

Spektrálna analýza mosadzí prerušovaným oblúkom podľa Pfeilstickera

— FERDINAND KRÁLÍK. —

Vypracovala sa spektrálnoanalytická metóda pre určovanie nečistôt a menších obsahov legovaných prvkov v mosadziach, umožňujúca rýchlu orientáciu kvalitatívnu a kvantitatívnu.

Práca sa vykonala so Zeissovým spektrografom Qu 24 s kremennou optikou a fotografickým zachycovaním spektra od 5800 Å do 2100 Å. Merania intenzity sčernania konaly sa na Zeissovom rýchlofotometri.

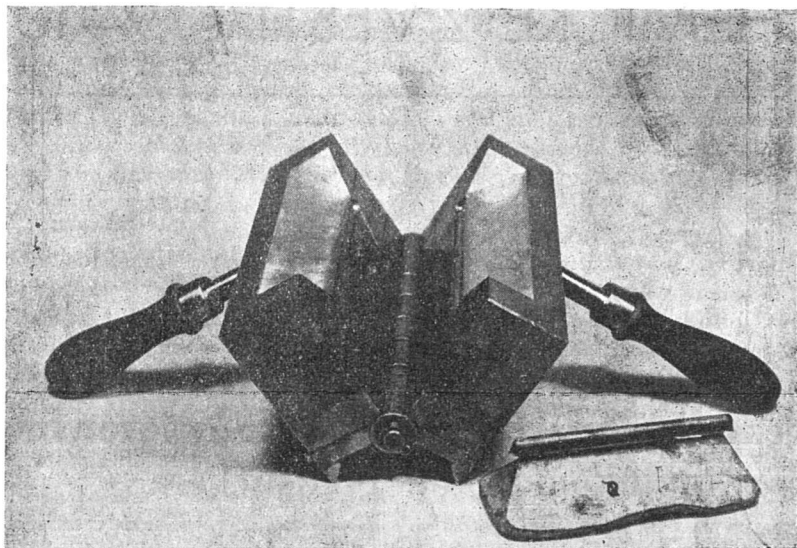
Kvantitatívna analýza sa previedla metódou dvoch čiar. Súčasne boli vypracované elektródy pre niektoré druhy mosadzí.

Príprava elektród.

Pracovali sme s kovovými elektródami, lebo tieto sú pri praktickom prevádzaní kvantitatívnej analýzy najpraktickejšie a v kovopriemysle všeobecne používané.

Elektródy, s ktorými sa konaly skúšky odiskrovacích podmienok a elektródy, používané ako elektródy ciachovacie, boli pripravené takto:

Tavenie sa dialo v tuhovom kelímku v koksovej peci pod dreveným uhlím (celková dávka 40 kg), blok odliaty do válcovej kokily, tento osústružený, za tepla lisovaný na $\varnothing$ 20 mm a za studena stvárnený s medzižihaniami až na $\varnothing$ 6 mm. Chemické analýzy prevedené zo vzorku navŕtaného v rovnomerne odstupňovaných vzdialenostiach z konečného drótu. Nenavŕtané kusky sa použili ako elektródy, ktoré boli ešte spektrálnou analýzou skúšané na rovnomernosť sliatia,



Obr. č. 1.

Wolbankova kokila. Vnútrotná časť je z medi pre lepšiu tepelnú vodivosť a rýchlejšie rovnomerné tuhnutie taveniny.

Ako sa skúškami ukázalo, pri odiskrovaní sú vhodné i elektródy pripravené odlieváním do Wolbankovej kokily (obr. č. 1), u ktorej rýchle utuhnutie tyčinky zaručuje pre spektrálnu analýzu rovnomerné rozdelenie legujúcich prvkov. Vzorky pre chemickú analýzu vŕtajú sa z hornej časti odliatku.

Do Wolbankovej kokily boli odlievané elektródy: Z, F, G (viď tab. II.).

Složenie elektród, pokiaľ možno, volili sme tak, aby sme poznali čo najviac vzťahov pri určovaní jednotlivých prvkov a ich chovaní sa pri odiskrovaní. Boli volené najprv elektródy Ms 58, ktoré majú legované olovo, potom sa použili mosadze s nižším obsahom legovaného olova, mosadze s legovaným Sn, resp. Al, mosadze obyčajné len s nízkymi nečistotami, potom mosadze vyššie legované s Al a Mn a konečne pre doplnenie vzťahov, týkajúcich sa intenzity čiar, použili sa elektródy z bronzov cínových a hliníkových.

Tab. I. ukazuje chemické složené použitých elektród. Niektoré prvky neudané len v približných množstvách pre lepšie posúdenie prípadného vzájomného ovplyvnenia intenzity jednotlivých čiar.

Tab. č. I.
Složenie elektród.

Označenie	Cu	Pb	Sn	Al	Fe	Mn	Ni	Zn
Ms 58 1	59 46	1,56	0 07	0 026	0,031	0 05	—	zvyšok
2	58 30	2 81	0,31	0 277	0 134	0 30	—	zvyšok
3	58 58	1,73	0,144	0 15	0 067	0,15	—	zvyšok
Ms 63 3	63 98	0 08	stopy	0 06	0 05	stopy	—	zvyšok
Ms 72 91	72 10	stopy	stopy	0 025	0,03	stopy	—	zvyšok
Ms 80 12	79 80	Pb Sn	Al Fe	Mn jednotlivé	<0 05	—	—	zvyšok
Ms 90 11	90 02	0 03	stopy	0 04	0,04	stopy	—	zvyšok
Z	97 80	Pb Sn	Al Fe	Mn jednotlivé	<0 05	—	—	zvyšok
70 B 95	69 24	stopy	0,58	0,39	0 10	0,17	—	zvyšok
A	62,44	1,18	stopy	<0,1	0 08	stopy	—	zvyšok
B	61,92	0,85	0,06	0 1	0,10	0,02	—	zvyšok
C	98 68		1 06	Pb Al Fe Mn Zn jednotlivé	<0,1			
D	93 95		5,86	Pb Al Fe Mn Zn jednotlivé	<0,1			
E	91,80		7,47	Pb Al Mn Zn jednotlivé	<0,1 Fe 0,38			
F	95 50	Pb Sn	<0,1	3,23	<0,2	0 54	—	Zn <0,2
G	93,80	stopy	stopy	5,90	0 10	0 13	—	"
H	74 02	stopy	0,43	0,61	0,05	0 03	—	zvyšok
K	71,42	0,31	0 10	1,29	0,18	0 356	—	zvyšok
L	70 78	0,029	0,68	0 30	0 044	0 17	—	zvyšok
M	59,04	0 30	0,06	0,74	0 74	0 21	—	zvyšok
N	58 24	0,71	0 02	1,20	0,34	1 25	—	zvyšok
O	58 14	0,82	0 05	1,75	0 60	2,28	—	zvyšok
P	54,60	0,15	0 06	1,33	0 34	1,98	—	zvyšok
R	55 86	0,43	0,22	2 02	0 40	2 64	—	zvyšok
S	55 54	0,67	0,40	3,03	0,45	3,36	—	zvyšok
T	63,20	Pb, Sn	Fe Al	Mn jednotlivé	<0,2	14 38	—	zvyšok

Na prípravu elektród použili sa elektrolytická meď, elektrolytický zinok a čistý cín. I ostatné kovy legované z čistých surovín. Všetky elektródy obsahujú okrem uvedených nečistôt malé nečistoty prvkov, nachádzajúcich sa v surovinách, ako Sb As Te S P O Cd Ca Si Bi atď. Z týchto v množstve <0,05 Sb As Si, u C D E elektród tiež P, ostatné množstvá <0,01%.

Skúšky elektrických podmienok svetelného zdroja a podmienok optických.

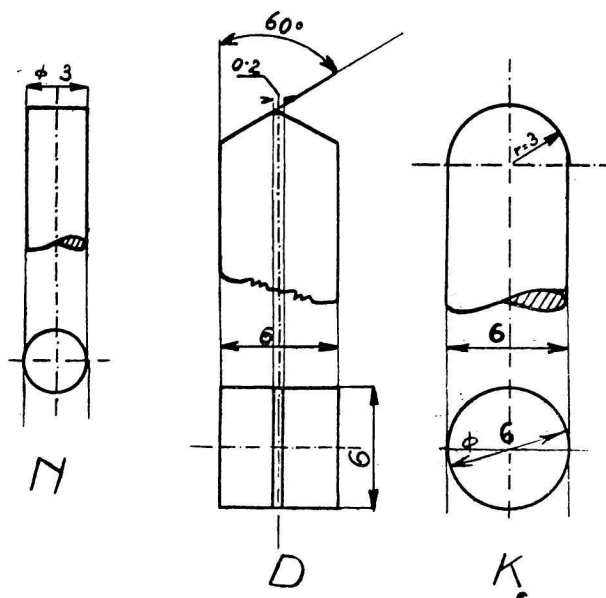
Pre dobré možnosti určovania nečistôt alebo nižšie legovaných zložiek bolo potrebné zvoliť vhodné podmienky elektrické a optické a vhodné čiary pre kvantitatívne vycenenie spektra. Predovšetkým ide o dobrú akosť spektra pre meranie (malé sčernanie pozadia, ostré čiary, veľké rozmedzie sčernania, v ktorom sa dá merať) so zvolením čiar s dostatočnou citlivosťou a reprodukovateľnosťou.

Ako zdroj elektrickej energie použil sa Feussnerov generátor a vykonali sa skúšky s týmito elektr. podmienkami:

1. L 1 C 1 FF 3
2. L 1 C 1 FF 4
3. L 0 C 1 FF 4

L 1 = 0,8 mH, C 1 = 3000 cm, FF 4 = štvrtý stupeň transformátora vo Feussnerovom iskriči. Transformátor má 4 stupne 8.000—12.000 V. Odpor v primárnom okruhu bol stále 75 ohmov. Snižo-

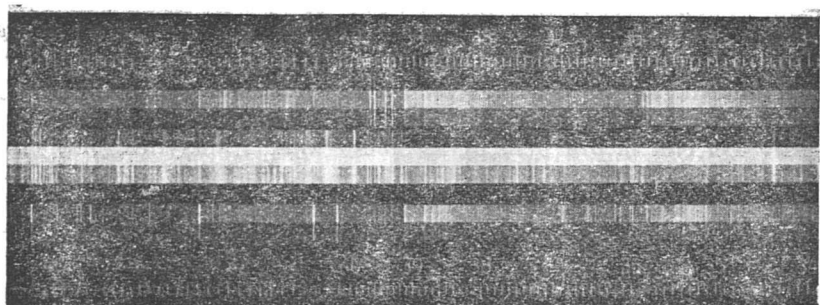
vaním odporu dostávame spektrum s vyšším sčernaním pozadia. Šírku štrbiny spektrografu sme volili 0,035 mm a pre všetky merania bola tá istá. Spektrá prevedené s iskrou ukazovali pri podmienkach od 1 a 2 silne pásové spektrum prvkov, prítomných vo vzduchu (O_2 , N_2) (v ďalšom texte ich nazývame „vzdušné prvky“), silnejšie najmä u prvých podmienok a všeobecne silnejšie u tvaru elektród K 6 (obr. 2). Zistilo sa, že toto pásové spektrum je veľmi ovplyvňované složením elektródy a má vplyv na výsledok.



Obr. č. 2.
Tvary použitých elektród.

Snažili sme sa preto obmedziť ho na najmenšiu mieru. Základné pokusy sa vykonali s elektródami Ms 58, u ktorých je pásové spektrum „vzdušných prvkov“ pomerne slabšie. Sčernanie a citlivosť čiar sú u prvých dvoch podmienok slabé, najmä u nižších obsahov nečistôt. Okrem toho stúpanie ciachovacích kriviek má pre hliník a železo príliš prudký spád, takže ich stanovenie by bolo nepresné.

Podmienky ad 3. vôbec nevyhovujú, lebo sčernanie pozadia je intenzívne a ostrosť jednotlivých čiar je preto veľmi malá, takže napr. silná čiara Pb I 3683 Å, u prvých dvoch podmienok hodne silná, je pri poslednej podmienke veľmi slabá. I čiar jednoduchých atomov ostatných prvkov sú slabé. Pásové spektrum u týchto podmienok mizne a objavujú sa čiaru ionizovaných „prvkov vzdušných“ (N II 3995 Å a skupina čiar kyslíkových pri 4600 Å (obr. 3). Tieto podmienky preto neprichádzajú do úvahy.



Obr. č. 3.

Zväčšená čiastka spektra elektrolytickej medi s rôznymi elektrickými podmienkami, 1. Spektrum L1 C1 FF4, 2. spektrum L0 C1 FF4, 3. spektrum L0 C1 FF4 preruš. oblúk 20. 3 pásy na spektre spôsobené filtrom s tromi rôznymi stupňami priepustnosti.

Podmienky ad 2. boli vyskúšané so všetkými tromi druhmi elektród (obr. 2) i s formou elektród podľa Zeissa ($N \varnothing 2 \text{ mm}$). Ostatné podmienky sa volili podľa pracovného predpisu Zeiss Mess 263/III pre určenie olova v mosadzi.

Vzdialenosť elektród	2 mm
Medzivýobrazenie pre	2800 Å
Clonka	5 mm
Odskrenie	1'30"
Expozícia	1'30"
Odpor v primárnom okruhu transformátora	75

Ani tieto podmienky nebolo možné zvoliť pre kvantitatívne stanovenie nečistôt, lebo citlivosť, ako sme to už predtým uviedli, je pre ich nízke obsahy veľmi malá. Pre obsahy nad 0,1 % sú však i tieto podmienky vhodné.

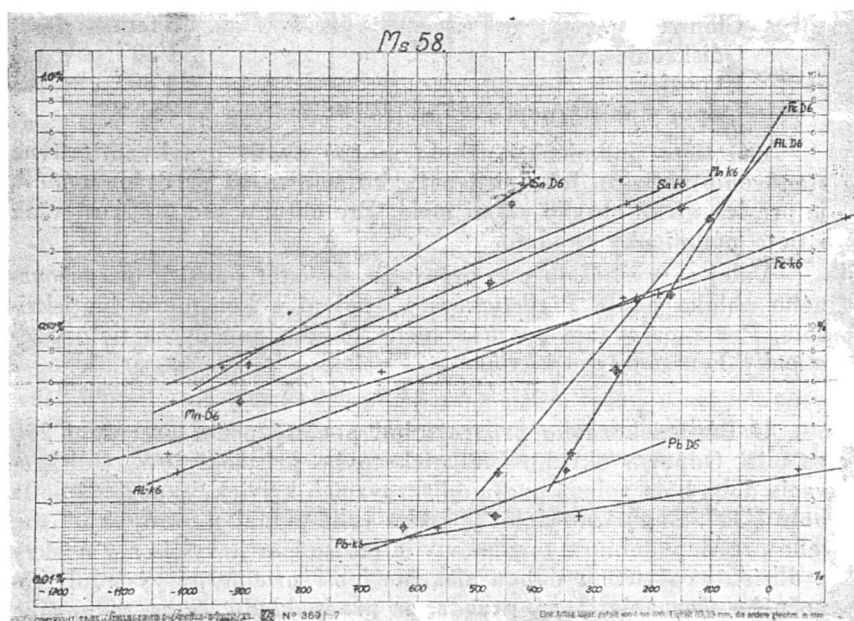
Ďalej sa vyskúšalo pre určovanie nečistôt použitie prerušovacieho oblúka podľa Pfeilstickera v spojení s Feussnerovým iskričom. Pre zapáľovanie prerušovaného oblúka použili sa tieto podmienky Feussnerovho iskriča

L0 C1 FF4 Ω 75

U Pfeilstickerovho prístroja bol použitý počet prerušení 290 za min. Odpor v okruhu Pfeilstickerovho prístroja 20Ω . Odiskrovacia doba bola volená podľa odiskrovacích kriviek, expozičná doba bola 1'30". Expozičnú dobu je treba voľiť pokiaľ možno, najdlhšiu, lebo pravdepodobnosť rozdielov v intenzite čiar je vyššia než u iskry a dlhšou expozičnou dobou získame lepší priemerný výsledok konečného sčernania čiar, pravda, za predpokladu, že sa rovnováha v iskrišti stále zachováva. Intenzita čiar Cu I je hodne zvýšená, takže je treba voľiť menšiu clonku a vložiť do dráhy svetelného lúča 30% absorbujúci filter. Zmena v polohe ciachovacích priamok

touto úpravou nenastáva. Citlivosť spektra pre nečistoty sa za týchto podmienok hodne zvýši, takže sa obsah nečistôt až 0,01% dá ľahko kvantitatívne stanoviť, čo za podmienok s použitím iskry nebolo možné. Veľmi sa zmenšil aj spád ciachovacích priamok pre Al a Fe, čím sa pre tieto prvky hodne zvýšila analytická citlivosť. Pásové spektrum u vyššie legovaných mosadzi úplne mizne a objavuje sa s týmito podmienkami až u mosadzi nízko legovaných (Ms 90 a nižšie), pre ktoré je nevyhnutné sníženie odporu v oblúkovom okruhu a pre kvantitatívnu analýzu treba použiť elektródy podobného složenia.

Pre stanovenie doby odiskrenia a doby expozičnej boli urobené odiskrovacie krivky. Tieto sa exponovali po 20" a medzi každými 20" bola 5" časová medzera potrebná pre posunutie fotografickej dosky. Pre každý druh použitej elektródy urobili sa tieto krivky dvakrát. Získané odiskrovacie krivky potvrdzujú teóriu H. Mäder—R. Potzelbergerovu (1), podľa ktorej je vzhľad krivky závislý len na bode topenia a bode varu iniciovaného prvku. Tomuto pravidlu nevyhovuje napr. chovanie sa Zn a niektorých iných prvkov prítomných iba v malých množstvách (viď ďalej). Nestálosť ciachovacích kriviek je väčšia pri Sn a Pb, ktorých stanovenie bude najmä pri väčších obsahoch spojené s väčšou chybou. Tieto skúšky sa najprv vykenaly s elektródami Ms 58, a len po ich praktickom



Obr. č. 4.
Závislosť sčernania na obsahu Ms 58 pre prerušovaný oblúk (použitie elektród K6) a iskry L1 C1 FF4 (použitie elektród D6).

osvedčení prikročili sme ku kvantitatívnej analýze ostatných elektród.

Volba analytických čiar.

Pri kvantitatívnej analýze mosadzí ide o určovanie malých množstiev, preto musia mať čiary hľadaných prvkov dostatočnú citlivosť a musíme mať vhodné čiary základného prvku v dostatočnej blízkosti analytických čiar hľadaných prvkov. Preto pre naše srovnávanie sme volili čiary medi, lebo jej obsah sa dá ľahko stanoviť, je obyčajne v sliatinách vyšší než obsah zinku a rovnomernosť sčernania čiar sa vyrovnáva sčerneniu čiar zinku. Analytické čiary boli čiastočne volené podľa Zeiss Mess 263/III. Volené čiary sú všeobecne čiary jednoduchých atomov v meranom sčernení bez vlastnej absorpcie, okrem čiary mangánovej, ktorá ukazuje dobré analytické vlastnosti, i keď je čiarou atomu raz ionizovaného. (Vid' tab. II.)

Tab. č. II.

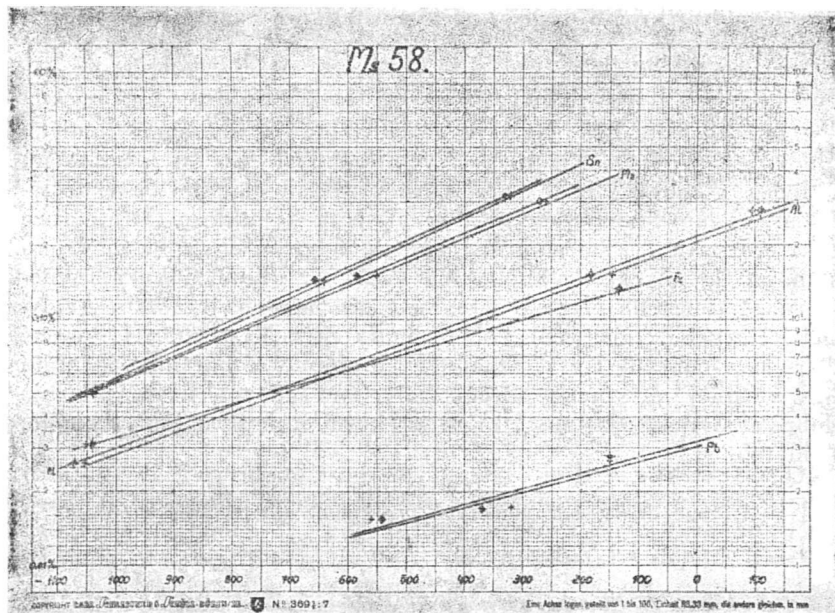
Vlnové dĺžky čiar použité pre kvantitatívnu analýzu (6).

Pb	Cu 2824,37 Å
	Pb 2833,07
Sn	Cu 2824,37
	Sn 2839,99
Mn	Cu 2961,16
	Mn 2949,21
Al	Cu 3063,41
	Al 3082,16
Fe	Cu 3063,41
	Fe 3581,19
Ni	Cu 3063,41
	Ni 3050,83 (len pre elektródy bez Al)
Zn	Cu 3063,41
	Zn 3075,90

Stanovenie nečistôt v elektróde Ms 58.

Po preskúšaní podmienok pre analytické stanovenie bol zvolený prerušovaný oblúk a ako sme už uviedli, najprv sa prepracovaly elektródy Ms 58. Celkové podmienky boli potom tieto:

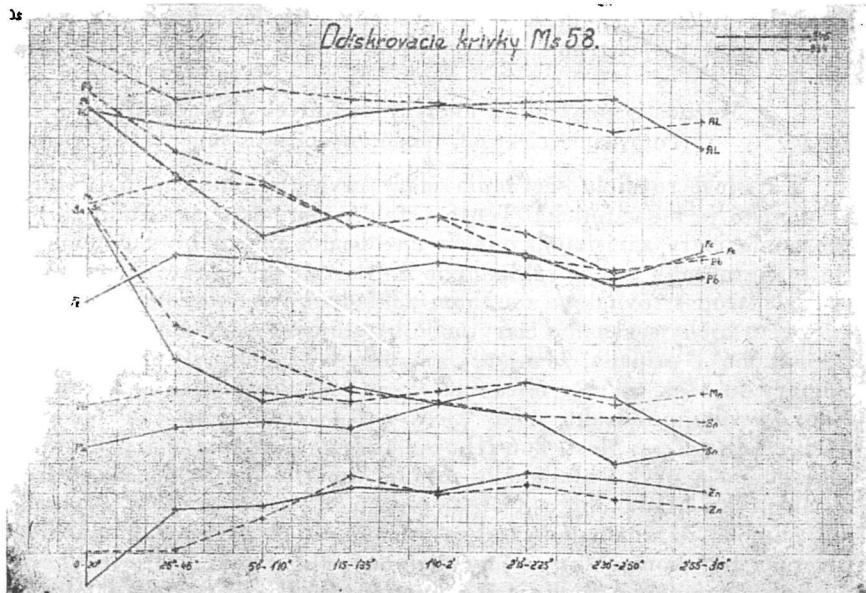
Elektrické podmienky:	
Feussnerov iskrič:	FF 4 L0 C1 Ω 75 prerušovač 0
Pfeilstickerov prístroj:	20 Ω . 290 prerušení za min.
Ostatné podmienky:	
Medzivýobrazenie pre	2900 Å
Clonka	2 mm
Filter	30%
Šírka štrbiny	0,035 mm
Forma elektród	K $\varnothing$ 6
Vzdialenosť elektród	2 mm
Odskrenie	1'
Expozícia	1'30"
Fotografická platňa	Foma izo super ortho 27° Sch.



Obr. č. 5.
Reprodukovateľnosť ciachovacích kriviek Ms 58.

Vykonalý sa merania závislosti sčernania na obsahu nečistôt (obr. 5). Merania sa vykonali dvakrát na dôkaz dobrej reprodukovateľnosti. Ak nečistotu tvorí väčšie množstvo olova, je sčernanie a reprodukovateľnosť zlá, lebo olovo je v elektróde pomerne nerovnomerne rozložené a ako vidíme z diagramu odiskrovacích kriviek Ms 58 (obr. 6), nie je pri exponovaní dostatočne iniciované, lebo rovnováha v iskrišti pre olovo sa ešte nedosiahla. Preto je jeho praktické stanovenie pohodlnejšie so súčasným stanovením medi elektrolyticky. Pre stanovenie olova bol vypracovaný u Zeissa v Jene predpis s použitím iskry, v ktorom sa však vôbec neberie ohľad na nečistoty. Pre vyskúšanie stanovenia nečistôt prerušovaným oblúkom podľa Pfeilstickera bolo potrebné stanoviť priemernú chybu uvedeného spôsobu, čo sa previedlo takto: z Wolbankovej kôčky bol odliaty vzorok takéhoto zloženia:

Cu	58,20 %
Pb	2,50 %
Sn	0,10 %
Al	0,181 %
Fe	0,095 %
Mn	0,145 %
Zn	zvyšok



Obr. č. 6.
Odiskrovacie krivky Ms 58.

Tento vzorok bol spektrálne analyzovaný s použitím ciachovacích elektród vlastnej výroby. Tab. III. nám ukazuje získané výsledky, ktoré sú celkove dobré, len určovanie cínu je spojené s vyššou chybou. U mosadzi s vyššími obsahmi nečistôt boli dosiahnuté výsledky, ktoré sa pohybovaly v medziach uvedených chýb. Výhoda spektrálnej analýzy sa prejaví najmä pri prevádzkovej poruche spôsobenej složením materiálu, pretože máme možnosť okamžitej kontroly. S elektródami Ms 58 možno stanoviť nečistoty vo všetkých mosadziach s vyšším obsahom ako 0,5% Pb a obsahom

Tab. č. III.
Priemerná chyba spektrálnych výsledkov Ms 58

	Al	Fe	Mn	Sn
Analýza č. 1.	0,170	0,093	0,144	0,144
2.	0,150	0,087	0,120	0,094
3.	0,190	0,102	0,145	0,107
4.	0,190	0,092	0,130	0,080
5.	0,227	0,088	0,135	0,100
6.	0,165	0,094	0,110	0,097
7.	0,160	0,087	0,137	0,106
8.	0,175	0,087	0,132	0,093
9.	0,202	0,091	0,145	0,110
10.	0,205	0,088	0,128	0,090
Priemerný výsledok:	0,195	0,091	0,134	0,103
Chemický výsledok:	0,181	0,095	0,144	0,10
Stredná chyba priemer výsledku:	$\pm 0,027$	$\pm 0,003$	$\pm 0,013$	$\pm 0,017$
Stredná chyba priem. výsledku v %.	$\pm 13,9$	$\pm 3,3$	$\pm 9,7$	$\pm 16,5$

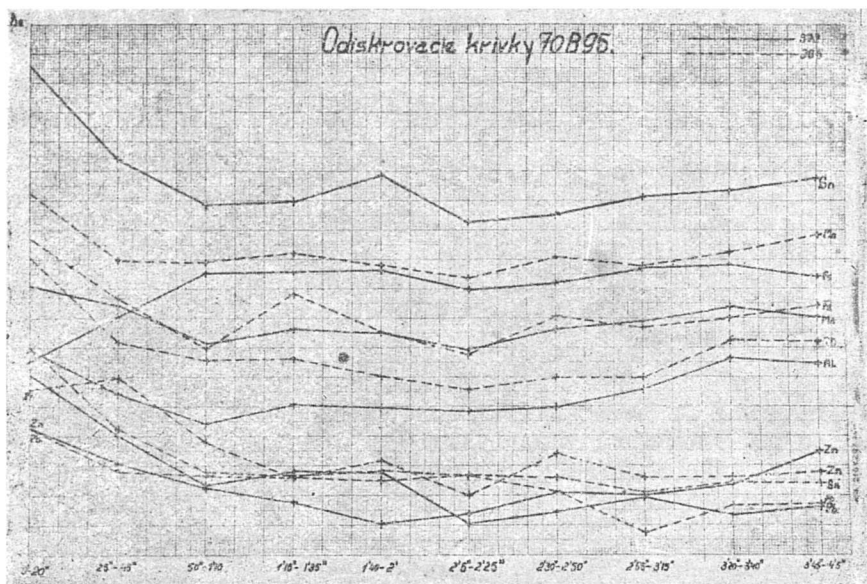
medi dostatočne nízkym, aby pri uvedených podmienkach ešte nevzniklo pásové spektrum „vzdušných prvkov“.

Možnosti spektrálnej analýzy ostatných mosadzí.

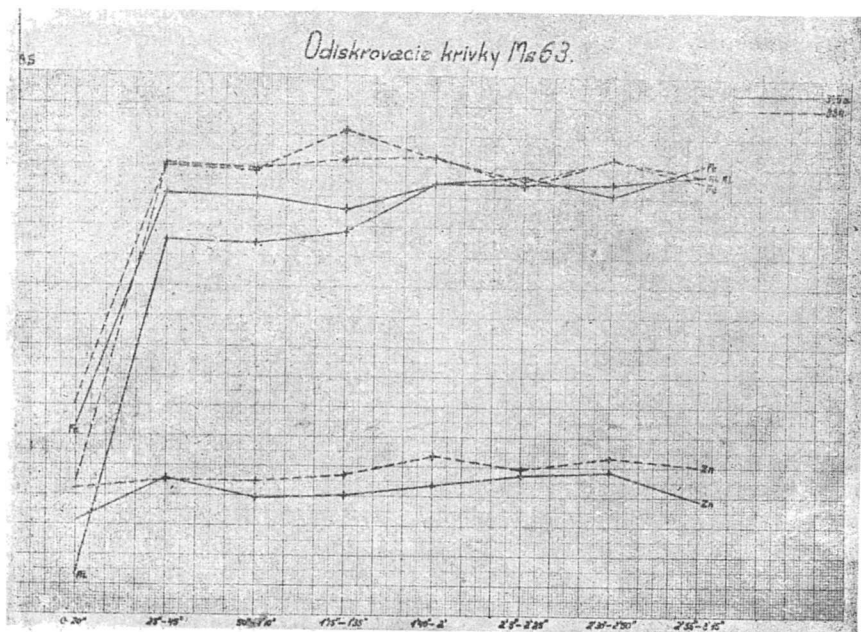
(Porovnanie elektród, prepočítavací spôsob.)

Závislosť rozdielu sčernania čiary prvku základného a prvku hľadaného je logaritmická. Tento vzťah sa zistil experimentálne (2) Sčernanie čiary závisí teda nielen na obsahu prvku hľadaného A, ale aj na obsahu prvku základného Z. Ukázalo sa, že toto sčernanie je u elektród s rovnakým obsahom základného prvku rovnaké.

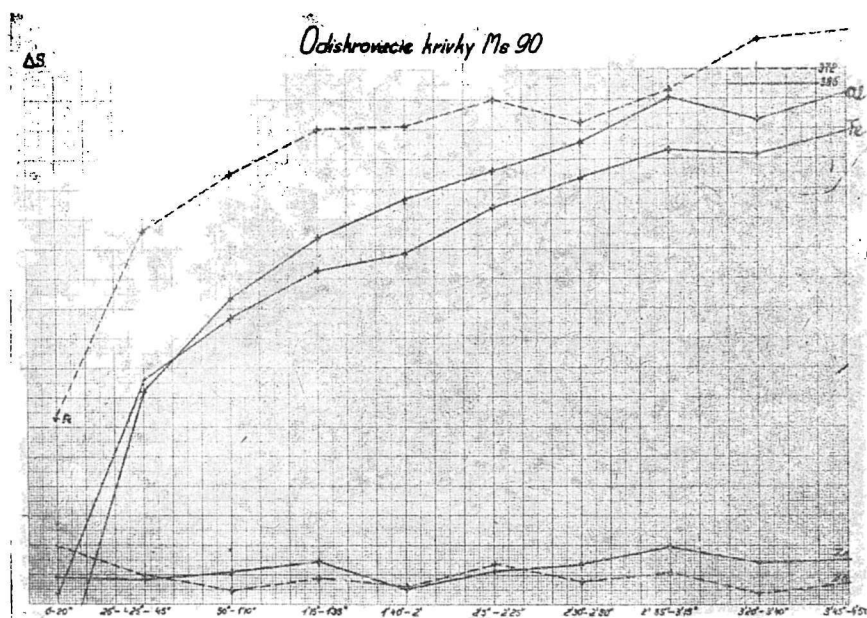
Teoreticky sčernanie čiary malo by stúpať s obsahom i u prvku základného v prípade, že všetky ostatné podmienky sú zachované. Pomery sú však takmer obrátené ak sa použijú kovové elektródy. Napr. zvýšením obsahu medi klesá celková intenzita čiar medených. Podľa Zeiss Mess 266/III. je rozdiel sčernania čiary prvku základného a prvku hľadaného priamo úmerný $\log A/Z$, kde A je obsah prvku hľadaného a Z obsah prvku základného, čo je vlastne iba obmena už známeho vzťahu, pričom obsah prvku základného prestáva byť konstantou a je veličinou premenňovou, ktorú si chemicky stanovujeme. Podľa tejto metódy získaly sa u Zeissa dobré výsledky napr. pre určovanie olova iskrou, čo sa i u nás potvrdilo, ale iba pre nižšie obsahy olova. Keby táto závislosť bola zachovaná v celom rozmedzí používaných mosadzí, bolo by možné tieto kvantitatívne analyzovať s použitím jedného druhu ciachovacích elektród. Táto závislosť však nie je pri všetkých mosadziach rovnako zachovaná. Okrem toho nastáva u podmienok opísaných pre kvantitatívnu analýzu vznik pásového spektra „prvkov vzdušných“, ktoré veľmi ovplyvňuje konečný výsledok, lebo nastáva zmena rovnováhy v iskríšti. Pre porovnanie boli súčasne odiskrené rôzne elektródy a vyššie uvedeným prepočítaním získané výsledky sa graficky vyhodnotili. Súčasne sa zisťovalo, či doba odiskrenia $1'$ je dostatočná i pre ostatné mosadze pri podmienkach elektrických a optických ako pri Ms 58. Odiskrené boli elektródy 70B 95 (obr. 7), Ms 63 (obr. 8) a Ms 90 (obr. 9). Z diagramov vidieť, že odiskrovacia doba je dostatočná pre elektródy 70B 95 a Ms 63 a nedostatočná pre elektródy Ms 90, kde tiež vystupuje pásové spektrum. Diagram č. 10 (obr. 10) ukazuje srovnanie výsledkov dosiahnutých s použitím rôznych elektród a prepočítavacieho spôsobu. Na os x nanášaný rozdiel sčernania, na os y pomer $\frac{A}{Z}$. Z diagramu vidíme veľký posun ciachovacej krivky Sn so zmenou obsahu jednak Pb, jednak Zn. Je to však hlavne závislosť na obsahu Zn, nakoľko odiskrením bronzov C, D, E a vynesení hodnôt do diagramu nastáva posun ešte väčší, logaritmická závislosť zostáva však zachovaná. Priamka má však väčší spád než u Ms 58. Ešte charakteristickejšia je táto závislosť pri hliníku. Z diagramu vidieť, že u Ms 58 s cca 58 % Cu a u mosadzi s cca 70 % Cu nastal veľký posun



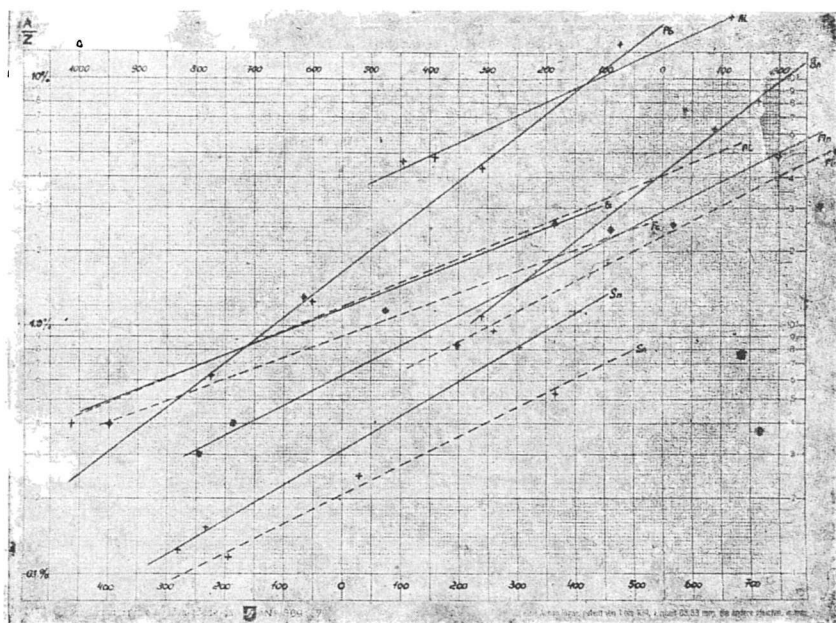
Obr. č. 7.
Odiskrovacie krivky 70 B 95.



Obr. č. 8.
Odiskrovacie krivky Ms 63.



Obr. č. 9.
Odiskrovacie krivky Ms 90.



Obr. č. 10.
Srovnanie rôznych druhov elektród (čiarkované Ms 58).

krivky, ktorá je ešte viac posunutá. Ide tu teda opäť o ovplyvňovanie obsahom Cu a Zn. Pri Fe a Mn je posun krivky menší. Pri olove dostávame i pre rôzne obsahy medi dobrú ciachovaciu priamku. Ako z uvedených výsledkov vidieť, nemožno všetky mosadze analyzovať pomocou jedného druhu ciachovacích elektród, lebo sa intenzity jednotlivých čiar navzájom ovplyvňujú, ale vždy treba brať elektródy takého zloženia, aby obsahy určených prvkov, najmä obsahy Sn a Al, boli približne také, ako obsahy týchto v analyzovanej elektróde. Týmto sa vyhneme chybám, ktoré vznikajú vzájomným ovplyvňovaním a ktoré, ako vidíme z ciachovacích kriviek, môžu presahovať absolútnu hodnotu až o 100 %.

Mosadze vyššie legované.

Použitie podmienok pre prerušovaný oblúk na kvantitatívnu analýzu mosadzí vyššie legovaných naráža na ťažkosti hlavne pre zlé dostavovanie sa rovnovážneho stavu v iskrišti a veľkú priemernú chybu pri určovaní. Priamková závislosť sčernania a pomeru $\log \frac{A}{Z}$ pre tieto mosadze typu elektród MS nesúhlasily pre vyššie obsahy Pb, Al, Sn, Fe. Zaujímavý je priebeh odiskrovacích kriviek, ktoré boli prevedené pri elektróde P (viď tab. III.). Intenzita čiar Cu a intenzita čiar prvkov určených je pri prvej expozícii najväčšia a s ďalšími expozíciami u oboch nerovnomerne klesá na rozdiel od mosadzí nižšie legovaných a čistých mosadzí Cu—Zn, pri ktorých intenzita čiar postupne pribúda. Tento zjav pravdepodobne spôsobuje vznik kyslíčnikovej vrstvy na odiskrovanej ploche, ktorá v prípade mosadzí vysoko legovaných je menej vodivá, než u mosadzí obyčajných.

Intenzita čiar medi u rôznych elektród, ich vzájomné ovplyvňovanie a opaľovanie elektród.

Pri odiskrovaní kovových elektród je intenzita čiar Cu závislá na zložení elektródy. Pri zachovaní tých istých elektrických a optických podmienok by sa očakávalo, že čím bude sliatina na meď bohatšia, tým bude intenzita čiar Cu vyššia. Túto závislosť okrem zloženia elektródy ovplyvňujú však aj iné faktory: bod topenia atmosféra obklopujúca iskrište, odiskrovacie podmienky, tvar elektród a ich vzdialenosť.

Ako sme už spomenuli, pri odiskrovacích krivkách nedostávame vždy výsledky súhlasné s teóriou Mäder-Potzelbergerovou, ale v mnohých prípadoch sú výsledky opačné, najmä u mosadzí s malým množstvom nečistôt. U Ms 63 a Ms 90 je intenzita čiar pri prvej expozícii odiskrovacích kriviek najväčšia a ďalšími expozíciami klesá pri hliníku a železe. Elektródy boli po opracovaní leštené jemným smirkovým papierom a potom ešte pre odstránenie prípadných zvyškov preleštené čistou vatou. Pri zinku pozorované nesrovnalosti sú ťažko vysvetliteľné teóriou Mäder-Potzelbergerovej.

you, lebo zinok má zo všetkých zložiek najnižší bod topenia i varu, intenzita jeho čiar však proti očakávaniu nestúpa najviac. Táto nerosovnosť dá sa vysvetliť spojením teórie Mäder-Potzbergerovej so závislosťou na ionizačnom potenciále, v literatúre často spomínanu. Napr. pri elektróde G (viď tab. III.) stúpa intenzita čiar hliníku najviac jednak v súhlase s teóriou Mäder-Potzbergerovou, jednak s teóriou ionizačných potenciálov (Al $\cdot$ 5,96 eV, Zn $\cdot$ 9,36 eV, Cu $\cdot$ 7,68 eV).

U elektródy T slitiny Cu-Ni-Zn, kde Ni má ionizačný potenciál Ni $\cdot$ 7,61 eV, teda skoro taký, ako Cu $\cdot$, sa zasa zreteľne prejaví závislosť na bode varu Cu (Cu 2340°C, Ni 3075°C) väčším stúpaním intenzity čiar Cu. Rozdielne chovanie sa intenzity čiar Zn dá sa vysvetliť v jednom prípade pomocou ionizačného potenciálu, v prípade druhom zasa pomocou závislosti na bode varu. Vyrovnanie medzi obodvoma vysvetleniami dávajú odskrovnacie krivky Zn pri Ms 63 a Ms 90.

Ďalším zjavom, ktorý bol pozorovaný, je už naznačené ovplyvňovanie rozdielu intenzity čiar Cu a prvkov hľadaných rôznym složením elektródy.

Pri slitinách s nízkym obsahom Pb a vysokým obsahom Sn nastáva sníženie intenzity čiar Sn v pomere k intenzite čiar Cu a tým sníženiu obsahu Sn pri kvantitatívnom vycenení spektra použilím ciachovacích elektród nesprávneho zloženia. Toto posunutie nezávisí tak na obsahu Pb, ako na obsahu Zn, lebo pri čistých bronzoch vzniká posunutie ešte väčšie. Absolútna intenzita čiar Cu sa však pri bronzoch zvýši, a to na vyššiu hodnotu než pri elektróde, ktorá má legované 5ráz viac zinku ako je obsah Sn v bronzoch. Tento istý zjav nastáva ešte vo zvýšenej miere pri hliníku. Absolútna hodnota sčernania medených čiar je v tomto prípade tiež hodne vysoká oproti elektróde s približne rovnakým legovaným množstvom Zn.

Porovnanie hodnôt sčernania čiary Cu I 2824,37 Å pri Ms 58 2 s hodnotami sčernania tejto čiary pri bronzoch cínových C, D, E a bronzoch hliníkových F, G a elektród s nízko legovaným Zn Ms 90 a Z je shrnuté v tab. IV. Hodnoty sčernania sú vzaté z rôznych platí a merania sa vykonali pri rôznych priepustnostiach filtra fotometra.

Tab. č. IV.
Elektróda Sčernanie čiary
Cu I 2824,37 Å

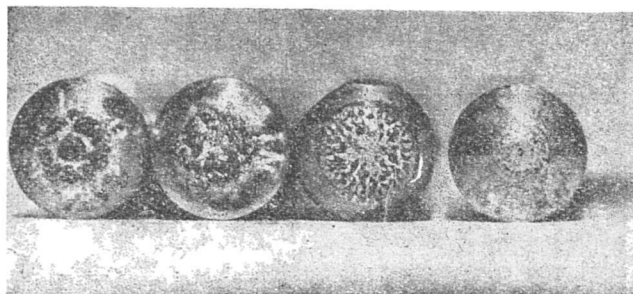
1. Ms 58 2	1300
F(3 23% Al)	1262
G(5 90% Al)	1640
2. Ms 58 2	965
C	1005
D	975
E	975
3. Ms 58 2	1635
Z	1430
Ms 90	1520

Z výsledkov vidieť, že ovplyvnenie intenzity je najväčšie pri Sn, nestúpa však s výškou legovania. Pri legovaní Al je ovplyvnenie intenzity sčernanie čiary menšie, ale s vyšším obsahom hodne stúpa, kým u Zn je toto ovplyvnenie najmenšie. Pásové spektrum „prvkov vzdušných“ sa u oboch druhov bronzov pri podmienkach prerušovaného oblúka vôbec neobjavuje, kým u elektródy Z je toto spektrum silné. Legovaním Sn sa bod topenia vzniklej sliatiny snižuje viac než u Zn resp. Al, keď týchto prilegujeme rovnaké množstvo. Vznik štruktúrnych zložiek s nižším bodom topenia pri odiskrovaní podporuje ešte v smysle teórie Mäder Potzelbergerovej ionizáciu v iskrišti a tým i zvýšenú intenzitu celého spektra. Rozdiel medzi intenzitou spektra sliatin Ms 90 a to legovaných so Zn a sliatin F a G legovaných s Al je vysvetliteľný zasa nižším ionizačným potenciálom hliníka, ktorého dôsledkom je zvýšenie ionizácie a pravdepodobnosť iniciácie v iskrišti prítomných atomov. Z toho by vyplývala určitá závislosť intenzity spektra na ionizačnom potenciále (Cu . 7,68 eV, Sn, 7, 30 eV, Al . 5, 96 eV Zn . 9, 36 eV).

Zvýšenou ionizáciou v iskrišti zvyšuje sa veľkosť energie, ktorá nimi prechádza, ióny pôsobia ako vodiče prúdu, čím sa ich pravdepodobnosť vyžiarovania znižuje a tým nastane práve sníženie intenzity čiar prvkov s nižším ionizačným potenciálom.

Pri kvantitatívnej analýze musíme dbať na to, aby nám nevystupovalo pásové spektrum „prvkov vzdušných“, čím nastávajú poruchy v rovnováhe v iskrišti a dostávame zlé výsledky. Vznik pásového spektra je viazaný formou elektródy, elektrickými podmienkami, dobou odiskrenia a složením elektródy. Obr. č. 3 nám ukazuje niektoré hrany tohto spektra prevedeného s elektródami z čistej meďi elektrolytickej.

Pri odiskrovaní nastáva opaľovanie elektród. Zinok sa následkom svojho nižšieho bodu varu rýchlejšie vyparuje a oxyduje, takže

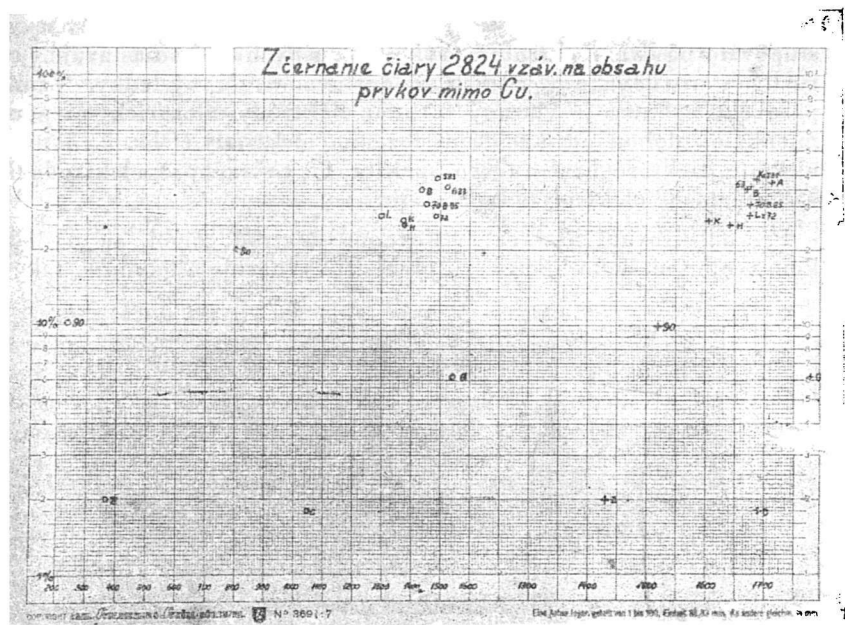


Obr. č. 11.

Rôzne druhy elektród po odiskrení. Odlava Ms 58. Ms 63, Ms 90, elektrolytická meď.)

odiskrovaná vrstva sa obohacuje meďou. Na povrchu nastáva oxydácia, kyslíčnik zinočnatý sa vyparuje, kyslíčniky medi zostávajú na povrchu a pri dlhšom iskrení tiež čiastočne zabraňujú prechodu oblúku. Táto porucha sa objavuje pri niektorých mosadziach po 5—10-minútovom odiskrovaní, lebo kyslíčniky medi sú čiastočne vodivé. Na veľkosti porušenia povrchu elektródy, ktorý bol odiskrovaný, je závislá celková intenzita spektra, ktorá je súčasne závislá na bode topenia príslušnej slatiny. Obr. 11 nám ukazuje niektoré druhy elektród po odiskrení a odleptaní povrchnej vrstvy kyslíčnikov kyselinou soľnou. Už na obraze vidíme, že povrchová vrstva je obohatená meďou. Keď meriame intenzitu sčernania čiar Cu, nachádzame tú istú závislosť, ako u porušenia elektród. Najväčšiu intenzitu z elektród na obrázku majú elektródy Ms 58, ktorá sa znižuje podľa poradia. Vykonal sa skúšky merania závislosti sčernania čiar medi na složení. Táto bola sledovaná v závislosti na celkovom obsahu medi pri mosadziach a čiastočne pri bronzoch cínových a hliníkových.

Tieto skúšky boli prevedené s elektródami formy K6, jednak s podmienkami pre prerušovaný oblúk a jednak s iskrou s týmito podmienkami:



Obr. č. 12.

Závislosť sčernania čiar CuI 2824,37 na obsahu prvkov mimo Cu.
(Kružkom označené hodnoty sčernania pre iskru.)

Stupeň Feussnerovho generátora	4
Kapacita	1
Samoi indukcia	1
Odpor v okruhu transformátora	75 Ω
Vzdialenosť elektród	2 mm
Medzivvyobrazenie pre 2800 Å	
Clonka	5 mm
Odiskrenie	1'30"
Expozícia .	1'30"

(Sú to podmienky podľa Zeiss Mess 263/III pre určenie Pb v mosadzi.)

S obidvoma podmienkami boli odiskrené elektródy rôzneho složenía na dvoch platniach a po vyvolaní merané sčernenie číary 2824,37 Å Cu I u všetkých sliatin. Výsledky merania ukazuje nám diagram (obr. 13 sčernenie čiar odiskrených s prerušovaným oblúkom označené krížkom, odiskrených iskrou krúžkom). Z diagramu vidíme, že závislosť intenzity čiar medi a tým i z väčšej čiastky intenzity celého spektra je veľká najmä pri odiskrení s iskrou a je priamková do obsahu Cu u mosadzi 90%. Reprodukovateľnosť sčernenia do tohto obsahu je veľmi dobrá, pre obsahy Cu vyššie (legovaný zvyšok zinok) reprodukovateľnosť klesá.

U bronzov dostávame anomálie, keď chceme dať intenzitu sčernenia číary Cu I 2824,37 Å do vyššie uvedeného diagramu. Nastáva u nich nepomerne zvýšené sčernenie pri rovnakých podmienkach za väčšieho natavovania elektród podobného rázu ako u Ms 58. Pri tomto solidus týchto bronzov je napr. u hliníkového bronzu s obsahom 5,90% Al o 200° C vyššie než u Ms 58.

Tento zjav je vysvetliteľný pomocou rozdielnych ionizačných potenciálov, čím sa zvyšuje celkové množstvo energie iskríšťom prechádzajúcej v prípade, že je v sliatine prítomný prvok s nízkym ionizačným potenciálom a tým pravdepodobnosť iniciácie atomu.

Súhrn.

1. Študovala sa kvantitatívna spektrálna analýza mosadzi pomocou prerušovaného oblúka podľa Pfeilstickera a Zeissovou aparátúrou Qu 24. Dosiahly sa dobré výsledky pre určovanie nečistôt, resp. nízko legovaných prvkov. Metóda bola použitá pr určovanie Al, Sn, Pb, Mn. Vzbudenie iskrou z eussnerovho generátora je nedostatočné pre kvantitatívne určovanie malých obsahov Al a Fe.

2. Odiskrovacie krivky dajú sa vysvetliť teóriou Mäder Potzelbergerovou a závislosťou na ionizačnom potenciále. Intenzita čiar prvkov základných je ovplyvňovaná ionizačnými potenciálmi legovaných prvkov a bodmi topenia použitých sliatin.

3. Vzájomný vplyv obsahu Cu a Zn na kvantitatívne určenie a ciachovaciu krivku pre Al a Sn.

Laboratóriá Považských strojárň, národný podnik, Považská Bystrica.

Summary.

The spectral analysis of brasses by the Pfeilsticker's intermittent arc.

1. The quantitative spectral analysis of brasses by the aid of Pfeilsticker's intermittent arc and Zeiss Qu 24 apparatus have been studied. Good results for estimation of impurities or low alloyed elements. The method used for estimation of Al, Sn, Pb, Mn. The spark excitation by the Fuess apparatus is insufficient for quantitative estimation of little contents of Al and Fe.

2. The sparking curves can be explicated by the theory of Mäder-Potzelberger and by the dependence on ionization potentials. The intensity of ground elements' spectral lines is influenced by the ionization potentials of alloyed elements and melting points of used alloys.

3. Mutual influence of Cu and Zn content on the quantitative estimation and calibration curves for Al and Sn.

Literatúra:

1. O. Feussner: Zeiss Nachr. Soš. 4, 1933. — 2. K. Pfeilsticker: Z. El-chem. 43, 1937, 718. — 3. Wolbank: Z. f. Metallkunde 32, 1940, 430. — 4. H. Mäder—R. Potzelberger: Metallwirtsch. 19, 1940, 383. — 5. Scheibe—Schöntag: Arch. Eisenhüttenwesen, 8, 1935, 533. — 6. Kaiser—Ritschl: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren der Elemente. Springer 1939. Fyzikálne hodnoty dľa Landolt-Börnstein: Chemisch-physikalische Tabellen.

Anglická, americká a ruská literatúra, týkajúca sa použitia prerušovania oblúku pre spektrálnu analýzu mosadzí, mi nebola prístupná.

Antibiotické látky u niektorých vyšších húb

PAVOL NEMEC

(Druhé sdelenie).

Vo výskume antibiotických látok u vyšších húb, ktorého prvé výsledky boli už tu: (1) publikované, pokračovalo sa vo dvoch smeroch. Jednak sa skúmali niektoré ďalšie druhy vyšších húb, jednak sa overovali doterajšie výsledky, najmä u Polyporus sulphureus a skúšal sa vplyv jeho výluhu na ďalšie mikroorganizmy.