



Bild 5. Flammenbogen-Spektren von kulturhistorischen Proben (Bleigläsern): 1 fleischfarbene Perle, 2 hell-purpur gefärbtes Glasstück. Apparat: Zeiß-Spektrograph Qu 24.

Zusammenfassung.

Es werden die Punkte zusammengestellt, die für den Flammenbogen (eine Wechsel-Hochspannungs-Bogenentladung) charakteristisch sind und in vielen Fällen für seine Verwendung ausschlaggebend sein können.

1. Die elektrische Anordnung ist sehr einfach.
2. Die Spektren sind schnell aufnehmbar und leicht auswertbar.

3. Die Analyse wird durch die Trägerelektroden nicht gestört.
4. Oft kann ohne Zerstörung der Probe eine örtliche Analyse durchgeführt werden.
5. Die Nachweisempfindlichkeit ist für alle technischen Aufgaben hinreichend (nach den von uns bisher ausgeführten Analysen zu schließen); der Materialverbrauch ist gering. (11 551)

DK 545.828(045)

Die Durchführung halbquantitativer chemischer Spektralanalysen im Flammenbogen und Abreißbogen.

Von Walter Rollwagen (München).

[Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität München.]

(Eingegangen 1. Dezember 1937.)

Ein technischer Betrieb verlangt vor der Einführung einer neuen Arbeitsweise vollkommene Klärung ihrer Vor- und Nachteile und vor allem eine gewisse Sicherheit, daß das neue Arbeitsprinzip einen Fortschritt bedeutet. Es wird deshalb im folgenden versucht, diesem Verlangen zu entsprechen unter besonderer Berücksichtigung der seit der 20. Glastechnischen Tagung (Januar 1937) neu gesammelten Erfahrungen. Die Versuche ermöglichten — im Gegensatz zu den in vorstehender Mitteilung beschriebenen — zugleich eine Nachprüfung der spektralanalytischen Ergebnisse an quantitativ bekannten Gläsern; sie konnten durchgeführt werden durch das freundliche Entgegenkommen der Osram K.G., Werk Weißwasser, und die Vermittlung der Geschäftsstelle der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft.

Durchführung und Ergebnis der beiden Versuchsreihen.

Ich bekam neun Glasproben, von denen sieben quantitativ chemisch analysiert waren, zwei nur qualitativ. Die Proben wurden im Flammenbogen und im Abreiß-

bogen¹⁾ spektralanalytisch geprüft. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich dadurch, daß der Abreißbogen eine 10 bis 100fache Empfindlichkeit hat, mit entsprechend komplizierteren Spektren, da eben (abgesehen von den etwas veränderten Entladungsbedingungen) Linien mit viel kleinerer Intensität auch im Spektrum auftreten. Damit ist die Störung anderer Nachweislinien häufiger; die Analyse erfordert also mehr Uebung und Vorsicht, liefert dafür aber auch die „Spurenelemente“.

In der praktischen Ausführung der Versuche habe ich mich für den Flammenbogen ganz an die in vorstehender Arbeit mitgeteilte Vorschrift gehalten. Der Abreißbogen wurde mit 5 Amp. Kurzschlußstrom betrieben, 3 Zündungen je Sekunde, 1 Minute Belichtungs-

¹⁾ Walther Gerlach und Werner Gerlach: „Die chemische Emissionsspektralanalyse“, II. Teil. Leipzig 1933, Verlag L. Voß.)

Zusammenstellung der neuesten Erfahrungen und Verfahren s. bei W. Gerlach und W. Rollwagen: „Fortschritte in der spektralanalytischen Methodik“, Metallwirtschaft, 16 (1937), S. 1083.

Zahlentafel 1. Gegenüberstellung der chemisch und der spektralanalytisch gefundenen Elemente.
 Erläuterung der Zeichen 0 bis 4, S, ? siehe im Text. FB = Flammenbogen, AB = Abreibbogen, A% = Atomprozent.

Probe Nr.	1			2			3			5			6			7			8			9****)			4****)		
	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB	A-%	FB	AB
Si	57	3	4	55	3	4	59	3	4	47	3	4	60	3	4	60	3	4	60	3	4	+	3	4	+	1	2
P	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	+	3	4
B	7	2	3	—	0	(K) 1	2,8	1	2	—	0	(K)1	5,7	2	3	5,7	2	3	9	2	3	+	2	3	+	2	3
*) Al	3,3	S	3	0,7	0	2	2,3	0	2	3,7	0/1	3	0,14	0	1	0,17	0	2	0,39	0	2	+	1	2	+	2	3
**) Fe	—	1	2	—	1	3	0,03	S	1	—	1	2	0,04	S	1	0,02	S	1	(1)	2	+	1	2	+	3	3	
Na	19	3	4	25	3	4	23	3	4	19	3	3	17,5	3	4	17,5	3	4	13	3	4	+	3	4	—	1	1
K	6	S	3	2,1	1	1	—	2	S	1,7	3	2/S	12	3	3	12	3	3	9,5	2	3	+	3	3	—	1	0
Mg	—	S	2	3,4	1	4	—	S	1	—	1	2	—	1	2	—	1	3	—	1	3	+	2	3	+	3	4
Ca	6,3	1	3	4,6	1	3	9,0	2	3	4,6	1	3	2,7	(1)	3	2,7	1	3	2,8	1	3	+	2	3	—	1	2
Ba	—	0	3	0,7	1/0	4	—	0	1	—	0	1	—	0	2	—	1	3	0,35	0	3	—	0	2	+	3	4
Cu	—	0	2	5,9	3	4	—	0	1	—	1	2	—	0?	1	—	1?	1	—	1?	2	+	1	1	—	1	2
Co	—	0	0	1,7	3	3	1,0	1	3	—	0	0	—	(1)	1	—	1?	1	—	0	0	—	0	0	—	0	0
Ni	—	0	0	0,21	(1)	1	2,2	3	3	—	0	0	0,25	1	2	0,27	1	2	—	0	0	—	0	0	—	0	0
Cd	0,1	1	2	—	0	1	—	0	1	—	0	0	—	0	0	—	0	S	0,6†	1	3	—	?	(1)	—	0	0
***) S	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nd	—	0	0	—	0	0	—	0	0	0,6	0	0/2	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0
Pd + Y	—	0	0	—	0	0	—	0	0	0,03	0	Y:S Pd:0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0
Zn	—	0	S	—	S	1	—	0	0	4,9	3	4	1,7	3	4	1,7	2	3	4,2	3	4	+	3	3	—	1	2
***) Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2i	—	—	—	—	—	—	—	—
Rb	—	0	0	—	0	S	—	0	0	—	0	0	—	1	S	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	1
Pb	—	S	1	—	2	3	—	S	2	—	1	2	—	1	2	—	1	2	—	1	3	+	2	4	—	0?	1
As	—	0	0	—	2	2	—	S	1	—	0	0	—	1	2	—	1	1	—	0	0	—	1	0	—	0	0
Sr	—	0	3	—	0	3	—	0	1	—	0	0	—	0	S	—	0	2	—	0	1	—	0	0	—	0	S
Sn	—	0	1	—	0	2	—	0	S	—	0	3	—	0	S	—	0	S	—	0	1	—	0	2	—	0	0
Cr	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	1	2	—	0	0
Sb	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	0	—	0	1	—	0	0	—	0	0

*) Spuren Fe₂O₃ sind chemisch nicht gesondert bestimmt.
 **) Jeder spektralanalytische Fe-Befund ist hier verzeichnet.
 ***) Für den S-Nachweis ist ein spektralanalytisches Verfahren ausgearbeitet, aber hier nicht durchgeführt⁴⁾. Es dürfte auch für den Se-Nachweis geeignet sein.
 ****) Die Proben Nr. 9 und Nr. 4 wurden chemisch nur qualitativ analysiert. Die in Nr. 9 chemisch nachgewiesenen Spuren Ce wurden spektralanalytisch nicht gefunden.
 †) Cd + S (als Cd-Sulfid bestimmt).
 4) Siehe Rollwagen und Ruthardt, Metallwirtschaft, 15 (1936), S. 187.

zeit. Die Proben waren in beiden Fällen gepulvert, und es wurden 5 bis 10 mg auf die Elektrode gebracht.

Das Ergebnis läßt sich in den wesentlichen Zügen aus der Zahlentafel 1 ersehen. Die chemischen Werte sind auf Atom-% der Bestandteile, nicht der Oxyde, bezogen, denn das ist die Größe, die für die Spektralanalyse maßgebend ist. Die Intensität der Linien wird in Abstufungen durch die Ziffern 1 bis 4 dargestellt. S bedeutet Spur; (K) besagt, daß eine Verunreinigung aus der Kohle beteiligt ist; ein Fragezeichen deutet an, daß der Nachweis des Elements nicht mit voller Sicherheit durchführbar war. Mehrere Zahlen im gleichen Feld bedeuten das Ergebnis von Einzelauswertungen verschiedener Aufnahmen der gleichen Probe. Diese wurden hauptsächlich dann durchgeführt, wenn besonders interessante Unterschiede gegenüber dem chemischen Befund vorlagen.

Ich glaube, dem Zwecke dieses Berichtes am besten zu dienen, wenn ich den Versuchsgang und die bemerkenswerten Einzelergebnisse in Form eines Arbeitsberichtes darstelle.

A) Die Proben (deren chemische Zusammensetzung mir unbekannt war) wurden im Flammenbogen analysiert.

Arbeitszeit: 9 Proben zu je 10 Minuten Belichtungszeit; photographische Bearbeitung der dazu notwendigen 3 Photoplatten bis zur trockenen Platte; 1 Stunde; „Durchlesen“ der Spektren, d. h. Prüfung auf das Vorhandensein aller dem geübten Spektralanalytiker geläufigen letzten Linien: $\frac{1}{2}$ Stunde. Gesamtzeit der Analyse also ungefähr 3 Stunden.

B) Vergleich mit den daraufhin übersandten chemischen Daten: Es waren alle Bestandteile in Uebereinstimmung mit der chemischen Analyse gefunden, außer Al in den Proben 2, 3, 5, 7, 8 und Ba in 2, 8, ferner Nd, Y, Pd. Darüber hinaus waren aber auch Elemente gefunden worden, die in der chemischen Analyse nicht aufgeführt waren. Nun wissen wir aus früheren Untersuchungen, daß gerade der Al-Nachweis im Flammenbogen nicht empfindlich geführt werden kann; es wurde also weiterhin im Abreibbogen geprüft, ob sich die chemische Analyse dieser Elemente mit dieser Anregung bestätigen läßt.

C) Analyse mit dem Abreibbogen: Diese Methode erfordert etwas weniger Zeit. Die A) entsprechenden Daten lauten hier: Arbeitszeit: 9 mal 1 Minute; photographische Bearbeitung: 1 Stunde; Auswertung: 1 Stunde. Gesamtzeit der Analyse ungefähr 2 Stunden.

Es wurden im Abreibbogen die Al- und Ba-Gehalte der chemischen Analyse bestätigt. Nd und Y wurde in einigen Aufnahmen nicht gefunden, war aber bei anschließenden Serienaufnahmen fast ausschließlich positiv. Man könnte also hier daran denken, daß die Verteilung dieses Elements in der Probe nicht gleichmäßig ist. Doch müssen wir uns eine endgültige Stellungnahme zu diesem Punkt vorbehalten, da die weiteren hierzu notwendigen Untersuchungen im Augenblick nicht durchgeführt werden können*).

Entsprechend dem empfindlicheren Verfahren wurden noch wesentlich mehr Elemente gefunden, die z. T. nur in Spuren oder doch in so geringen Gehalten in der Probe nachgewiesen wurden, daß die Frage über Vorhandensein oder Nichtvorhandensein technisch vielleicht nicht wichtig ist. Dies gilt aber sicher nicht für alle Elemente. Ich greife da aus der Zahlentafel

*) Untersuchungen während der Drucklegung zeigten, daß die Verteilung von Nd und Y gleichmäßig ist. Die Probe muß bei der Analyse vollständig verdampft werden, da das Nd anscheinend sehr schwer angeregt wird.

heraus: Ba in Probe 1, 7, Pb in Probe 2, Sn in Probe 5 und Sr in Probe 1 und 2. Im Einzelnen verweise ich nochmals auf die Tafel.

Vergleich der beiden Verfahren.

Abgesehen vom Al- und Ba-Nachweis erwies sich der Flammenbogen für technische Untersuchungen also als ausreichend empfindlich. Führt man mit dem Flammenbogen vor der chemischen quantitativen Analyse eine orientierende spektrale Analyse durch, so hat man nur zu berücksichtigen, daß auch bei negativem Befund für Al und Ba chemisch auf diese Elemente zu prüfen ist. Der Abreibbogen bedarf dieser Einschränkung nicht. Man wird also, wenn man auf Vollständigkeit der Analyse Wert legen muß, den Abreibbogen wählen, sofern die etwas umständlichere Anordnung, die dazu nötig ist, zur Verfügung steht. Es ist aber nicht möglich, bei diesem Untersuchungsverfahren die Probe zu analysieren, ohne daß sie zerstört wird.

Einzelergebnisse für den Flammenbogen.

Die Empfindlichkeit des Al-Nachweises im Flammenbogen läßt sich steigern, wenn man auf die Probe einen Tropfen Flußsäure gibt. Die Nachweisgrenze liegt dann nicht mehr bei 3 Atom-%, sondern ungefähr bei 0,5%. Für Ba ist eine Steigerung der Empfindlichkeit bis jetzt nicht möglich. Die empfindlichste Ba-Linie 4554 AE wird nur in unmittelbarer Nähe der Probe angeregt und im Spektrum verdeckt durch das gerade in dieser Gegend sehr starke Kontinuum der glühenden Glasproben†). Für den B-Nachweis ergibt sich eine besondere Möglichkeit: Es treten im Gebiet von 5600 bis 4300 AE sehr typische Banden auf ohne jede Kannelierung. Der Träger dieses Bandensystems ist noch nicht sicher bekannt²⁾. Man hat also hier einen Fall, wo man auch aus den Banden ein Element nachweisen kann††). Bild 1 verdeutlicht das Aussehen dieser Banden.

†) Die geringe Nachweisempfindlichkeit von Ba hat also keine grundsätzliche Ursache, sondern ist durch die Bedingungen dieser speziellen Aufnahme gegeben.

²⁾ Kayser: „Hdb. d. Spektroskopie“, VIII, 1, S. 154 (1932).

††) Die B-Linien 2497,7 und 2496,8 sind natürlich auch positiv. Im Abreibbogen sind nur die Linien zur Analyse zur Verfügung. Die die Banden erzeugenden Moleküle sind bei der höheren Temperatur im Abreibbogen dissoziiert.



Bild 1. Flammenbogen-Spektren einer borhaltigen und einer borfreien Probe.

Zusammenfassung.

Das Ziel dieser Untersuchung war, deutlich aufzuzeigen, ob die spektralanalytischen Verfahren eine wertvolle Stütze der chemischen Analyse sein können. Das ist sicher der Fall. Es ist natürlich das Bestreben, die Analyse zu einer vollquantitativen auszuarbeiten. Die Form der Tabelle möchte ich als halbquantitativ bezeichnen. Man sieht, daß eine Entscheidung z. B. über viel oder wenig Mg sofort getroffen werden kann; es ist aber bis jetzt noch nicht die nötige Vorarbeit geleistet, um genau sagen zu können, wieviel % Mg enthalten sind. Es stehen aber keine prinzipiellen Gründe dafür, daß nicht ein geeignetes Verfahren entwickelt werden kann. Es ist dies Sache der daran interessierten Betriebe, sich dieses zu verschaffen. Man wird sich dabei nicht auf die hier mitgeteilten Anregungsarten beschränken, sondern auch die Funkenentladung, den Dauerbogen und den Abreibbogen nach Pfeilsticker³⁾ auf ihre Eignung für vollquantitative Analysen prüfen. Das kostet zunächst Zeit, die aber um ein Vielfaches zurückgewonnen wird, wenn derartige Versuche erfolgreich durchgeführt sind.

Anmerkung während der Drucklegung. Eine ausführliche Erörterung mit dem Laboratorium der Osram GmbH. K.-G., Werk Weißwasser, veranlaßt uns zu folgendem Hinweis: Für normale technische Aufgaben reicht die Flammenbogenanalyse aus. Aber für zwei Sonderfälle, deren regelmäßiges Vorkommen die spektralanalytische Praxis für metallographische Fragen kennt, ist der Abreibbogen unerlässlich: 1. Wenn eine absolut sehr kleine Menge (etwa 1 mg) zu analysieren ist. 2. Wenn zwei Proben gleicher Zusammensetzung ihrer Herkunft nach verschieden sind, unterscheiden sie sich meistens in den Spurenelementen, die nur mit dem sonst als „überempfindlich“ zu bezeichnenden Abreibbogen nachgewiesen werden können.

Ich danke Herrn Dr. R. Intonti, Rom, der einen großen Teil der Spektralaufnahmen durchgeführt hat. (11 877)

³⁾ K. Pfeilsticker, Z. Elektrochemie, 43 (1937), S. 719, und Gerlach-Rollwagen, a. a. O. [Fußnote¹⁾].

DK 536.421.1 : 546.273.33-85 : 666.1.031.13(045)

Ueber die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Glasgemengen von der physikalischen Beschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung der Rohstoffe.

III. Die relative Einschmelzgeschwindigkeit von Glasgemengen mit kristallwasserhaltigem und mit entwässertem Borax.

Von Dr. F. H. Zschacke.

(Eingegangen 6. September 1937.)

An Hand zweier Schmelzreihen aus Sand, Soda und entwässertem bzw. kristallwasserhaltigem Borax wird der Einfluß des Wassers auf die relative Einschmelzgeschwindigkeit dieser beiden Gemengereihen untersucht. Es ergibt sich, daß die Einschmelzgeschwindigkeit der Gemenge mit wasserfreiem Borax stark hinter der der Gemenge mit kristallwasserhaltigem Borax zurückbleibt.

Ziel der Versuche.

In einer früheren Arbeit¹⁾ waren die Einschmelzverhältnisse untersucht worden, die sich beim Austausch von Borax durch Borsäure und die entsprechende Menge von Soda ergeben. Hierbei war gefunden worden, daß durch den Borax die Schmelzgeschwindigkeit derartiger Gemenge nennenswert gegenüber einem Gemisch aus Sand, Soda und Borsäure gesteigert wird. Im Anschluß an diese Arbeit sollte nun untersucht werden, welchen Einfluß das Kristallwasser des Borax auf die Einschmelzgeschwindigkeit der Glasgemenge ausübt.

Durch Untersuchungen von W. E. S. Turner und seinen Mitarbeitern²⁾ und namentlich von H. Jebsen-Marwedel³⁾, der auch gleichzeitig eine Erklärung für diese Erscheinung gab, wurde nachgewiesen, daß die Feuchtigkeit einen beträchtlichen Einfluß auf die Einschmelzgeschwindigkeit der Gemenge ausüben kann. Jebsen-Marwedel zeigt in der genannten Arbeit, wie unter dem Einfluß der Sandfeuchtigkeit ein Teil der Soda auf dem Sande zerfließt und dabei den Sand mit einem dünnen Häutchen von konzentrierter Sodaauslösung umgibt; das Sandkorn wird vom Flußmittel eingehüllt und daher bei dem Einschmelzen der Gemenge schneller gelöst als ein Sandkorn, welches nicht in dieser günstigen Lage vorliegt. Der Feuchtigkeitsgehalt des Sandes beschleunigt das Niederschmelzen des Ge-

menges, und es ist daher schon aus diesem Grunde erklärlich, daß der Feuchtigkeitsgehalt auch auf die Farbe des Glases und seine physikalischen Eigenschaften einen gewissen Einfluß ausüben muß⁴⁾. Durch diese Feststellungen wird das Wasser zu einem wichtigen „Nebenglasbildner“⁵⁾, dessen Eigenschaften in der Praxis bisher noch viel zu wenig beachtet wurden.

Die bisherigen Untersuchungen befaßten sich in der Hauptsache nur mit dem Wasser, das in Form von Feuchtigkeit des Sandes bzw. zusätzlich zum Gemenge gegeben war. Diese Feuchtigkeit bzw. dieses Wasser wird aber bereits wenige Grade über dem Kochpunkt des Wassers aus dem Gemenge ausgetrieben, selbst wenn sich durch Bindung an Soda kristallwasserhaltiges Natriumkarbonat gebildet hat, bzw. wenn das Wasser in Form von kristallwasserhaltiger Pottasche eingeführt wird. Borax dagegen schmilzt in seinem Kristallwasser bei etwa 80°C, hält einen Teil dieses Wassers ziemlich fest und gibt ihn erst bei höheren Temperaturen ab. Außerdem ist Borax derjenige Glasrohstoff, welcher den höchsten Wassergehalt aufweist. Aus diesem Grunde war der kristallwasserhaltige Borax der gegebene Stoff, um mit ihm im Vergleich zum entwässerten Borax den Einfluß des Wassers auf die Einschmelzgeschwindigkeit festzustellen.

¹⁾ F. H. Zschacke und J. Vartanian, Glastechn. Ber., 13 (1935), S. 155–163.

²⁾ W. E. S. Turner, Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 57–64.

³⁾ H. Jebsen-Marwedel, Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 25–34.

⁴⁾ Siehe hier namentlich die genannte Arbeit von W. E. Turner.

⁵⁾ F. H. Zschacke, Glashütte, 67 (1937), S. 371. (Ref. Glastechn. Ber. 16 (1938), H. 1, S. 23.)