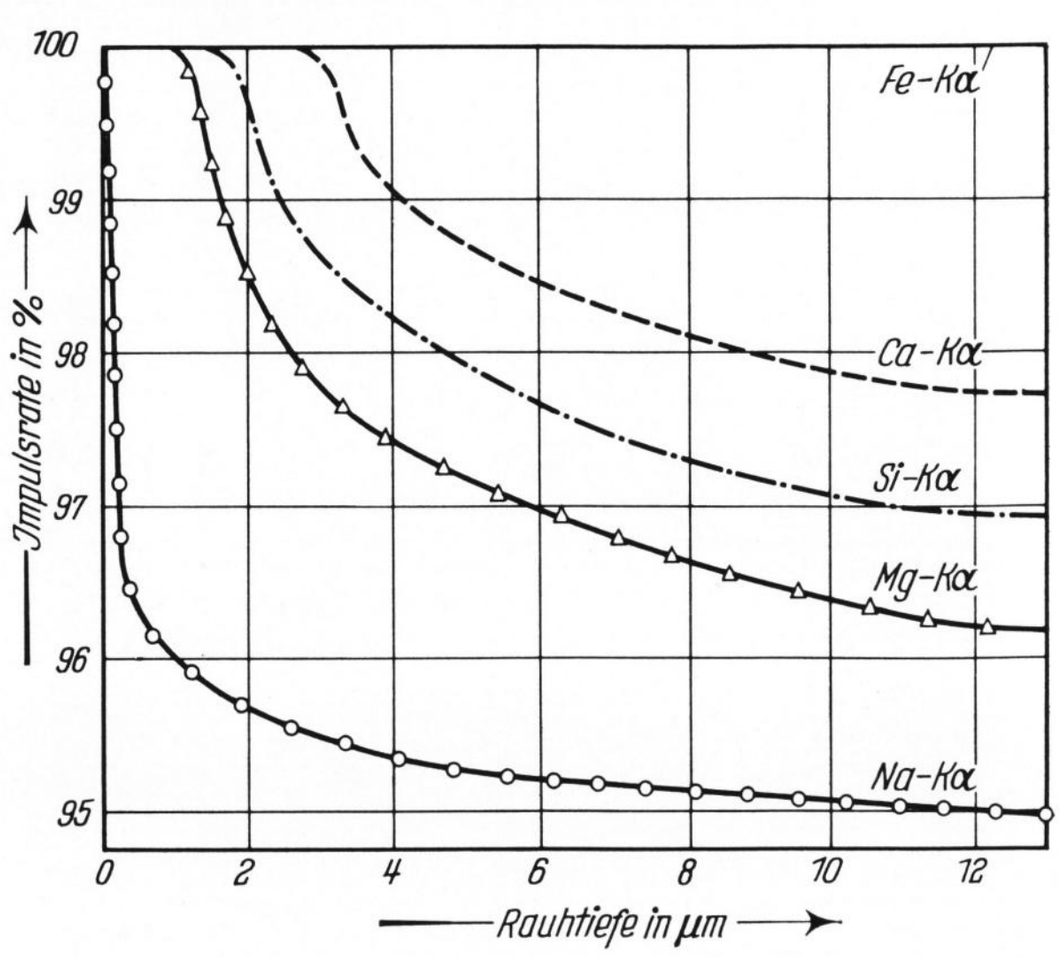

Bild 5. Abhängigkeit der Intensität von Natron–Kalk-Silicatglas von der Rauhtiefe, Beschußwinkel 90°, Abnahmewinkel 35° (Integration: Vielkanalgerät).

Gehalt der betrachteten Elemente (in Gew.-%): 10,81 CaO, 71,30 SiO_2, 3,64 MgO, 13,90 Na_2O und 0,10 Fe_2O_3.

3. Zusammenfassung

Durch die Möglichkeit der routinemäßigen Natriumbestimmung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz kann eine Glasvollanalyse von Natron–Kalk-Silicatgläsern durchgeführt werden. Es wird gezeigt, wie die Genauigkeit des Analysenergebnisses von der Oberflächenbeschaffenheit, den apparativen Bedingungen und den Eichverfahren beeinflußt wird. Da der Röntgenmeßfehler kleiner ist als die Fehler der naßanalytischen Standardverfahren, sollten Anstrengungen unternommen werden, diese zu verbessern oder durch genauere Verfahren zu ersetzen, um die Präzision der Röntgenfluoreszenzanalyse voll auszunutzen.

Die Autoren sind Herrn Dr.-Ing. F. Brückner für die wohlwollende Unterstützung ihrer Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Den Herren J. Arnolds und A. Clemens danken sie für die Durchführung der flammenfotometrischen und naßchemischen Analysen sowie für die Anfertigung der Diagramme.

4. Literatur

[1] Gebhardt, F. und Kimmel, S.: Beitrag zur Überwachung der Rohstoffe und Fertigprodukte in der Glasindustrie mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 307–310.

[2] Henke, B. L.: Sodium and magnesium fluorescence analysis. Part I: Advances in X-ray analysis. Vol. 6. New York: University of Denver, Plenum Press 1962 S. 361.

[3] Gebhardt, F. und Kimmel, S.: Beiträge zur Glasrohstoffanalyse mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Ber. Dt. keram. Ges. **43** (1966) S. 32–36. (50348)

DK 666.763.3:666.345:536.416:539.379.22

Das Nachwachsen von Silikasteinen in Abhängigkeit von der Druckbelastung und der Aufheizgeschwindigkeit

Von Hans-Ernst Schwiete, Aachen, und Kamillo Konopicky, Bonn

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie*), Bonn)

(Eingegangen am 4. Juli 1969)

Während Silikasteine mit geringem Restquarzgehalt (< 10%) als gut umgewandelte Steine bei 2 kp/cm² Belastung keine Nachdehnung erkennen lassen und auch unbelastet ein Nachdehnen in vertretbarem Rahmen (< 1%) beobachtet wird, können Steine mit z. B. 43%) Restquarz Nachdehnungen von 4% erreichen. Ein Vergleich der Belastung von 0, 2, 4, 6 und 8 kp/cm² bestätigt, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Nachdehnung und Belastung besteht. Für höhere Restquarzgehalte nimmt die Nachdehnung mit steigender Belastung ab. Für einen Stein mit 1% Restquarz wird keine Nachdehnung beobachtet, dafür aber ein mit steigender Belastung bei tieferen Temperaturen bis 1100 °C herab eintretendes Fließen (Deformation). Bei geringeren Belastungen sind ausgeprägte Unterschiede in der Fließtemperatur vorhanden. Neben der Belastung ist die Aufheizgeschwindigkeit für das Ausmaß des Nachwachsens bestimmend. Zur Sicherstellung des thermischen Gleichgewichts im Probekörper ist die maximale Aufheizgeschwindigkeit auf 4 grd/min begrenzt. Untersuchungen mit Aufheizgeschwindigkeiten von 5,1 und 0,33 grd/min zeigen, daß die Nachdehnung auch bei hohem Quarzgehalt durch langsames Aufheizen reduziert werden kann.

Ein restlicher Quarzgehalt in Silikasteinen führt beim Nachbrennen im Laboratorium oder bei Dilatationsversuchen bei Temperaturen oberhalb 1400 °C zu einem Nachwachsen bzw. Nachdehnen, welches sich öfters auch in einem Nachwachsen des Mauerwerks bei der Betriebsbeanspruchung ausdrückt. Im Betrieb ist dieses

*) Mitgliedsinstitut der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln.