

Die spektrochemische Analyse von Magnesit

F. Kahler, H. Haas und Chr. Fischer, Radenthein

(Einrichtung des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein; Beschreibung der zur Analyse von Roh- und Sintermagnesit angewandten Methodik und Diskussion der Ergebnisse.)

(Description of the spectrochemical laboratory at Radenthein; methods used for analysis of raw and sintered Magnesite and discussion of results.)

(Description du laboratoire spectrochimique à Radenthein; méthodes pour l'analyse de la Magnésite crue et sinterisée; Discussion des résultats.)

Die Eigenschaften der aus Magnesit hergestellten Produkte werden durch natürliche und künstliche Beimengungen in verschiedener Weise beeinflusst. Es braucht wohl kaum betont werden, daß aus diesem Grunde die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Roh- und Fertigprodukten einen integrierenden Bestandteil der sehr umfangreichen Gütekontrolle darstellt.

In den natürlichen Magnesiten treffen wir Verbindungen des Kalziums, Siliziums, Eisens, Aluminiums und Mangans in wechselnden Mengen an, wobei diese Reihenfolge etwa auch ihrer Bedeutung entspricht. In vielen Fertigprodukten kommen noch Chromverbindungen hinzu.

Die naß-chemische Analysenmethodik, die im übrigen kaum spezielle Wege geht, ist in dieser Zeitschrift (1) beschrieben worden. Sie bietet keine besonderen Schwierigkeiten, ist aber in Summe langsam, weil besonders die exakte Bestimmung kleiner Kalziummengen in Gegenwart von viel Magnesium infolge des ähnlichen Verhaltens beider Ionen zeitraubend ist. Da das normale Verhältnis zwischen Ca und Mg bei 1 : 40 liegt, muß eine zweimalige Trennung vorgenommen werden, so daß die übliche Analyse eines Magnesites kaum schneller als in 20 bis 24 Stunden durchführbar ist.

Obwohl eine große Zahl von Vorschlägen für Schnelltrennungen und -bestimmungen in der Literatur vorliegt, ist doch nach unseren Erfahrungen keine dieser ausreichend genau und viele davon mit einem gewissen „persönlichen Faktor“ behaftet, der ihre Übertragung von einem zum anderen Laboratorium unmöglich macht.

Aber auch diese Schnellmethoden benötigen noch immer drei bis vier Stunden. Dies entspricht nicht immer den Anforderungen der Großabbauanlagen oder moderner Aufbereitungsanlagen. Aus diesen Gründen haben wir uns im Jahre 1949 entschlossen, die spektrochemische Analyse als Schnellmethode zunächst für Rohmagnesite heranzuziehen, obwohl beim damaligen Stande ihrer Entwicklung noch starke Bedenken gegen ihre Anwendbarkeit auf dieses Gebiet erhoben werden mußten.

Im allgemeinen haben die spektrochemischen Methoden eine Genauigkeit zwischen 5 und 10 Fehlerprozent. Da der Absolutgehalt der Begleitstoffe des Magnesites zwischen 0,1 und 2,5 % liegt, mußte mit einem Streubereich bis zu 0,25 % absolut

gerechnet werden, der schon die obere Grenze des Verlangten erreicht.

Auf der anderen Seite war der Herstellung des Probematerials besonderes Augenmerk zu schenken. Da es kein einheitliches Lösungsmittel für alle Stoffe des Rohmagnesits gibt, haben wir uns die unmittelbare Verarbeitung der zerkleinerten Probe zur Bedingung machen müssen. Die Verunreinigungen, insbesondere die Ca-, Si- und Al-Verbindungen, sind im Probematerial inhomogen verteilt, so daß die Herstellung exakter Probedurchschnitte dann immer problematischer wird, wenn zur eigentlichen Untersuchung nicht mehr Gramm-, sondern Milli-

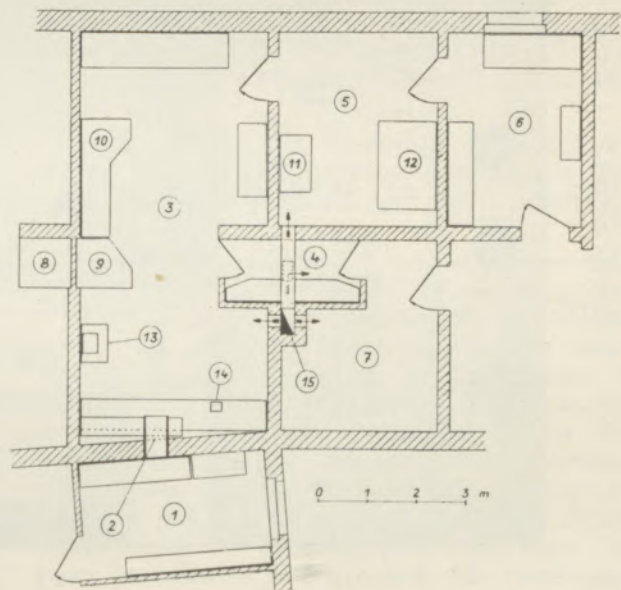


Abbildung 1
Raumaufteilung

- 1 Feinzerkleinerungsraum mit Schwingmühlen
- 2 Durchreiche für Proben mit Doppeltüren
- 3 Spektralraum
- 4 Dunkelkammer
- 5 Photometerraum
- 6 Büro
- 7 Röntgenfeinstruktur-Raum
- 8 Maschinen- und Hochspannungs-Kammer
- 9 Schalterpult
- 10 Tisch des Spektralapparates
- 11 Projektor für qualitative Untersuchungen
- 12 Schnellphotometer
- 13 Waage
- 14 Pastillenpresse
- 15 Belüftung

gramm-Mengen herangezogen werden. In diesem Sinne ist die Spektralanalyse eine ausgesprochene Mikromethode, so daß wir manche grundlegende Untersuchung (2) aus diesem Gebiet direkt übertragen konnten.

Es ist uns nach umfangreichen Vorarbeiten gelungen, die gestellte Aufgabe zu lösen und die Emissions-Spektralanalyse zu einer Routinemethode zu entwickeln, wobei wir in einigen Punkten — wie wir glauben — neue Wege gegangen sind. Wir möchten daher im ersten Teil dieser Arbeit die Einrichtungen unseres Laboratoriums beschreiben und in der zweiten Hälfte die eigentliche Arbeitsweise und ihre Ergebnisse streifen.

A. Die Einrichtungen des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein.

1. Allgemeines und Bauliches:

Die notwendigen Räume wurden in das Souterrain eines Zubaus zum Hauptlaboratorium gelegt und sind bis auf das Büro fensterlos. Sie werden von einem Ventilator vom Freien her mit Frischluft versorgt. Diese wird durch einen reichlich dimensionierten Kamin nach unten eingedrückt, so daß in den Räumen ein leichter Überdruck entsteht. Dadurch wurde erreicht, daß auch beim zufälligen Öffnen beider Türen in den benachbarten Feinzerkleinerungs-

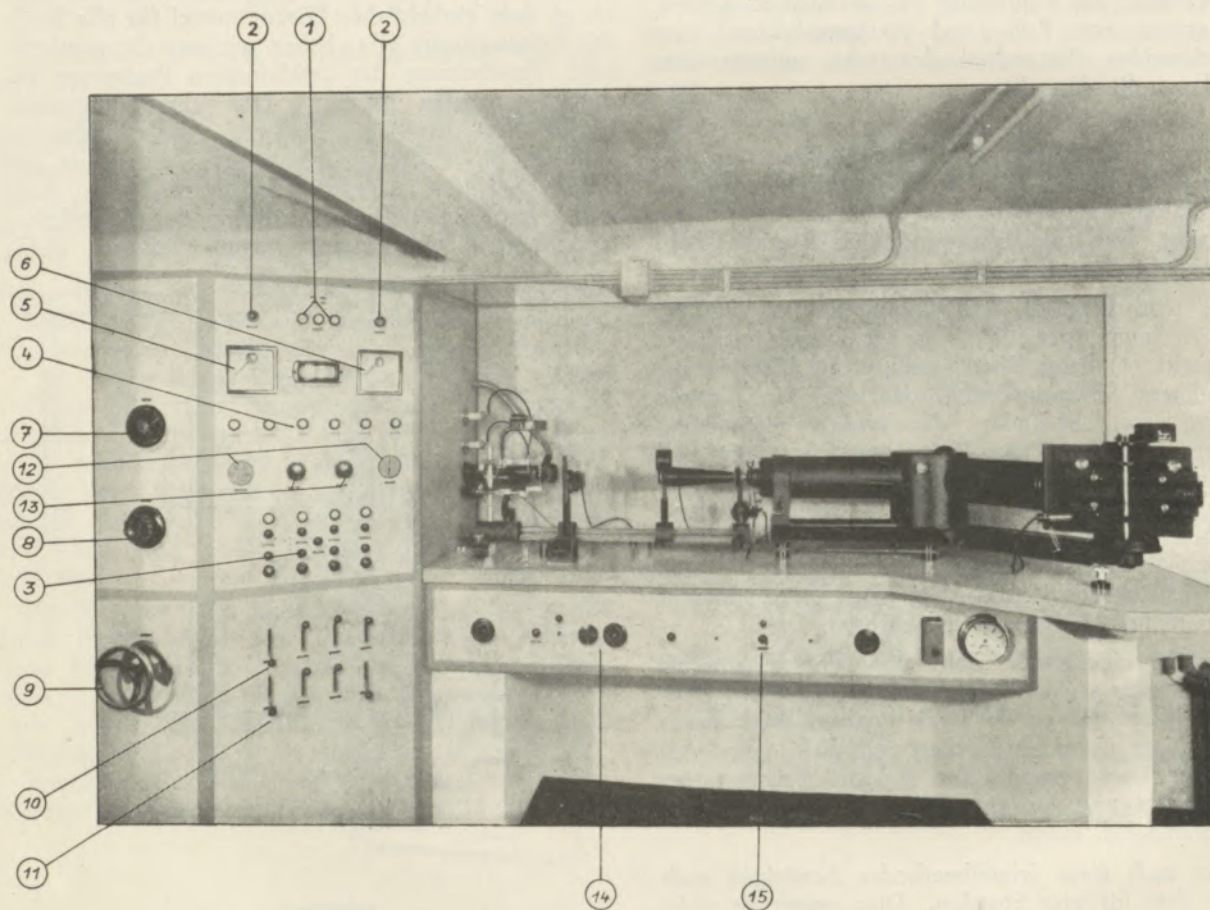


Abbildung 2

Spektrograph

Gesamtansicht des Spektrographen

- | | |
|---|--|
| 1 Phasenlampen | 9 Regler für Unterbrecher (Abb. 3, Nr. 3) |
| 2 Türkontaktsignale | 10 Induktivitäten |
| 3 Vier Gruppen Schalter mit Stellungsanzeiger | 11 Kapazitäten |
| 4 Kontrolle des effekt. Schaltzustandes | 12 Uhren für Vorfunk- und Belichtungszeiten |
| 5 Voltmeter für Niederspannungskreis | 13 Regler dazu |
| 6 Voltmeter für Hochspannungskreis | 14 Raumlichtschalter |
| 7 Regler für Hochspannungskreis | 15 Schalter mit Kontrolllampe zum Skalenkopieren |
| 8 Regler für Niederspannungskreis | |

raum kein Staub aus diesem eindringen kann. Die Frischluft wird gefiltert und passiert dann ein Heiz- und Kühlregister, so daß während des ganzen Jahres in allen Räumen stets eine Temperatur von $20,0 \pm 0,5^\circ \text{C}$ herrscht. Der Spektralraum erhielt darüber hinaus noch elektrisch gesteuerte Warmwasserradiatoren. Die Raumaufteilung geht aus der Abbildung 1 hervor. Die kleine Dunkelkammer, die sowohl zum Entwickeln der Spektralplatten, als auch der Röntgenfeinstrukturfilme dient, hat nur einfache Türen gegen beide Räume. Hier wurde eine automatische Sicherung gegen Falschlicht so erreicht, daß bei Benutzung der Dunkelkammer in den beiden angrenzenden Arbeitsräumen nur Rotlicht herrscht.

Die Proben werden nach Feinzerkleinerung analysenfertig durch eine kleine Durchreiche mit Doppeltüren in den Analysenraum geliefert. An dieser Querwand sind die zur Probevorbereitung notwendigen Apparate, wie Glühöfen, Trockenschränke, Pastillenpresse usw. untergebracht, eine Analysenwaage steht auf einem separaten Tischchen. Der Spektralapparat selbst ist so hoch auf einem erschütterungsfreien Tisch montiert, daß er stehend bedient wird (Abb. 2). Die notwendigen Schalt- und Meßorgane sind in einem Schalterpult angrenzend untergebracht, der Synchronmotor und der Hochspannungstransformator durch eine geräuschdämmende Zwischenwand (Heraklith) abgetrennt. Der anschließende Photometerraum enthält einen Spektrenprojektor für die qualitativen Analysen, ein Schnellphotometer und ein selbstregistrierendes Photometer für Röntgen-Feinstruktur-Untersuchungen, sowie die Rechenggeräte. Das Büro dient gleichzeitig als Plattenarchiv und Depot für ungebrauchte Platten.

2. Elektrische Einrichtung:

Wir verwenden zur Anregung der Spektren hauptsächlich den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker (3) und drehen die Probe (als Pastille, s.w.u.) während der Aufnahme derart, daß jeder einzelne Funkenstoß eine neue Stelle der Pastille trifft. Auf die bekannte Schaltung brauchen wir nicht im Detail einzugehen, möchten nur soviel erwähnen, daß wir sowohl die Spannung des Hochvolt- als auch des Niedervoltkreises und die Kapazität im Arbeitskreis in weiten Grenzen regeln können, so daß die Anregungsbedingungen vom reinen Hochspannungsfunken über den Niederspannungsfunken zum Niederspannungsbogen variiert werden können. Aus diesem Grunde haben wir den Unterbrecher in den Hochvoltkreis gelegt, um diesen ebenso allein wie auch in Verbindung mit dem Niedervoltkreis betreiben zu können. Er liegt im Primärkreis des Hochspannungstrafos 220/8000 Volt und wird durch einen Synchronmotor angetrieben. Seine Konstruktion geht aus Abb. 3 hervor. Der mittlere Arm mit den beiden Kohlenbürstenpaaren wird vom Motor her über ein Getriebe mit 10,4 U. p. M. gedreht. Die Bürsten schleifen über die halbkreisförmigen, konzentrisch angeordneten Kontaktflächen 1 und 2. Die innere der beiden Kontaktbahnen ist fest, die äußere über den Zahntrieb 3 von der Schalttafel her

mittels Handrad (ganz unten links auf Abb. 2) einstellbar, so daß der Winkel, über den sich die beiden Kontaktbahnen durch die Bürsten kurzschließen lassen, zwischen 0 und 180 Grad einstellbar ist. Damit lassen sich Funkzeiten zwischen 0,00 und 0,20 Sek.

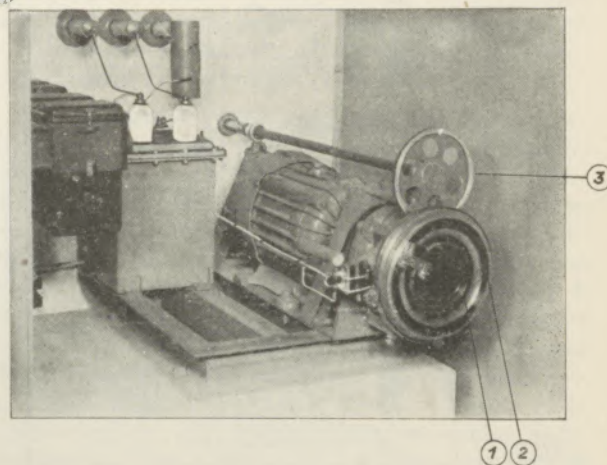


Abbildung 3
Unterbrecher

erreichen, wobei aber die Periode (Brenn- und Pausenzeit) mit 0,42, Sek. konstant bleibt. Die Skala am Handrad ist unmittelbar in Hundertstel-Sekunden geteilt.

Die Spannungen für die beiden Transformatoren des Nieder- und Hochvoltkreises werden mit Spannungsmessern kontrolliert, aber nicht automatisch geregelt.

Bei der Konstruktion der ganzen Anlage haben wir, ähnlich wie andere Autoren (4) (5), den größten Wert darauf gelegt, alle Vorgänge, die je Aufnahme erforderlich sind, automatisch ablaufen zu lassen, um an die Aufmerksamkeit des Bedienenden die kleinsten Anforderungen zu stellen und damit seine Arbeitskraft zu steigern. Dies hat zuletzt dazu geführt, daß wir auch scheinbar recht überflüssige Kleinigkeiten mit in die Automatik aufgenommen haben, so daß man bei unserer Einrichtung außer der Auswechslung der Elektrodenpaare nur einen einzigen Druckschalter betätigen muß. Alle notwendigen Vorgänge laufen dann in der erforderlichen Reihenfolge und den vorgewählten Zeiten ab. Wir sind der Ansicht, daß sich der Aufwand dafür in einem Laboratorium, das hauptsächlich Reihenuntersuchungen vornimmt, in kurzer Zeit bezahlt macht.

Die Gesamtschaltung unserer Anlage geht aus Abbildung 4 hervor. Die Anordnung ist dabei so getroffen, daß Ein- und Ausschaltungen mit Druckknöpfen vorgenommen und die jeweiligen Schalterstellungen von Glimmlampen angezeigt werden. Durch die Verwendung von Zeitrelais werden die von den Schaltern kommenden Kommandos nicht unmittelbar durchgeführt; eine zweite Gruppe von Signallampen zeigt deshalb den jeweils erreichten Schaltzustand an.

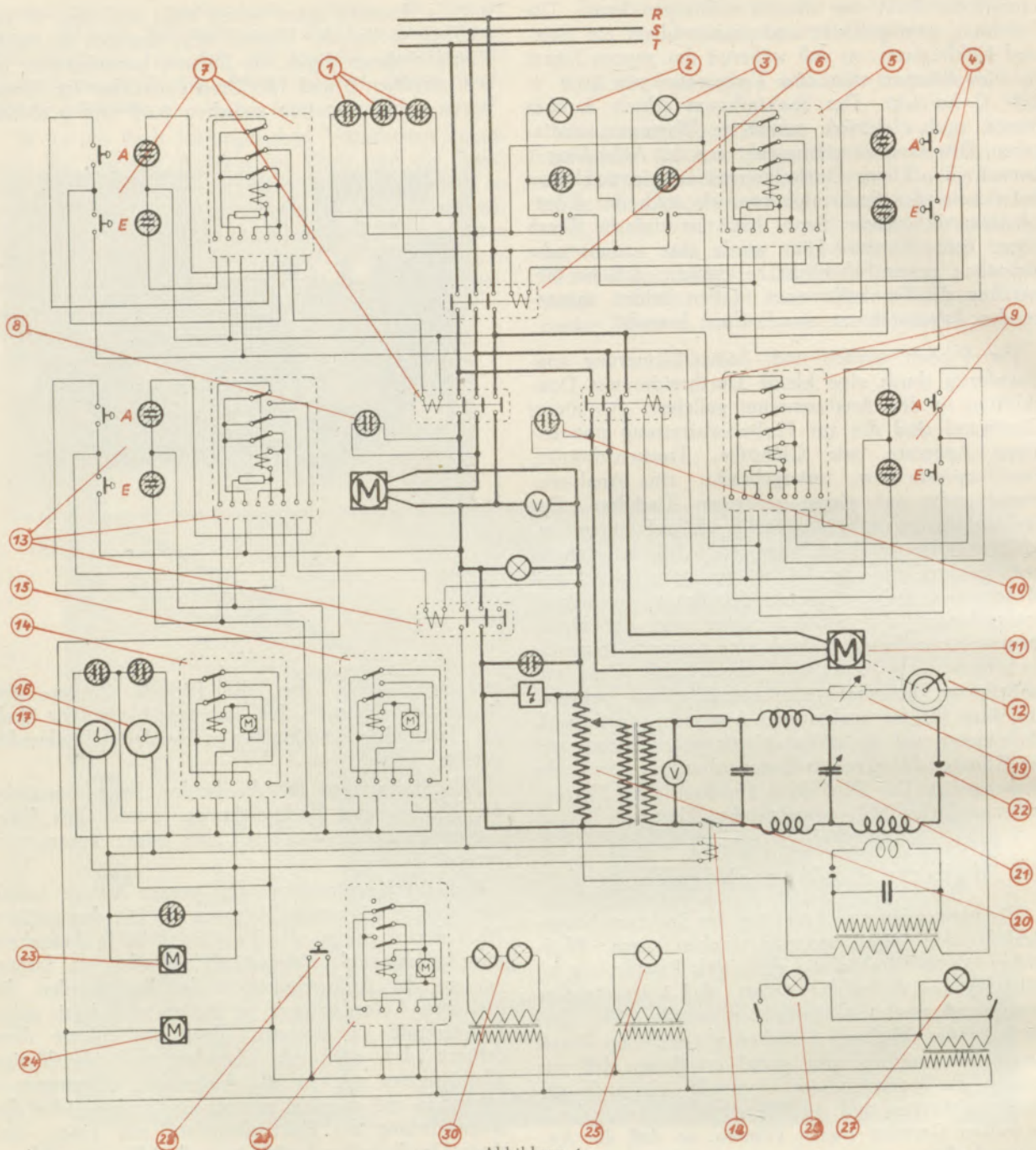


Abbildung 4
Schaltzeichnung

- | | | | |
|----|--|----|--|
| 1 | Phasenlampen | 16 | Synchronuhr für Vorfunkdauer |
| 2 | Beleuchtungs- und Warnlampen für Schaltraum | 17 | Synchronuhr für Belichtungsdauer |
| 3 | Beleuchtungs- und Warnlampen für Motorenraum | 18 | Relais zur Einschaltung des Bogen-(Niederspannungs-
funken-)kreises nach Beendigung der Vorfunkzeit |
| 4 | Druckschalter für Ein- und Ausschaltung (Hauptschalter) | 19 | Regelwiderstand des Zündkreises |
| 5 | Halterelais zu 6 | 20 | Regeltrafo des Bogenkreises |
| 6 | Schutzschalter mit Überstrom- und Nullsicherung | 21 | Variable Kapazität des Bogenkreises |
| 7 | Schaltgruppe II für Entlüftung, UV-Beleuchtung der
Funkenstrecke und Skalenhilfsbeleuchtungen | 22 | Arbeitsfunkenstrecke |
| 8 | Kontroll-Lampe dazu | 23 | Steuermotor für Elektrodenrotation |
| 9 | Schaltgruppe III für Synchronmotor | 24 | Steuermotore für Mechanik (schematisch) |
| 10 | Kontroll-Lampe dazu | 25 | Projektionslampe für Elektrodenjustierung |
| 11 | Synchronmotor des Unterbrechers 12 | 26 | Beleuchtung für Spalt |
| 12 | Unterbrecher mit variabler Kontaktzeit | 27 | Beleuchtung für Kassettenstellung |
| 13 | Schaltgruppe IV für den Hochspannungskreis | 28 | Kontakt für Zeitrelais-Skalenlampe |
| 14 | Zeitrelais für gesamte Funkzeit | 29 | Zeitrelais dazu |
| 15 | Zeitrelais für Vorfunkzeit, beide zwischen 0-5 Minuten
einstellbar | 30 | Lampe zum Kopieren der Wellenlängen-Skala auf die
Platte, mit Kontroll-Lampe am Schaltbrett |

Zum Schutze gegen Unfälle durch Hochspannung sind an den Türen der beiden Schalträume Kontakte angebracht, die beim Öffnen die ganze Anlage stromlos machen und gleichzeitig die betreffenden Räume beleuchten. Es ist daher unmöglich, die Anlage in Betrieb zu nehmen, ehe nicht beide Türen geschlossen sind. Dies war aus dem Grunde notwendig, als beide Räume getrennt gebaut wurden, um Lärm und Staub des Synchronmotors vom Arbeitsraum fernzuhalten.

Die beiden Druckkontakte 4 bedienen über das Halterelais 5 den Hauptschalter 6, einen Motorschutzschalter mit Überstrom- und Nullspannungssicherung. Diese Kombination ist im ganzen viermal (4, 7, 9 und 13) vertreten und so geschaltet, daß z. B. der Hochvoltkreis nicht unter Spannung gesetzt werden kann, ehe alle vorher notwendigen Vorbereitungen getroffen wurden.

Während der Aufnahme einer Serie, z. B. einer Platte, bleiben die ersten drei Gruppen dauernd eingeschaltet und die Bedienung beschränkt sich auf das jeweilige Einschalten der Gruppe 4. Damit wird, außer dem Kontaktschluß des Hochvoltkreises, eine ganze Reihe von Vorgängen begonnen: zunächst muß die Hilfslampe zur Justierung der Elektroden abgeschaltet werden, die Glaslinse zur Projektion des Schattenbildes auf den Schirm der Zwischenabbildung sowie letzterer selbst aus dem Strahlengang ausgeklappt und die Arbeitselektrode gedreht werden. Die Vorfunkzeit (ohne Niedervoltkreis) kann über das Zeitrelais 15, die Funk-(Belichtungs-)zeit über 14 auf den verlangten Wert eingestellt werden, wobei eine Kontrolle der tatsächlichen Zeiten durch die zugeordneten Synchronuhren 16 und 17 erfolgt. Beide Relais lassen sich zwischen 0 und 5 Minuten regulieren und steuern mit einer Genauigkeit von einer Sekunde.

Mit Beendigung der Vorfunkzeit wird das Relais 18 geschlossen, welches den Niederspannungskreis schließt, ein Grünglas vor die Funkenstrecke gedreht und die Beleuchtungslampen an Spalt und Kassette gelöscht; als letzter Vorgang folgt noch die Öffnung des Verschlusses vor dem Spalt.

Nach Ablauf der vorgewählten Belichtungszeit schaltet sich die Zeitautomatik aus, die Plattenkassette wird nach Art des Vorschlages von Keck (6) vorgeschoben; damit befindet sich die Anlage elektrisch und mechanisch in dem Zustand, den sie vor Betätigung des Kontaktes 13 hatte. Nach Auswechslung der Elektroden kann die nächste Aufnahme folgen. Die kleinen Verzögerungen zwischen den einzelnen Vorgängen, die von einer einzigen Kontaktstelle aus befohlen werden, aber nacheinander ablaufen sollen (z. B. muß der Verschluß als letztes Glied öffnen, aber als erstes schließen u. a. m.), haben wir dadurch erreicht, daß wir sowohl mit Magneten, als auch mit Motoren verschiedener Untersetzung arbeiten, so daß sich die verlangten Reihenfolgen, die in umgekehrter Richtung nicht unbedingt auch umgekehrt bleiben müssen, rein mechanisch erreichen ließen. Die gesamte Einrichtung, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, arbeitet über zwei Jahre klaglos und hat sich in jeder Hinsicht bewährt.

3. Schnellphotometer:

Unser Schnellphotometer (Abb. 6) ist eine Konstruktion, die sich an die bewährten Bauformen von Zeiß-Hansen, Bausch & Lomb sowie Hilger anlehnt, doch mußten wir angesichts der doch beschränkten Möglichkeiten unserer Werkstätten z. B. auf die sehr praktische Skalenprojektion (Zeiß) verzichten und sie durch eine einfachere ersetzen. Sein grundsätzlicher Aufbau geht aus Abb. 5 hervor.

Die Spektralplatte liegt waagrecht mit der Schichtseite nach oben auf einem Tisch mit Koordinatenbewegung und kann durch Verstellung der Seitenführung justiert werden. Der Übergang von einem zum nächsten Spektrum wird von Hand aus vorgenommen, die Längsbewegung erfolgt über eine Spindel mit Spannmutterführungen entweder durch einen kleinen Motor oder von Hand aus. Der Motor ist in bezug auf seine Drehrichtung umschaltbar und besitzt eine Magnetankerbremse, die ihn unmittelbar nach Ausschaltung zum Stehen bringt. Die Geschwindigkeit der Tischbewegung in dieser Richtung beträgt etwa 3 mm/Sek., so daß der Bereich zwischen 2700 und 3300 Å in 10 Sek. durchlaufen wird. Zwei gegenseitig gesperrte Bedienungsdrehschalter erlauben, den Motor in der jeweils erforderlichen Richtung einzuschalten.

Die Verschiebung des Plattentisches mit so hoher Geschwindigkeit erlaubt es nicht, die gewünschte Linie unmittelbar richtig einzustellen, so daß die Ankerwelle auch von Hand aus gedreht werden kann. Die Feinsteinstellung erfolgt schließlich auf optischem Wege wie beim Photometer nach Hansen durch Drehung einer planparallelen Platte mit einem Hebel, der infolge seines Gewichtes die Platte immer in die senkrecht zur optischen Achse stehende Mittellage zurückführt.

Ein achromatisches Objektiv bildet den Vorspalt in der Ebene der Platte ab und ist zu diesem Zwecke mit einem Trieb ausreichend verstellbar. Die Beleuchtung des Vorspaltes erfolgt in Diaprojektion über ein achromatisches Kondensorsystem von einer Niedervoltlampe aus, die allseitig verstellbar und damit zentrierbar ist. Dabei ist das Kondensorsystem so weit beweglich, daß sich auch die Wendel der Lampe in der Plattenebene und daher auch auf der Spaltfläche abbilden läßt, was die Zentrierung sehr erleichtert. In den Lichtweg sind außerdem noch zwei optische Filter einschaltbar, um den Lichtstrom in gewünschten Stufen schwächen zu können.

Die gemeinsame Abbildung der Spektrallinie und des Vorspaltes besorgt ein Mikroskop-Objektiv, das für Gebrauch „ohne Deckglas“ korrigiert ist, über die schon erwähnte optische Feinstverstellung und ein Pentagon-Prisma auf dem Spaltschirm bei einer linearen Vergrößerung von rund 50 : 1. Es wird eine Fläche von $0,35 \times 0,014$ mm zur Photometrierung effektiv benützt. Der Spalt ist 20 mm hoch, seine Breite kann durch eine Mikrometerschraube auf $\frac{1}{100}$ mm genau eingestellt werden. Die Spaltbreite ist bei 0,80 mm etwa $\frac{2}{3}$ der Bildbreite der Linie, wenn mit 0,015 mm Spaltbreite am Spektrographen gearbeitet wird.

- 1 Projektionslampe
- 2 Verstellbarer Kondensator
- 3 Vorspalt
- 4 Meßplatte
- 5 Objektiv
- 6 Optische Feineinstellung
- 7 Spaltebene
- 8 Photozelle
- 9 Projektionslampe für Vergleichsplatte
- 10 Vergleichsplatte
- 11 Projektionsebene
- 12 Verstellbare Marke
- 13 Längsverstellung, Motortrieb

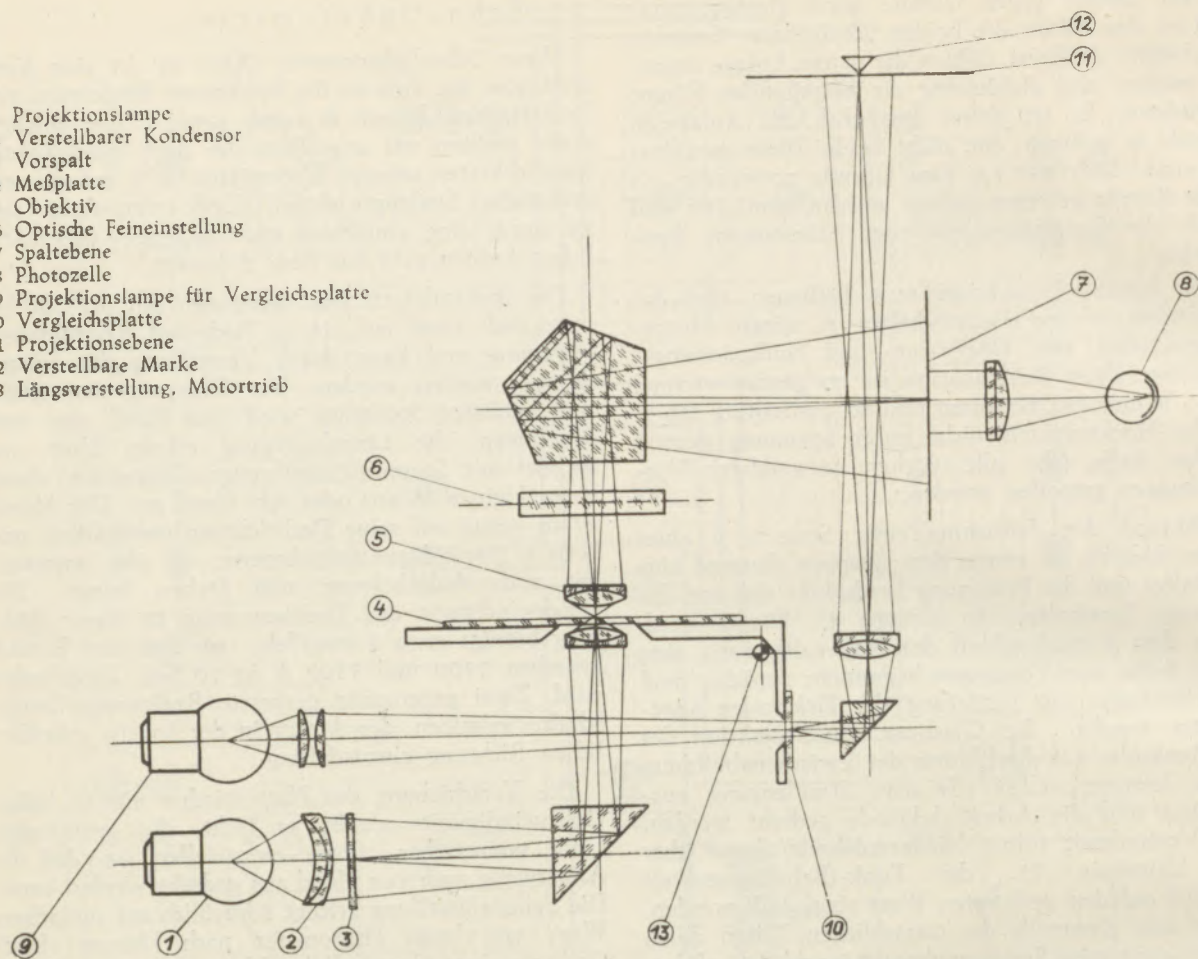


Abbildung 5
Strahlengang

Zwischen dem Spalt und der Photozelle (Phillips Nr. 3538) ist noch ein abbildendes System angeordnet worden, das sich insbesondere für die Abhaltung von Falschlicht von der Zelle sehr bewährt.

Damit das Aufsuchen der Meßlinien erleichtert wird, ist an der Rückseite des fahrbaren Tisches eine Originalaufnahme mit darüber kopierter Wellenlängenskala montiert. Dieser Streifen wird durch ein schwach vergrößerndes Objektiv $f = 5$ cm auf einer zweiten Projektionsfläche abgebildet. Die Vergrößerung ist hier so gewählt, daß auf der Projektionsfläche immer mindestens eine Bezifferung der Wellenlängenskala sichtbar ist; da die letztere nicht genau mit den effektiven Wellenlängen korrespondiert, ist das erwähnte Musterspektrum darüber kopiert.

Die Meßplatte wird an die seitlichen Anschläge des Objektisches angelegt. Da die Platte in die Kassette nicht immer gleich eingelegt wird, ist an der Projektionsfläche ein beweglicher Zeiger vorgesehen. Man stellt mit seiner Hilfe an einer charakteristischen Liniengruppe die Koinzidenz zwischen den beiden Projektionsbildern her und kann dann, da beide Platten synchron verschoben werden, spielend leicht die jeweils gewünschte Meßlinie auffinden.

Wir beabsichtigen, das Instrument später noch weiter so zu automatisieren, daß auf der Hilfsplatte die Meßlinien angezeichnet werden und die Bewegung des Motors bei ihrer Erreichung photoelektrisch hemmen.

Die Photozelle benötigt eine Treibspannung von 70 V, die in einem kleinen Elektronenröhren-Gleichrichter mit Glimmstreckenstabilisierung aus dem Lichtnetz gewonnen wird. Die Spannungskonstanz ist so hoch, daß selbst Verringerungen der Netzspannung auf 80 % des Sollwertes keinen merkbaren Einfluß auf die Messung ausüben. Der Photostrom wird mit einem Spiegelgalvanometer (Ruhstrat, Type SSG 10) gemessen, wobei der Gesamtwiderstand im Zellenkreis so abgestimmt wurde, daß sich der Meßwert aperiodisch einstellt.

Die Ablesung erfolgt mittels einer Fernrohrlupe, so, daß man immer an ein und derselben Stelle beobachten kann. Zu diesem Zweck wird das Bild der Skala (an der Decke des Raumes, von rückwärts mit einer Leuchtstoffröhre beleuchtet) über einen vorder-versilberten Umlenkspiegel, d. i. nach geometrischer Strahlenteilung, durch die Lupe beobachtet.

Die Skala aus Plexiglas trägt eine 700 mm lange Teilung in Schwärzungswerte nach Seidel (7), hat dementsprechend ihren Nullpunkt in der Mitte und ist bis zu $W = 2,00$ geteilt. Um eine Verwechslung der positiven und negativen Werte zu vermeiden, sind die Bezifferungen oberhalb, bzw. unterhalb der Skalenteilung angebracht. Die reproduzierbare Genauigkeit liegt bei 0,5 pro Mille, so daß auch bei hohen Seidel-Werten bis 1,6 noch halbe Hundertstel sicher erfaßt werden.

B) Arbeitsverfahren:

1. Auswertung:

Die quantitative Emissions-Spektalanalyse setzt eine funktionelle Abhängigkeit zwischen emittierter Lichtmenge I und anwesender Stoffmenge X voraus. Die Wahl der Anregungsbedingungen muß so erfolgen, daß die Kurvenlage dieser Funktion optimal wird. Wenn als Empfänger der integralen emittierten Lichtmenge die photographische Platte verwendet

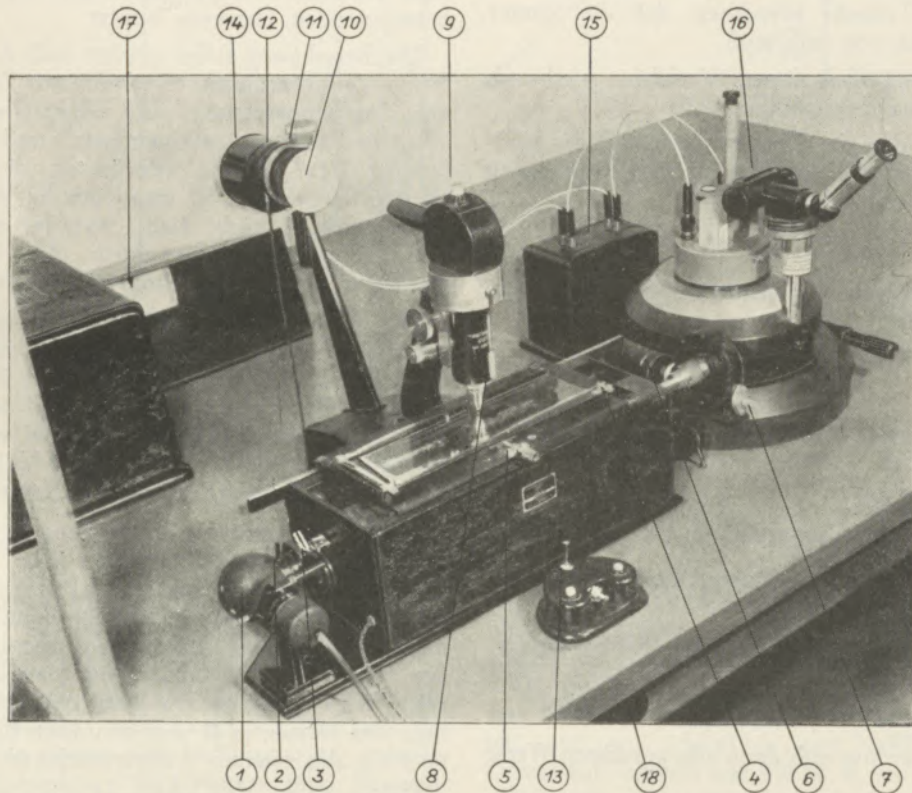


Abbildung 6
Photometer

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 Beleuchtungslampe 6 V 30 Watt | 10 Projektionsschirm mit Spalt |
| 2 Verstellbarer Kondensator | 11 Spaltmikrometer |
| 3 Filterträger und Vorspalt | 12 Photoverschluß |
| 4 Plattenjustierung | 13 Betätigung für 12 |
| 5 Querverstellung der Platte | 14 Photozelle |
| 6 Motor für Längsverstellung | 15 Treibspannungs-Gerät |
| 7 Handantrieb der Längsverstellung | 16 Ablesevorrichtung des Spiegelgalvanometers |
| 8 Opt. Feinverstellung | 17 Projektionsfläche für Hilfsbild mit verstellbarem Zeiger |
| 9 Opt. Höhenverstellung | 18 Zeigerverstellung hierzu |

Bei der Konstruktion des Photometers wurde darauf Wert gelegt, daß alle notwendigen Handgriffe mit der linken Hand erreichbar sind, so daß die Rechte für die Notizen oder Bedienung des Auswertgerätes frei bleibt.

Das Instrument arbeitet sehr rasch; die Vermessung einer Platte mit 14 Spektren, je 6 Linien, verlangt nur 40 Minuten, so daß im Durchschnitt 30 Sek. je Messung, Notiz usf. erforderlich sind.

wird, muß ferner ihre Schwärzungskurve bekannt sein, d. h. die Abhängigkeit zwischen der meßbaren Schwärzung und der Lichtmenge, die sie verursacht hat.

Es genügt aber trotz Kenntnis beider Funktionen keinesfalls, zur Berechnung der Konzentration X eines Bestandteiles A der Probe einfach die Schwärzung einer ihm zugeordneten Linie zu messen, da sich die Anregungsbedingungen nicht so konstant halten lassen, wie dies hier notwendig wäre. Man

muß vielmehr so vorgehen, daß man das Verhältnis der Schwärzungen der Linien von zwei oder mehr Stoffen bestimmt und kann dann daraus auf die gesuchte Konzentration des einen rückrechnen. Dies wird dann besonders einfach, wenn man die Konzentration des Vergleichsstoffes als konstant ansehen kann. Von den im Magnesit anwesenden Stoffen ist aber kein einziger in stets gleichbleibenden Mengen vorhanden, so daß man entweder eine Vergleichssubstanz einführen oder alle Stoffe messen muß, die in nennenswerter Menge vorhanden sind. Im letzteren Fall läßt sich dann der gesuchte Wert unter Benützung der Tatsache berechnen, daß die Summe aller Werte gleich 100 sein muß.

Eine Auswertung nach diesem Verfahren wird nach folgendem Schema durchgeführt:

Gemessen werden die Schwärzungen S der Meßlinien aller Stoffe, die in nennenswerter Menge in der Probe anwesend sind, also z. B.

$$S_{Mg}, S_{Si}, S_{Fe} \text{ usf.}$$

und die zugehörigen Verhältnisse, auf eine dieser bezogen, errechnet:

$$\frac{S_{Si}}{S_{Mg}}, \frac{S_{Fe}}{S_{Mg}} \text{ usf.}$$

so daß sich unter Benützung der schon angeführten Bedingung, wonach:

$$\% \text{ MgO} + \% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \dots + \text{kleine Verunreinigungen} = 100$$

sein muß, zunächst der Absolutwert für MgO aus der Gleichung:

$$\% \text{ MgO} = \frac{100 - \text{nicht gemessene kleine Verunreinigungen}}{1 + \frac{S_{Si}}{S_{Mg}} + \frac{S_{CaO}}{S_{Mg}} + \frac{S_{Fe_2O_3}}{S_{Mg}} + \dots}$$

berechnen läßt, woraus sich dann alle gesuchten Werte finden lassen.

Die scheinbar umständliche Berechnung läßt sich mit Hilfe von Nomogrammen zwar recht schnell ausführen, hat aber den Nachteil, daß immer alle Bestandteile gemessen werden müssen, auch wenn nur ein Wert gesucht ist. Dies bedeutet nicht nur einen Zeitverlust, sondern auch eine Einbuße an Genauigkeit, da sich die Fehler der Einzelmessungen entsprechend auswirken.

Wir halten daher dieses Verfahren in Fällen geeignet, wo (8) (9) nur zwei oder drei Elemente in wesentlichen Mengen anwesend sind und daher auch bestimmt werden müssen. Dies ist bei der Magnesitanalyse nicht der Fall; hier wünscht man oft nur einen oder zwei Stoffe zu kennen, hat aber mindestens fünf in erheblicher Konzentration vorliegen.

Das zweite Auswertungsverfahren benützt als Berechnungsgrundlage einen Drittstoff („internal standard“), der in der Probe selbst nicht vorhanden sein soll. Er wird in genau bekannter, sonst aber frei gewählter Menge der Probe zugemischt. Die Bestimmung erfolgt wie oben, aber unter Bezugnahme auf die Schwärzung der Meßlinien des zugesetzten Stoffes. Da dessen Mischungsverhältnis zur Probe bekannt

ist, ergeben sich die gesuchten Prozentwerte (bei Benützung von Eichkurven, die ein für allemal ermittelt wurden) direkt. Für n zu bestimmende Elemente sind daher $n + 1$ Schwärzungsmessungen notwendig, so daß dieses Verfahren besonders dann praktisch ist, wenn nur wenige Stoffe zu bestimmen sind.

Der Hauptnachteil dieses sonst sehr eleganten Verfahrens liegt zweifellos darin, daß es kaum einen allen Bedingungen entsprechenden Zusatzstoff gibt, der also ähnliche Verdampfbarkeit, günstige Linienlage, ähnliche Anregungsspannung usw. wie die zu bestimmenden Elemente besitzt.

Die Berechnung selbst erfolgt nach dem leitprobenfreien Verfahren, d. h. es werden mit Proben bekannter Zusammensetzung die Schwärzungsverhältnisse ein für allemal aufgenommen und zur Eichung benützt. Da wir die Schwärzung direkt in Seidelwerten aufnehmen, ist eine einfache, rein graphische Auswertung möglich, wobei nur der obere Teil der Schwärzungskurve, die durch die Seideltransformation nicht gestreckt wird, vermieden werden muß.

Wir benützen zur Ermittlung der gesuchten Prozentzahlen eine Art Rechenschieber mit einem verlängerten Läufer, der die Teilungen für die Seidelwerte des Bezugselementes (WB) und des Elementes X auf Körper und Zunge trägt. Dabei sind die Bezifferungen so gehalten, daß man lediglich beachten muß, ob der Meßwert positiv oder negativ ist (Abb. 7).

Man beginnt mit der Auswertung so, daß der Nullpunkt der Zungenteilung über den Wert für WB geschoben wird, so daß jetzt alle WX um den um WB verringerten Betrag vom Nullpunkt des Instrumentes aufgetragen sind. Schiebt man den Läufer auf den Wert für WX, dann erhält man den Betrag für $WX - WB$ und daher im Schnittpunkt mit der Eichlinie des Elementes X den gesuchten Betrag für % X im Falle des zweiten Auswertverfahrens.

Unsere kleine Vorrichtung hat gegenüber bekannten (10) den Nachteil, daß bei einem Wechsel der Plattensorte alle Eichlinien neu zu zeichnen sind, während dort nur die Schwärzungskurve allein ausgetauscht werden muß. Ferner können die allenfalls notwendigen Korrekturen für die Untergrundschwärzung nur nach dem Näherungsverfahren nach Pfeilsticker (11) vorgenommen werden, doch haben sich solche als meist entbehrlich gezeigt.

Der große Vorteil derartiger Rechenapparate liegt zweifellos darin, daß man die gesuchten Prozentzahlen ohne jede Zwischennotiz direkt aus den Photometerwerten erhält und sich bei einer Änderung im Aufnahmeverfahren sehr rasch über die neuen Grenzen informieren kann.

2. Methodik:

Zu Beginn unserer eigenen Arbeiten lagen schon einige Veröffentlichungen vor, die sich mit der Anwendung spektrochemischer Methoden auf ähnliche Fälle wie Ofenschlacken (12), keramische Produkte (13) (14), Zement (15) (16) befaßten, so daß eine Linie für unsere Versuche gegeben war. Im allgemeinen bevorzugen die amerikanischen Autoren die An-

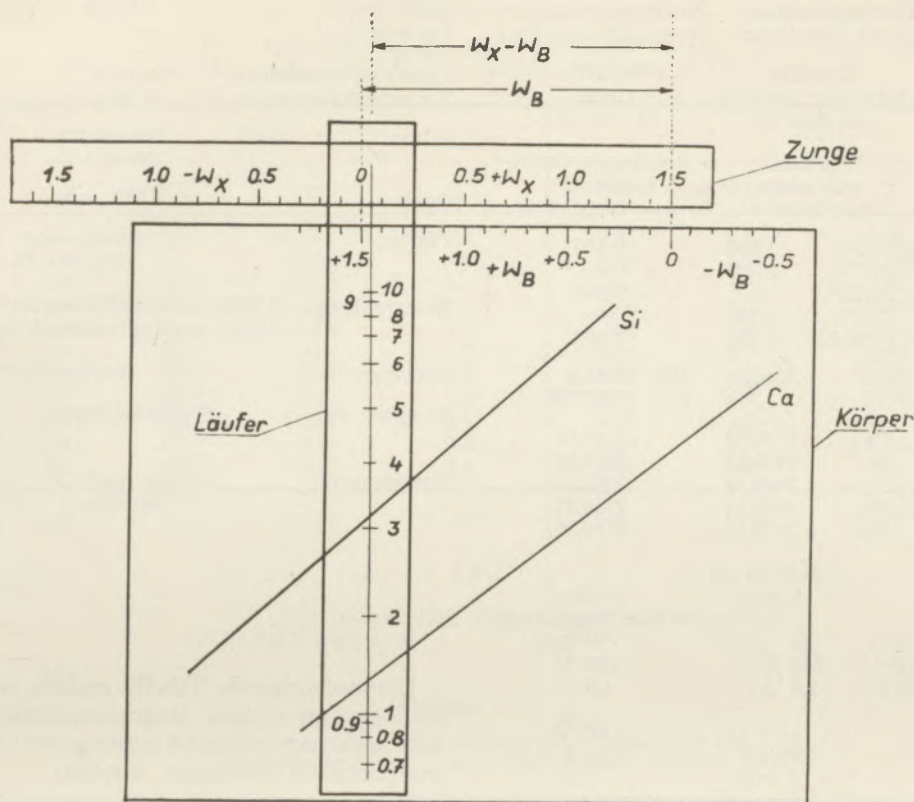


Abbildung 7
Auswertgerät (Skizze)

regung mit dem Mittelspannungsfunken („Multi-source“), doch sind auch sehr gute Ergebnisse mit dem Gleichstrombogen zu erhalten (17) (18).

Zusammenfassend ist diesen Arbeiten zu entnehmen, daß die stärkere makroskopische Erhitzung der Probe durch den Bogen eine Fraktionierung entsprechend der verschiedenen Siedepunkte ihrer Bestandteile bewirkt, so daß solche Methoden grundsätzlich die vollständige Verdampfung einer kleinen, gegebenen Probemenge verlangen (19) (20).

Bei der wesentlich energiereicheren, aber äußerst kurzzeitigen Anregung durch den Feußnerfunken mit großer Kapazität oder den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker tritt die Fraktionierung wesentlich schwächer in Erscheinung, besonders dann, wenn man durch geeignete Elektrodenführung dafür sorgt, daß immer frische Stellen der Pastille abgefunkt werden. Daraus folgt auch eine Zeitersparnis, so daß wir uns für die letztere Anregungsart entschieden haben.

Magnesiumkarbonat und -oxyd sind kalt elektrische Nichtleiter, so daß sie mit leitenden Substanzen gemischt werden müssen. Wir haben sowohl mit Kupferpulver, als auch mit Graphit (National Carbon Comp. N. Y. Grade Sp I) gearbeitet, wobei letzterem der Vorzug zu geben ist, zumal besonders beim Niederspannungsfunken die Ca-Linien dadurch stärker werden. Es ist anzunehmen, daß Graphit nicht nur zur gleichmäßigeren Verdampfung beiträgt (15), sondern auch als Reaktionspartner auftritt. Weiter hat sich in Übereinstimmung mit vielen Autoren (8) (15)

(19) (20) die Zumischung von relativ leichtflüchtigen und auch leicht anregbaren Salzen als wichtig erwiesen. In Anlehnung an Literaturstellen haben wir SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$, NaBF_4 , NaBO_2 und NaF untersucht. Da NaF schwer rein erhältlich ist, sind wir schließlich zum NaBF_4 übergegangen. Dieses Salz enthält nur 9,9 % B, so daß es (s. w. u.) gleichzeitig als „internal standard“ dienen kann.

Trotz seines relativ niedrigen Schmelzpunktes eignet es sich im Falle der direkten Untersuchung von Magnesiumkarbonat (Rohmagnesit) dennoch sehr gut, weil das Karbonat sich im Funken so verhält, als ob es bei tiefen Temperaturen „verdampfen“ würde. Offenbar wird durch den Zerfall (bei etwa 900 Grad Celsius) eine große Substanzmenge in den Funken geblasen und damit wesentlich stärkere Anregung verursacht, als wenn Oxyde abgefunkt würden. Von dieser „Bläserwirkung“ machen andere Autoren (19) (22) durch Zusatz von z. B. NH_4Cl in ähnlicher Weise Gebrauch.

Es ist aber zu beachten, daß die Bläserwirkung mit der Karbonatmenge variiert, so daß nur verhältnismäßig reine Rohmagnesite auf diese Weise untersucht werden dürfen. Trotz eines gewissen Zeitverlustes ziehen wir es daher vor, die Proben vor der Abfunktung zu verglühen, damit dann Roh- und Sintermagnesitproben in gleicher Weise behandelt werden.

Die Zusammenstellung gibt einen Überblick über die von uns bisher angewandten Untersuchungsmethoden:

Anregung:	Hochspannungs- funke (Feußner)	Niederspannungs- funke (Pfeilsticker)	Widerstand:	1 Ohm	10 Ohm
			Funkdauer:	—	0,07 Sek
			Pause:	—	0,35
Elektroden obere	Pastille schwach gewölbt 10 mm Ø	Pastille flach 10 mm Ø	Elektrodenabstand:	2,0 mm	1,6 mm
			Zwischenbildblende:	5 mm	offen
untere	Pastille wie oben feststehend	Reinkupferdraht 2 mm Ø fest	Filter:	Dreistufen 100/24/4 %	Zweistufen 100/20 %
Zusammensetzung der Pastille	Probe 1,000 SrCl ₂ 0,300 NaBF ₄ — Co ₃ O ₄ 0,100 Graphit 0,700	0,400 — 0,200 — 0,800	Platte:	Guilleminot lente, Gevaert 23 D 36	
Bezugslinien:	Co 3044,01	Mg 2781,4 (B) (2496,78)	Entwicklung:	5 Min. automatisches Schaukelbad 20 °C Metol — Hydrochinon Agfa 20	
Mefllinien:	Ca 3179,33 Si 2516,12 Al 3082,16 Fe 2750,87 Mn 2576,10	3158,87 2516,12 3082,16 2750,87 2576,10	Trocknen:	Warmluftstrom	
			geeignet für:	Sintermagnesit	Sintermagnesit (Rohmagnesit)
			Berechnung:	direkt, auf Co bezogen	indirekt, auf Mg bezogen (direkt, auf B bezogen)
Spektrograph:	Zeiß Q 24				
Vorfunklen:	15 Sek.	5 Sek. ohne Bogenkreis			
Belichten:	60 "	30 Sek.			
Eingangsspannung:	220 V	220 V			
primäre Stromstärke:	2,0 A	1,5 A			
Bogenkreis- primärspannung:	—	90 V			
Kapazität:	8000 pF	bis 2 µF			
Induktivität:	2 mH	—			

3. Ergebnisse:

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung von einigen Magnesitanalysen, die chemisch und spektrochemisch (Anregung mit dem Hochspannungsfunken) untersucht wurden:

Tabelle 1
Sintermagnesit, Bezugselement Co

Platte Nr.	SiO ₂				CaO			
	analyt. %	spektr. %	Δ	Δ%	analyt. %	spektr. %	Δ	Δ%
166	3,33	3,3	0,0	0	1,90	1,9	0	0
	3,42	3,4	0,0	0	1,89	2,3	+0,4	21
	4,53	4,7	+0,2	5	3,74	3,4	-0,3	9
	4,89	5,0	+0,1	2	4,4	4,2	-0,2	5
167	4,69	4,9	+0,2	4	4,7	4,8	+0,1	2
	5,2	5,7	+0,5	10	3,25	3,1	-0,2	6
	4,53	4,8	+0,3	7	7,00	7,4	+0,4	6
	3,05	3,1	0,0	0	3,04	2,5	-0,5	18
	4,95	5,4	+0,4	9	4,82	4,3	-0,5	11
	2,72	2,4	-0,3	11	3,56	3,5	-0,1	2
	3,25	3,0	-0,3	10	3,59	3,7	+0,1	3
	5,2	5,6	+0,4	8	3,99	3,9	-0,1	2
	4,33	4,5	+0,2	5	4,28	5,0	+0,7	17
	2,36	2,3	-0,1	4	3,76	4,2	+0,4	11
168	2,34	2,4	+0,1	4	3,75	4,1	+0,3	8
	2,54	2,3	-0,1	4	3,35	3,8	+0,4	12
		2,5				3,8		
	3,36	3,0	-0,4	12	2,01	1,9	0,0	0
		2,9				2,1		
	2,32	2,2	-0,1	4	4,58	5,8	+0,9	16
		2,2				5,8		
4,76	5,0	-0,2	4	2,5	2,5	0,0	0	
Mittelwerte:	3,75	3,67	-0,09	2,7	3,68	3,82	+0,14	3,7
mittlerer Fehler = $\sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$				7,0				10,7

Tabelle 2

Rohmagnesit, Bezugsselement: Bor
Anregung mit dem Niederspannungsfunken:

Anal. Nr.	SiO ₂				CaO			
	chem.	spektr.	△	△%	chem.	spektr.	△	△%
7932	1,93	2,0	+0,07	3,6	3,95	3,7	-0,25	6,3
7933	1,11	1,1	-0,01	0,9	1,65	1,6	-0,05	3,0
7934	2,52	2,6	+0,08	3,2	5,28	4,7	-0,48	9,3
7936	2,06	2,3	+0,24	11,7	3,86	3,5	-0,36	9,3
7937	1,29	1,2	-0,09	7,0	1,94	1,8	-0,14	7,2
7938	2,64	2,6	-0,04	1,5	5,10	4,7	-0,40	7,9
7939	2,13	2,3	+0,17	8,0	3,84	4,2	+0,36	9,3
7941	2,73	2,9	+0,17	6,2	4,77	4,6	-0,17	3,6
7954	1,94	2,0	+0,06	3,1	4,10	4,5	+0,4	9,8
7955	1,26	1,3	+0,04	3,2	1,76	1,9	+0,14	8,0
7956	2,83	2,6	-0,23	8,1	5,59	5,8	+0,21	3,7
Mittelwerte:	2,04	2,08	+0,04	5,1	3,80	3,73	-0,07	7,0
mittlerer Fehler der Einzelmessung				6,3 %				7,8 %

Die Werte sind auf CO₂ = 0,00 % berechnet.

Tabelle 3

Streuungen der spektrochemischen Analysen bei
Wiederholung auf drei verschiedenen Platten.

Anal. Nr.	SiO ₂			CaO		
	absoluter Wert in %	absoluter Fehler	Fehler in % d. Meßwertes	absoluter Wert in %	absoluter Fehler	Fehler in % d. Meßwertes
7884	1,78	-0,14		2,50	-0,16	
	1,98	+0,06		2,75	+0,08	
	2,00	+0,08		2,75	+0,08	
	Ø 1,92	± 0,09	4,9	2,66	± 0,11	4,3
7897	1,00	-0,07		2,25	+0,18	
	1,02	-0,05		2,00	-0,07	
	1,18	+0,11		1,96	-0,11	
	Ø 1,07	± 0,08	7,2	2,07	± 0,12	5,8
7899	2,30	+0,09		3,30	-0,17	
	2,15	-0,06		3,55	+0,08	
	2,18	-0,03		3,55	+0,08	
	Ø 2,21	± 0,06	2,7	3,47	± 0,11	3,2
Mittlerer prozentualer Fehler			5,0			4,4
Mittlere absolute Abweichung		± 0,07 %			± 0,11 %	

Die Tabellen zeigen, daß die Anregung mit dem Niederspannungsfunken etwas genauere Resultate liefert. Obwohl betont wird (23), daß Doppelaufnahmen nur dann genauigkeitsverbessernd werden, wenn sie wie in Tabelle 3 auf verschiedenen Platten gemacht werden, nehmen wir drei bis vier Aufnahmen (= Pastillen aus einer Einwaage) je Probe auf einer Platte auf, da die Trennung bei laufenden Arbeiten nicht möglich ist. Der mittlere Fehler verringert sich so auf etwa 4 % und erreicht damit die verlangte Grenze.

Die Eichkurven für Si, Ca, Fe, Al und Mn sind für die ersten drei Elemente bis 10 % gerade; höhere SiO₂-Gehalte machen uns bisher noch Schwierigkeiten (siehe dazu auch (18)), doch kommen solche kaum mehr praktisch vor. Dagegen möchten wir in diesem Zusammenhang erwähnen, daß es uns nicht gelungen ist, Eichkurven dadurch zu gewinnen, daß eine stark verunreinigte Probe mit reinem MgO stufenweise verdünnt wird, ähnlich wie bei (20) (24). Wir vermuten, daß die Ursache darin liegt, daß das zugesetzte MgO nicht so verdichtet wie die Probe

ist, so daß beim Abfunken volumsmäßig mehr MgO erfaßt wird, als gewichtsmäßig zu erwarten wäre und wir beabsichtigen, diese Frage noch genauer zu studieren.

4. Probenvorbereitung und Zeitschema:

Es ist schon eingangs erwähnt worden, daß es kein Lösungsmittel für alle Komponenten des natürlichen Magnesites gibt, so daß auch aus Gründen der Zeitersparnis von der zerkleinerten Probe ausgegangen werden muß. Da die spektrochemische Methodik nur sehr kleine Substanzmengen effektiv heranzieht, mußte der Zerkleinerung der Proben viele Mühe gewidmet werden, denn es läßt sich leicht errechnen, daß keine größeren Teilchen als 5—10 μ anwesend sein dürfen, wenn bei einer mittleren Dichte von 2,5 und einem Substanzverbrauch von 0,1 mg eine Genauigkeit von einem Fehlerprozent erreicht werden soll. Da derart feine Mehle für die chemisch-analytische Untersuchung nicht benötigt werden, haben wir uns einige kleine Schwingmühlen gebaut (Abb. 8), die bei einem Einsatz von 10 g Probe innerhalb von 15 bis 20 Minuten diese Mahlfineinheiten liefern. Sie sind aus im Einsatz gehärtetem Werkzeugstahl gefertigt. (\varnothing Licht 40 mm, Höhe Licht 60 mm, Kugel \varnothing 8,6 und 5 mm; Kugelfüllung 90 %, Amplitude 5 mm, Drehzahl des Antriebsmotors $n = 1400$ U/Min.).

In die größere der beiden Maschinen können bis zu sechs Mahlkörper gleichzeitig gegeben werden; wünscht man weniger Proben zu mahlen, tritt an

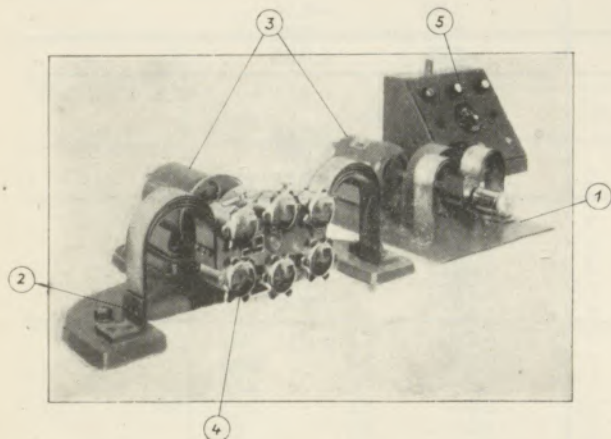


Abbildung 8
Schwingmühlen

- 1 Schwingmühle mit einem Mahlkörper
- 2 Schwingmühle für 6 Mahlkörper
- 3 Antriebsmotore dazu
- 4 Mahlkörper
- 5 Zeitschalter

Stelle der Mahlkörper ein Stahlstück mit gleichem Gewicht, um die Schwingungsverhältnisse nicht zu verändern. Das Mahlgut muß zuletzt mittels Magneten von Eisenteilchen befreit werden, die auch schon von den Vormühlen in die Probe kommen. Je nach

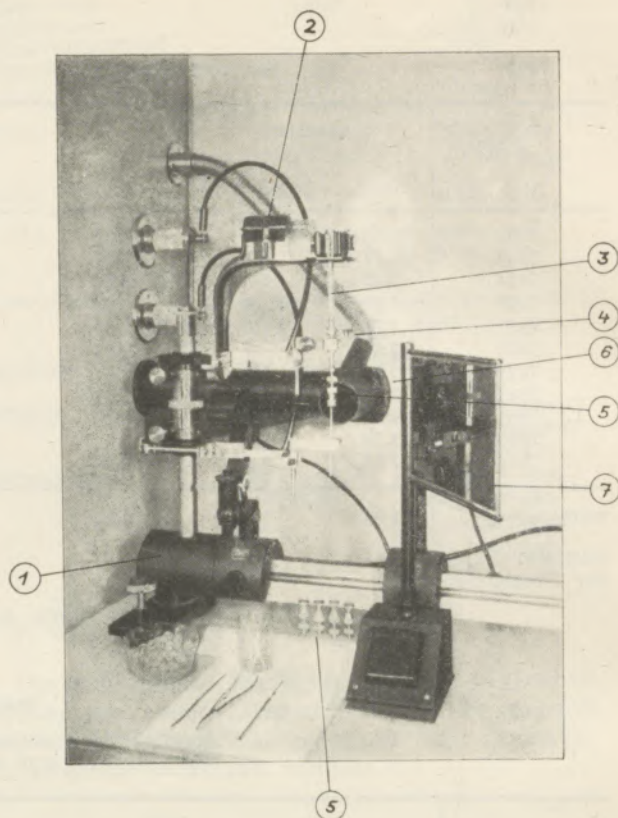


Abbildung 9

Stativ mit Drehelektroden

- 1 Funkenstativ (Zeiß)
- 2 Motor für Elektrodenbewegung
- 3 Isolierstrecke
- 4 Steuerung des Drehmittelpunktes
- 5 Obere (Dreh-)Elektrode
- 6 UV-Beleuchtung der Funkenstrecke und Absaugung
- 7 Drehbares Grün glas

der Größe des einlangenden Gutes zerkleinern wir in drei bis vier Stufen (Brecher, Scheibenmühle, Kugelmühle, Schwingmühle) und vierteln nach jeder Maschine.

Die Einwaage von Probe und Zusatzstoffen erfolgt auf einer normalen Analysenwaage, zur Mischung bevorzugen wir das gemeinsame Reiben in einer Achatschale vor dem Shaker (9) (16). Zur Pressung in die Pastillenform benutzen wir eine kleine Handpresse, die einen Preßdruck von etwa 400 kg/qcm erzeugt. Es ist nicht notwendig, besonders hohe Preßdrucke anzuwenden. Die Pastillen werden in versilberten Haltern, ähnlich wie bei (16) geklammert und in die Führung der Drehvorrichtung einfach eingeschoben. In Abb. 9 sind sowohl diese Halterungen, als auch die Drehvorrichtung abgebildet, die wir auf das Stativ von Zeiß montiert haben. Durch eine kleine Exzentersteuerung wird nach jeder vollen Umdrehung der Pastille ihr Drehmittelpunkt etwas verschoben, so daß immer andere Oberflächenteile vom Funken erreicht werden. Die Drehzahl (6 U. p. M.) ist dabei so mit der Belichtungszeit abgeglichen, daß praktisch die volle Oberfläche der Pastillen, d. i. etwa 0,7 qcm abgefunkt werden.

Vergleicht man die zur Durchführung einer Analyse notwendige Zeit mit der für die Analyse auf naß-chemischem Wege benötigten, dann sind die für die Feinstzerkleinerung erforderlichen 20 Minuten hinzuzurechnen. Werden je Analyse vier Aufnahmen gemacht, dann sind für Einwaage, Mischung, Aufnahme, Entwicklung, Photometrierung und Berechnung für drei Vollanalysen 2 Stunden erforderlich.

Es steht wohl außer Zweifel, daß diese Arbeitsgeschwindigkeit bei Anwendung rein chemischer Arbeitsmethoden nicht erreichbar ist.

Zusammenfassung.

Die Einrichtungen des spektrochemischen Laboratoriums in Radenthein werden beschrieben.

Die quantitative Bestimmung der Nebenbestandteile des Magnesits (Si, Al, Fe, Ca und Mn) ist wegen ihrer inhomogenen Verteilung und schlechten Verdampfbarkeit schwierig und erfordert besondere Maßnahmen bei Probenahme und Anregung.

Die Vollanalyse erfordert für drei Proben zwei Stunden, wobei eine Genauigkeit von 4 Fehlerprozenten erreicht wird; Die Methodik ist als Ergänzung der üblichen naßchemischen Analyse in solchen Fällen vorteilhaft, wo eine große Arbeitsgeschwindigkeit verlangt wird und höhere Fehlergrenzen limitiert werden können.

Summary.

The equipment of the spectrochemical laboratory in Radenthein is described.

The secondary ingredients of magnesite (Si, Al, Fe, Ca, Mn) are inhomogenously spread and their volatility is rather poor, therefore, a special handled sampling and excitation is required.

The total analysis of three samples takes about 2 hours attaining a mean deviation of 4 %.

As a supplement of the usual chemical analysis, the method shows great advantage, especially in urgent cases where quick action is necessary and a wider limit of error is permitted.

Résumé.

Les installations du laboratoire spectrochimique de Radenthein sont décrites.

La détermination quantitative des substances secondaires de la magnésie (Si, Al, Fe, Ca et Mn) est difficile à cause de leur répartition inhomogène et de leur vaporisation mauvaise, par conséquent la détermination nécessite des mesures spéciales à la prise des échantillos et à l'excitation.

L'analyse totale pour trois échantillos dure 2 heures et les erreurs moyennes s'élèvent à 4 %. Pour compléter l'analyse chimique habituelle par procédé humide la méthode est avantageuse dans tous les cas où une grande vitesse de travail est demandée et où des limites d'erreurs plus élevées peuvent être acceptées.

Literaturverzeichnis.

- (1) Radex-Rundschau 1949, 238, anonym.
- (2) A. Benedetti — Pichler, Z. Analyt. Chem. 61, 1922, 323.
- (3) K. Pfeilsticker, Z. Metallkunde, 30, 1936, 211.
- (4) F. Wolbank, Spectrochim. Acta 2, 1942, 150.
- (5) O. Masi, C. M. J. Vercelli, Ric. scient. e Progr. tecn. 12, 1941, 65.
- (6) P. H. Keck, Spectrochim. Acta III 1949, 599.
- (7) W. Seidel, s. H. Kaiser, Spectrochim. Acta 2, 1941, 41.
- (8) J. R. Churchill — R. G. Russel, Ind. Eng. Chemistry 17, 1945, 24.
- (9) C. W. Carlsson — J. T. M. Yü, Iron Steel 1950, 273.
- (10) H. Kaiser, Spectrochim. Acta IV, 1951, 351.
- (11) K. Pfeilsticker, Spectrochim. Acta 4, 1950, 100.
- (12) J. T. Rozsa, Metal Progress 51, 1947, 593.
- (13) R. W. Smith — E. J. Hoagbin, Journ. of the Am. Ceram. Soc. 29, 1946, 222.
- (14) J. T. Rozsa, Journ. of the Am. Ceram. Soc. 31, 1948, 280.
- (15) M. F. Hasler, C. E. Harvey — F. W. Barlay, Proc. of the Am. Soc. for Testing Mat. 48, 1948, 944.
- (16) A. W. Helz — B. F. Scribner, R. P. Nr. 1786, US Dep. of Comm. Büro Standard, 38, 1947, 439.
- (17) N. W. H. Addink — W. de Groot, Philips Revue 12, 1951, 341.
- (18) J. Gillis — J. Eckhout, Spectrochim. Acta 4, 1951, 284.
- (19) H. Zoellner, Ber. D. Keram. Ges. 28, 1951, 284.
- (20) F. Hegemann, ibid. 28, 1951, 229.
- (21) K. Pfeilsticker, Z. Metallkunde 33, 1941, 267.
- (22) D. M. Shaw — O. J. Joensuu — L. H. Ahrens, Spectrochim. Acta 4, 1950, 233.
- (23) H. Dehio — J. Eggert — M. Honerjäger — Sohm, H. Hörmann, H. Kaiser, Spectrochim. Acta 3, 1949, 488.
- (24) J. Gillis — J. Eckhout, Silicates Industrials 15, 1950, 213.