

mêmes conditions divers esters d'alcools et de phénols apparentés de près à l'alcool benzylique en sont que lentement ou pas hydrogénolysés.

Cette constatation se prête à la recherche, à l'identification et à l'évaluation des esters benzyliques dans des huiles essentielles, des parfums naturels, des baumes et des drogues apparentées.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie, S. A.*,
Vernier-Genève

28. Spektralanalytische Natrium-Spurenbestimmung in Reinstaluminium

von F. Rohner.

(7. I. 44.)

Keine der zahlreichen bisher vorgeschlagenen gravimetrischen und volumetrischen Analysenvorschriften zur Bestimmung von Natrium in Aluminium arbeitet bei Gehalten unter 0,01 % befriedigend. Trotz zeitraubender Arbeitsweise ergeben sie Resultate von mangelhafter Reproduzierbarkeit. Es sollte deshalb versucht werden, eine zuverlässige und im Betriebslaboratorium leicht durchführbare Bestimmungsmethode für Natrium-Gehalte bis herunter zu mindestens 0,001 % in Raffinal (Reinstaluminium 99,99 – 99,998 %) auszuarbeiten.

Im Jahr 1932 wurde von *Bridges* und *Lee*¹⁾ eine spektralanalytische Bestimmungsmethode für Natrium in Aluminium und seinen Legierungen vorgeschlagen. Es kann ihr aber nur halbquantitativer Charakter zugekannt werden, bedingt durch die Anwendung von einfacher Gleichstrom-Bogenanregung und Auswertung durch visuellen Linienvergleich ohne Bezugnahme auf eine Grundmetall- oder andere Vergleichslinie. Zudem machen die dem gewöhnlichen Gleichstrombogen an Aluminium-Elektroden innewohnenden Störmöglichkeiten umständliche Einrichtungen nötig: Kohleträgerelektrode auf rotierendem Elektrodenhalter und strombetätigtes Expositionsuhren. Nachfolgend wird eine quantitative spektralanalytische Arbeitsvorschrift mitgeteilt, die zuverlässige Werte bis herunter zu 0,0005 % Natrium liefert. Diese Methode arbeitet mit Abreissbogen-Anregung nach *Pfeilsticker*²⁾ und Auswertung durch objektive photometrische Bestimmung von Linien-Schwärzungsdifferenzen. Zuerst soll die Arbeitsvorschrift in Kurzfassung wiedergegeben werden. Anschließend folgt eine Diskussion ihrer Einzelpunkte mit Beschreibung der apparativen Einrichtung und Hinweisen auf etwa mögliche Abänderungen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4**, 265 (1932).

²⁾ Z. El. Ch. **43**, 719 (1937); Z. Metallkde. **30**, 211 (1938).

Arbeitsvorschrift.

Probeeletroden: Durch Abschreckguss erhaltene Rundstäbchen von $4\frac{1}{2}$ mm Ø, flach abgedrehte Stirnflächen, vor der Aufnahme mit Alkohol zu reinigen; Elektrodenabstand 2 mm.

Anregung: Pfeilsticker-Abreissbogen, 2 A Wechselstrom, durch rotierenden Synchroschalter 100mal pro Sekunde gezündet; Vorbogen 1 min; Exponieren 1 min; Spektrographen-Spaltpbreite 0,03 mm; Zwischenabbildung nach Zeiss Mess 266; Ausblenden des Funkenbildes vor dem 2. Kondensor auf 1—2 mm (je nach Spektrographen-Lichtstärke). Aufnahme auf Agfa-Isopan-F-Platte.

Auswertung: Analysenlinie Na I 5889,95 Å, zu beziehen auf Untergrundschwärzung vor dem Aluminium-Bandenkopf 4842,2 Å; die Schwärzungen sind photometrisch zu bestimmen und auf Grund von Leit- resp. Eichprobenaufnahmen nach einem der üblichen Verfahren auszuwerten. Es empfiehlt sich, jedes Stäbchenpaar 4mal aufzunehmen, wobei nach jeder Aufnahme die Funkflächen neu zu überdrehen sind. Die Ergebnisse der Parallelaufnahmen werden gemittelt.

Probestäbchen.

Das Giessen der Probestäbchen kann wie sonst für Spektralproben üblich vorgenommen werden. Das Natrium neigt zwar beim Giessen grösserer Stücke stark zu inhomogener Verteilung. Die kleinen Abmessungen der Spektralstäbchen und das übliche Vergiessen in Abschreckkokille wirken dieser Störungsmöglichkeit aber vorteilhaft entgegen. Für die Bestimmung von Natrium noch eher als für andere Elemente ist jedoch die Bevorzugung kleiner Stäbchendurchmesser ratsam. Bei Schmelzen von normalem Formfüllungsvermögen kann herunter bis zu $4\frac{1}{2}$ mm Ø gegangen werden. Vorsicht ist geboten, wenn der Natrium-Gehalt grösserer Fertiggusstücke bestimmt werden soll. Es müssen dazu mehrere Proben an verschiedenen Stellen aus dem Gusstück herausgearbeitet werden; die Ergebnisse der Einzelbestimmungen sind zu mitteln.

Verunreinigungsgefahr.

Die hohe Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises – unsere Versuche haben für die von uns angewandte Bogenanregung eine Nachweisgrenze von 0,00002 mg Natrium ergeben – im Verein mit der „Allgegenwart“ des Natriums machen ein peinlich sauberes Arbeiten nötig. Die Funkflächen der Probeeletroden werden vor der Aufnahme mit Alkohol gereinigt und müssen dann vor jeder Verunreinigungsmöglichkeit behütet werden. Gerade in dieser Einschleppungsgefahr liegt aber die Überlegenheit der spektralanalytischen Natrium-Spurenbestimmung begründet: Alle bisher vorgeschlagenen Verfahren sind durch langwierige Löse-, Trenn- und Anreicherungsoperationen mit zum Teil grossem Reagenzienverbrauch solcher Natrium-Einschleppungsgefahr weit mehr ausgesetzt als die Spektralanalyse, die an Vorbehandlung wirklich mit einem Minimum auskommt.

Abreissbogen.

Die zur Ausarbeitung des Verfahrens benutzte *Pfeilsticker*-Apparatur ist als Zusatzgerät zum Funkenerzeuger nach *Feussner*¹⁾ aufgebaut. Fig. 1 zeigt das Schaltschema. Mit dem *Feussner*-Funkenerzeuger unter Hinzufügung eines *Tesla*-Transformators wird die Zündung des Bogens besorgende Hochfrequenzfunke erzeugt. Die Kapazität des *Feussner*-Funkenerzeugers wird auf 1000 cm reduziert und die Selbstinduktion ganz abgeschaltet. Als Bogenstrom wird anderseits aus dem Lichtnetz über einen Regulierwiderstand Wechselstrom zugeleitet unter Zwischenschaltung einer Siebkette, die die Zuleitung aus dem Netz für den Hochfrequenzstrom sperrt. Der rotierende Synchronunterbrecher des *Feussner*'schen Funkenerzeugers ersetzt zugleich den verstellbaren rotierenden Schalter und die Löschfunkentstrecke der ursprünglichen *Pfeilsticker*-Schaltung. Die Periodizität des Bogens ist auf diese Weise an die Frequenz des Wechselstroms gebunden, man erhält mit 50 Hertz einen 100mal pro Sekunde unterbrochenen Bogen. Eine durch einstellbaren Schalter wählbare Bogenperiodizität würde kaum Vorteile bringen, erfahrungsgemäß aber Störungsmöglichkeiten in dem heiklen Schalter²⁾. Diese einfache Schaltung hat sich im Betrieb sehr gut bewährt. Bei geeigneter Anwendung dürften aber auch andere Schaltungen des hochfrequenzgezündeten Abreissbogens zur Natrium-Bestimmung verwendbar sein.

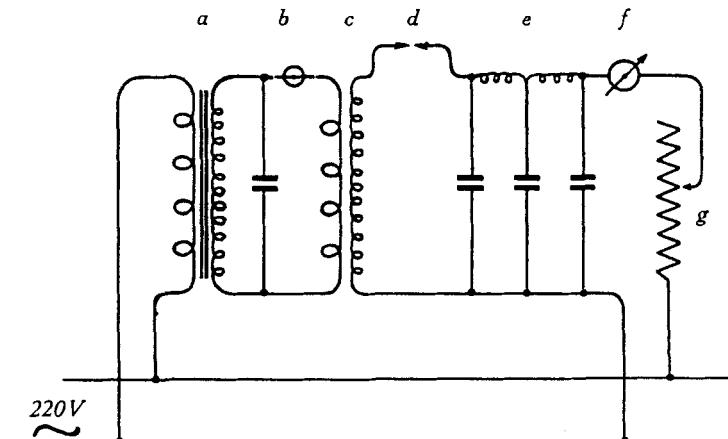


Fig. 1.

Schaltschema des hochfrequenzgezündeten Abreissbogens.

- a = Transformator 220/13000 V.
- b = rotierender Synchron-Unterbrecher.
- c = Tesla-Transformator.
- d = Analysen-Bogenstrecke.
- e = Siebkette.
- f = Ampéremeter.
- g = Regulierwiderstand.

Vorbogen.

Zur Aufstellung der Aufnahme-Vorschrift wurde in gewohnter Weise der Emissionsverlauf als Zeitfunktion bestimmt. Die Erwartung, dass die leichte Verdampfbarkeit des Natriums eine anfänglich stark abfallende „Abbog“-Kurve ergebe, ähnlich der Abfunkkurve für Magnesium in Al-Mg-Legierungen, bestätigte sich nicht. Die Kurve zeigt im

¹⁾ O. Feussner, Z. techn. Physik 13, 573 (1932); Z. Metallkde. 25, 73 (1933); Arch. Eis. Hüttenwesen 6, 551 (1933); Zeiss-Nachr., Heft 4 (1933).

²⁾ O. Findeisen, Z. Metallkde. 30, 213 (1938).

Gegenteil einen anfänglichen schwachen Anstieg, so dass die Forderung nach höchst möglicher Empfindlichkeit wie die nach bester Reproduzierbarkeit ein „Vorbogen“ ratsam erscheinen lässt. Wahrscheinlich geht das darauf zurück, dass Natrium bei der hohen Temperatur des Bogens nach und nach auch aus relativ tiefen Schichten herausdampft. Die günstige Vorbog-Zeit wurde zu 1 min ermittelt und die Expositionszeit durch geeignete Wahl der Zwischenblende auch zu 1 min eingestellt. Die Aufnahme wird zweckmässig mit dem früher beschriebenen Wechselstativ¹⁾ durchgeführt. Die beiden Bogenstrecken werden dabei in Serie an dieselbe Bogen-Apparatur angeschaltet. Vorbogen und Exponieren werden also mit derselben Bogen-Stromstärke von 2 A vorgenommen.

Spektrograph.

In Anbetracht der Wellenlänge der Analysenlinie von 5890 Å empfiehlt sich die Verwendung eines Glasspektrographen. In vielen sich zur Hauptsache mit der Bestimmung von Schwermetallen befassenden Laboratorien stehen aber nur Quarzspektrographen zur Verfügung. Viele dieser Apparate sind nun zur Natrium-Bestimmung trotz ihrer bei Wellenlängen > 4000 Å naturgemäss kleinen Dispersion brauchbar. Linienkoinzidenzen sind, abgesehen von der unschädlichen, im Kapitel „Analysenlinien“ noch zu behandelnden unvollständigen Trennung des Natrium-Dubletts nicht zu befürchten. Mit Glas-Spektrographen kann allerdings höher exponiert werden, ohne dass störende Untergrundintensitäten auftreten. Auch muss darauf gesehen werden, dass bei Verwendung von Quarz-Spektrographen die Analysenlinie nicht in die erfahrungsgemäss oft mit Emulsionsfehlern behafteten Randpartien der Platten fällt. Bei Apparaten, deren Aufnahmefeld auf der langwelligen Seite nur bis 6000 Å geht, ist diese Gefahr vorhanden. Als Aufnahmematerial kommen natürlich nur panchromatisch sensibilisierte Platten in Frage.

Analysenlinien.

Die zur Auswertung zu verwendende D-Linie des Natriums besteht bekanntlich aus einem Dublett 5890—5896 Å. Dieses Dublett erscheint bei Aufnahme mit einem Glasspektrographen nicht ganz kleiner Dispersion getrennt, und es wird dann die intensivere kurzwellige Linie 5890 Å photometriert. Bei Aufnahme mit Quarzspektrographen wird im allgemeinen das Dublett nicht vollständig getrennt wiedergegeben. In diesem Fall wird das Dublett photometriert als ob es eine einheitliche Linie wäre. Unsere Versuche haben gezeigt, dass daraus für die Genauigkeit der Bestimmung kein Nachteil entsteht. An Empfindlichkeit wird sogar etwas gewonnen. Beträchtliche Schwierigkeiten verursachte das Fehlen einer Aluminium-Bezugslinie in der Nachbarschaft des D-Dubletts. Eine befriedigende Lösung ergab die Heranziehung der Untergrundintensität beim Aluminium-Bandenkopf 4842,2 Å. Der Bandenkopf wird auf den Photometerspalt eingestellt und das Spektrum nach kürzeren Wellenlängen weiterbewegt; die maximale Photometerablesung (entsprechend minimaler Untergrundintensität), die zwischen 4842,2 Å und etwa 4800 Å auftritt, wird dann zur Quotientenbildung verwendet. Eine solche Bezugnahme auf den Untergrund als Vergleichsschwärzung wird auch von Lundegårdh bei seiner Flammen-spektralanalyse angewendet²⁾.

Eichproben.

Es war vorgesehen, die Natrium-Gehalte der Eichproben nach der gravimetrischen Uranylacetat-Methode³⁾ festzulegen. Diese galt als zuverlässig, aber für betriebsmässige Ausführung zu umständlich. Es zeigte sich aber, dass sie bei den im vorliegenden Fall hauptsächlich

¹⁾ A. v. Zeerleder und F. Rohner, Helv. **23**, 1287 (1940); Z. Aluminium **22**, 519 (1940); Spectrochim. Acta **1**, 400 (1940).

²⁾ H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil, S. 39, Jena 1934.

³⁾ Barber and Kolthoff, Am. Soc. **50**, 1625 (1928); Bridges and Lee, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4**, 265 (1932); Jander und Herrmann, Z. anorg. Ch. **239**, 67 (1938).

wichtigen Gehalten $< 0,01\%$ Natrium unzuverlässige Werte ergibt. Aus diesem Grunde hatte man sich mit dem Gedanken anzufreunden, die Gehalte der Eichproben ohne Rückgriff auf irgendeine chemische Methode festzulegen. Das gelang unter Heranziehung der Lösungsspektralanalyse. Die metallischen Eichproben wurden in Salzsäure gelöst und nach Zugabe einer bestimmten Menge von Bariumchlorid mit synthetischen Eichlösungen spektrographiert. Diese lösungsspektralanalytische Natrium-Bestimmung soll in einer nächsten in dieser Zeitschrift erscheinenden Mitteilung beschrieben werden. Als Betriebsmethode ist ihr die eben beschriebene, mit direkter Aufnahme metallischer Proben arbeitende Methode überlegen; sie kommt mit gerinem Arbeitsaufwand aus, ergibt eine grössere Empfindlichkeit und vermeidet die Gefahr von Fehlresultaten durch mit den Reagenzien eingeschlepptes Natrium. Sie benötigt aber nach einer andern Methode bestimmte Eichproben, die ihr mit Hilfe der Lösungsspektralanalyse beschafft werden können.

Genauigkeit der Bestimmung.

Die Erprobung des Bestimmungsverfahrens, resp. die Ermittlung seiner Genauigkeit wird erschwert durch das Fehlen einer zuverlässigen Vergleichsmethode. Die Lösungsspektralanalyse kann nicht als unabhängige Vergleichsmethode betrachtet werden, da die Eichproben auf ihr basieren. Die Genauigkeit des Verfahrens lässt sich aber zu etwa $\pm 12\%$ abschätzen. Den grössten Fehlerbeitrag verursacht die ungleichmässige Verteilung des Natriums in den Spektralproben, die in grösseren und unter ungünstigern Bedingungen gegossenen Gußstücken noch viel krasser auftritt und leicht Unterschiede von 50 % und mehr verursachen kann. Streuungen von $\pm 12\%$ sind übrigens bei der Grössenordnung der in Frage stehenden Gehalte als durchaus tragbar zu bezeichnen. Ein Ergebnis von beispielsweise 0,0017 % Na statt 0,0019 % Na ist trotz dem prozentual grossen Fehler von -12% als gut zu bezeichnen. Tabelle 1 gibt die Resultate

Tabelle 1.

Probe Nr.	Parallelbestimmungen				Mittel- wert % Na
	1	2	3	4	
1	0,0014	0,0012	0,0011	0,0014	0,0013
2	0,0021	0,0019	0,0022	0,0017	0,0020
3	0,0020	0,0015	0,0015	0,0019	0,0017
4	0,0008	0,0011	0,0008	0,0009	0,0009
5	0,0016	0,0012	0,0011	0,0015	0,0013
6	0,0012	0,0014	0,0013	0,0013	0,0013
7	0,0049	0,0039	0,0045	0,0048	0,0045
8	0,0019	0,0018	0,0022	0,0020	0,0020

einer Analysenserie wieder, wobei die Einzelwerte der je 4 Parallelbestimmungen getrennt aufgeführt sind. Es können so die zur Hauptsache von der ungleichmässigen Verteilung des Natriums herrührenden Streuungen abgeschätzt werden.

Die oben angegebene Genauigkeit von $\pm 12\%$ gilt, unserer Auswertungsvorschrift entsprechend, für den Mittelwert aus den 4 Parallelbestimmungen. Bei den Proben Nr. 7 und 8 handelt es sich übrigens nicht um Reinstaluminium, sondern um Rohmetall. Die untere Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,0005 % Na. Die schon in grosser Zahl durchgeführten Natrium-Bestimmungen haben bestätigt, dass Bestimmungsmethoden, die nur bis herunter zu einem Gehalt von etwa 0,01 % Na zuverlässige Werte ergeben, für die Untersuchung von Aluminium wertlos sind, denn die Natrium-Gehalte der untersuchten Metalle lagen mit verschwindenden Ausnahmen unter 0,01 % Na.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfach durchzuführende und zuverlässige Ergebnisse liefernde spektralanalytische Bestimmungsmethode für Natrium-Gehalte bis herunter zu 0,0005 % in Aluminium mitgeteilt. Metallische Probstäbchen werden direkt spektrographiert unter Anregung mit hochfrequenzgezündetem Wechselstromabreissbogen. Die Auswertung geschieht über photometrisch zu bestimmende Schwärzungsdifferenzen der D-Linie Na I 5889,95 Å gegen den Untergrund beim Aluminium-Bandenkopf 4842,2 Å. Um den auf ungleichmässige Verteilung des Natriums zurückgehenden Fehlerbeitrag zu reduzieren werden jeweils 4 Parallelbestimmungen ausgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Auf diese Weise ist eine Bestimmungsgenauigkeit von $\pm 12\%$ erzielbar.

Neuhausen, Forschungslaboratorium
der Aluminium-Industrie-A.G.