ETH zürich

ETH Library

Zur spektrographischen Bestimmung von Strontium in Gesteinen und Mineralwässern

Doctoral Thesis

Author(s):
Egli, Walter

Publication date:
1950

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092311

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Zur spektrographischen Bestimmung von Strontium in Gesteinen und Mineralwässern

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Walter Egli
von Bäretswil (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell
Korreferent: Herr P. D. Dr. O. Gübeli

ZÜRICH 1950

BUCHDRUCKEREI KOPP-TANNER SÖHNE

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. W. D. Treadwell

möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und seine vielseitigen Anregungen meinen besten Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. J. Cadisch und Herrn Prof. Dr. A. Hartmann möchte ich an dieser Stelle für die Ueberlassung der verschiedenen Gesteinsproben herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 7

II. Verfahren der quantitativen Funkenspektrographie von Lösungen 8

III. Apparative Einrichtungen und Meßtechnik 11

1. Die Flüssigkeitsumlaufelektrode 11
2. Die Zerstäuberelektrode 13
3. Elektrodenanordnung für metallische Proben 15
4. Eine Methode zur qualitativen Untersuchung von Pulvern . 16
5. Die Graphitreinigung 18
6. Die Spektrographen 20
7. Der Funkenerzeuger 21
8. Die photographischen Platten 22
9. Das Entwickeln der Platten 24
10. Das Ausmessen der Linien mit dem Spektralphotometer . 25
11. Die quantitative Auswertung durch Schwärzungsvergleich . 26
12. Die Wahl des Leitmetalls 30

IV. Die spektralanalytische Bestimmung von Strontium in Gipsmineralien und Wässern 31

1. Die Aufarbeitung der Gesteinsproben 31
2. Die Fällung des Strontiums als Oxalat 33
3. Die Untersuchung der auf das Schwärzungsverhältnis der Spektrallinien maßgebenden Faktoren 34

V. Die spektrale Nachweisempfindlichkeit des Strontiums . . . 38

VI. Die Genauigkeit der spektralanalytischen Bestimmung von Strontium nach der Schwärzungsvergleichsmethode 39

VII. Die Eichgerade für die Bestimmung von Strontium in Calcium 41

VIII. Die Zusammenstellung und Diskussion der in den Gesteinsproben gefundenen Sr-Gehalte 43

IX. Die spektrographische Bestimmung von Strontium in Mineralwässern 47

X. Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse 48

XI. Zur spektrographischen Sr-Bestimmung bereits veröffentlichter Arbeiten 52

XII. Zusammenfassung 54

I. Einleitung

Die Spektralanalyse hat sich seit ihrer Einführung durch Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1860 in ungeahnter Weise entwickelt. Durch ihre Ausdehnung auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums und die photometrische Ausmessung der Schwärzungsintensitäten wurden in den letzten zwei Jahrzehnten auch sehr leistungsfähige Methoden für die quantitative Bestimmung von Metallen, die als kleine Bruchteile in Legierungen vorkommen, entwickelt. In neuester Zeit sind auch bereits erfolgreiche Versuche gemacht worden, die Intensität der Spektrallinien durch Verstärkermethoden direkt zu messen. Arbeiten in dieser Richtung finden sich in einem Sammelreferat des Journal of Scientific Instruments [1].

Ueber die Anwendung der spektrographischen Methode zur Bestimmung von Metalloiden durch geeignete Wahl der Anregung liegen ebenfalls sehr wertvolle Anfänge vor [2]. Erwähnt seien hier die Versuche von K. Pfeilsticker [2].

Besonders leistungsfähig hat sich die quantitative Spektralanalyse bei solchen Bestimmungen gezeigt, welche in der Gravimetrie nur auf dem Weg über schwierig durchzuführende Trennungen erreicht werden können, wie z. B. bei den seltenen Erden, bei Niob und Tantal.

Neben dem kurzen Zeitbedarf besitzt die spektrographische Untersuchungsmethode noch den Vorteil, daß sie außerordentlich wenig Material benötigt. Bei ihrer ausgesprochen hohen Empfindlichkeit gestattet sie zudem, die sonst so langwierig und schwer isolierbaren kleinsten Bestandteile zu ermitteln. Sie bietet damit die Möglichkeit, über Spurenelemente und deren physikalisch-chemische Einflüsse wertvolle Anhaltspunkte zu gewinnen. Untersuchungen über Homogenitätseigenschaften, Seigerungserscheinungen, Entmischungen, Verunreinigungen usw. gehören somit vornehmlich zum Aufgabenkreis der Spektralanalyse.

Die Untersuchungsmethodik hat sich dabei gerade in der Richtung ihrer Hauptvorteile besonders ausgeprägt entwickelt, d. h. in der Bestimmung geringer Gehalte, in der Ausführung von serienmäßigen Analysen und der laufenden Materialkontrolle.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell habe ich in der vorliegenden Arbeit speziell die Möglichkeiten eines weitern Ausbaus der Lösungsspektrographie an Hand der Strontiumbestimmung in Gipsmineralien und Wässern untersucht.

---

[1] J. Sci. Instr. **23**, 1292 (1946)
[2] W. Seith, Z. Elektrochem. **48**, Nr. 1, 51 (1942)

II. Verfahren der quantitativen Funkenspektrographie von Lösungen

W. N. *Hartley* [3] gelang es erstmals 1880 von Lösungen brauchbare Funkenspektren herzustellen, indem er zwischen zwei Stäben aus Graphit, von welchen der untere in dem einen Ende eines mit der Lösung angefüllten U-Rohres saß, den Funken überschlagen ließ. Durch die Kapillarkraft wird dabei der Graphit von der Flüssigkeit ständig feucht gehalten. Die Funkenanregung erlaubte nun auch, die früher mit der gewöhnlichen Flammenmethode nur teilweise bestimmbaren schweren Metalle nachzuweisen. Bei der Funkung metallischer Proben ist die Untersuchungsmethode relativ einfach, indem das Metall direkt als Elektrode verwendet werden kann. Für die Untersuchung von Flüssigkeiten gestaltet sich das Problem naturgemäß bedeutend schwieriger. Vor Hartley versuchte schon A. *Mitscherlich* [4] die Erzeugung von Lösungsspektren, indem er den Funken direkt zwischen zwei mit der Flüssigkeit gefüllten Glaskapillaren überschlagen ließ. Infolge des großen Energieverlustes durch den Lösungswiderstand zeigte diese Methode aber keine befriedigenden Resultate. Später wurde eine ähnliche, verbesserte Elektrodenanordnung von H. *Krulla* [5] beschrieben. Sie gestattete aber ebenfalls nur von relativ konzentrierten Metallsalzlösungen Spektren herzustellen. Alle später noch vorgeschlagenen Methoden dieser oder ähnlicher Art zeigten keine wesentliche Verbesserung der Empfindlichkeit.

J. H. *Pollok* und A. G. G. *Leonard* [6] nahmen 1907 die Hartleysche Methode wieder auf, mit der Abänderung, daß sie an Stelle von Graphitelektroden solche aus Gold verwendeten. W. *Gerlach* und E. *Schweitzer* [7] formen die untere Elektrode tellerförmig aus vergoldetem Metall. Von einer Gegenelektrode aus Metall schlägt ein energiereicher Funken auf die im Teller befindliche Lösung über. Es hält jedoch schwer, bei diesem Prinzip den Funken in die Flüssigkeit zu leiten, vielmehr springt er immer auf den Rand der Elektrode über. F. *Twyman* und C. S. *Hitchen* [8] führten die Lösung durch eine hohlgebohrte Graphitelektrode von unten in die Funkenstrecke ein. A. *Necke* [9] wiederum läßt die Lösung durch die obere, durchbohrte Kohleelektrode auf die untere auftropfen. *Lundegardh* [10] benützt die-

---

[3] J. chem. Soc. **41**, 90 (1884), sowie Phil. Trans. **175**, 49—62 (1884)
[4] Pogg. Ann. **121**, 459—488 (1864)
[5] Z. phys. Ch. **66**, 79 (1909)
[6] Pr. Roy. Soc. **11**, 17 (1907)
[7] Die chemische Emissionsspektralanalyse, I. Teil
[8] Pr. Roy. Soc. **133**, 72—92 (1931)
[9] Dtsch. med. Wschr. **52**, 1855—56 (1926)
[10] Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil

selbe Anordnung, mit dem Unterschied, daß er auch die untere Elektrode durchbohrt. Später wurde dann von ihm die Tauchfunkenmethode entwickelt. Die untere, aus Kohle bestehende Elektrode wird dabei von einem mechanischen System hinauf und hinunter bewegt. In der untern Lage taucht die Elektrode in die Flüssigkeit, in der obern Lage wird der Funken mechanisch gezündet. F. *Löwe* [11] [12] und nach ihm W. *Siemeister* [13] verwenden eine einfachere Anordnung. In eine kleine Vertiefung der untern Elektrode wird die Lösung mit einer Pipette eingegeben. Der Funken wird so lange gezündet, bis der Tropfen eben verdampft.

Alle hier beschriebenen Methoden und zahlreiche unerwähnt gebliebene Varianten haben das gemeinsam, daß zwischen der Lösung selbst, resp. einer von ihr befeuchteten Hilfselektrode, zu einer Gegenelektrode aus Metall oder Kohle der Funken überschlägt.

Nach einem andern Prinzip, welches erstmals wahrscheinlich von C. C. *Nitchie* [14] [15] in Amerika benützt wurde, erfolgt die Anregung zur Lichtemission erst, nachdem das Lösungsmittel auf der Trägerelektrode verdampft ist. In einer kleinen Vertiefung werden 0,1 ccm der konzentrierten Probelösung bei 110 ° C im Trockenschrank eingedampft. Diese Methode wurde später von der American Society for Testing Materials [16] als Standardverfahren in Vorschlag gebracht. O. S. *Duffendack,* J. S. *Owens* und Mitarbeiter [17], die anfänglich mit dem Funken zwischen der Lösung und einer Silberelektrode arbeiteten, übernahmen ebenfalls die Eindampfmethode auf Kohle. Das Eintrocknungsverfahren scheint in Europa erst 1936 eingeführt worden zu sein. H. *Schlegel* [18] verwendet es erstmals bei der quantitativen Bestimmung von niedrigen Eisengehalten in Kieselsäure. Eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsmethode findet sich in einer Arbeit von G. *Scheibe* und A. *Rivas* [19]. Aus zahlreichen Veröffentlichungen der Jahre 1936 bis 1948 ist ersichtlich, daß mit diesem „trockenen" Verfahren innerhalb der verschiedensten Arbeitsgebiete gute Ergebnisse erzielt wurden. G. *Balz* [20] beispielsweise wandte die Methode auch für Legierungen an, und zwar mit so gutem Erfolg, daß er glaubte, sie als das einzige Präzisionsverfahren der Spektralanalyse für die Kontrolle von Normallegierungen vorschlagen zu können.

---

[11] Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente (1928)
[12] Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, 2. Aufl. (1933)
[13] Z. ang. Ch. **105**, 1—22 (1936)
[14] Ind. Eng. Chem. Anal. **1**, 1—7 (1929)
[15] **4**, 182—185 (1932)
[16] Methods of chemical analysis of metals (1939)
[17] Ind. Eng. Chem. Anal. **11**, 646—649 (1939)
[18] Z. ang. Ch. **49**, 411—412 (1936)
[19] Z. ang. Ch. **49**, 443—446 (1936); **50**, 903 (1937)
[20] Z. Metallkunde **30**, 206—211 (1938)

O. *Schließmann* [21] erfaßt mit dem Eintrocknungsprinzip für eine ganze Reihe von Elementen die Empfindlichkeitsgrenze. Statt einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit direkt auf der Kohle einzudampfen, trocknet M. *Salvin* [22] zuerst die ganze Lösung ein, pulverisiert die erhaltenen Salze und füllt das Pulver in eine Vertiefung der Kohle. Bei der Analyse von Elektrolytnickel fällt H. S. *van Someren*[23] die Verunreinigungen als Sulfide und bringt diese in den Kohlebogen. W. *Gerlach,* E. *Riedl* und W. *Rollwagen* [24] verdampfen die Lösung auf einer Kupferelektrode.

In den meisten vorgängig zitierten Arbeiten wird dabei im allgemeinen mit dem Bogen angeregt. Die gleiche Arbeitsmethode, mit dem Funken als Energiequelle, wurde von J. S. *Foster,* G. O. *Langstroth* und D. R. *Mc Rae* [25] [26] verwendet.

---

[21] Arch. Eisenhüttenw. **14**, 211—216 (1940); **15**, 167—174 (1941)
[22] Eng. Mining. J. **134**, 509—513 (1933)
[23] J. Soc. chem. Ind. **55**, 136—138 (1936)
[24] Metallwirtschaft **14**, 125—132 (1935)
[25] Pr. Roy. Soc. *A* **153**, 141—152 (1936)
[26] *A* **165**, 465—473 (1938)

III. Apparative Einrichtungen und Meßtechnik

Aus den vorgängig zitierten Veröffentlichungen ersieht man, daß die nasse Analysenmethode immer mehr durch das Eintrocknungsverfahren in den Hintergrund gedrängt wurde. Die Ursache dieser Entwicklung ist teilweise darin zu suchen, daß die „feuchten" Elektroden verschiedene Unzulänglichkeiten besitzen. Es betrifft dies einmal den ungleich größeren Verbrauch an Lösungen, dann das während der Anregung eintretende Verspritzen und schließlich auch eine relativ geringere Empfindlichkeit. Das trockene Verfahren erlaubt zudem die Anwendung des Lichtbogens, während bei den nassen nur die Methode des Tauchfunkens dieser Anforderung noch einigermaßen Genüge leistet.

Für die Untersuchung gelöster Proben wäre es aber von großem Vorteil, eine direkte Methode, ohne den Umweg über das Eintrocknen zu besitzen. Mit einem leistungsfähigeren feuchten Prinzip könnten dann umgekehrt viele Nachteile des trockenen Verfahrens, insbesondere auch ihr größerer Zeitbedarf, umgangen werden. Ich versuchte daher durch die Verbesserung und den Ausbau der in unserm Laboratorium bereits verwendeten Methoden [27] [28] ein solches Verfahren zu gewinnen. In erster Linie galt es dabei, den Verbrauch der relativ großen Lösungsmengen (bis zu 30 ccm) der alten Anordnungen auf ein Mindestmaß herabzusetzen, was mit Hilfe eines Umlaufprinzips bewerkstelligt wurde.

Die Einzelheiten der entwickelten Methoden sollen im folgenden beschrieben werden.

1. Die Flüssigkeitsumlaufelektrode (sog. Halbmikromethode)

Die gewählte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

Hier gelangt die zu untersuchende Lösung aus einem Vorratsgefäß durch ein kapillares Glasrohr und durch eine in ihrer ganzen Länge ausgebohrten unteren Graphitelektrode in die Funkenstrecke. Die überlaufende Flüssigkeit wird mit Hilfe einer kleinen Luftstrahlpumpe in das Vorratsgefäß zurückgesogen und erneut der Zirkulation zugeführt. Aus der obern, vollkommen gleichgearteten Elektrode und aus einem sie umhüllenden, nach unten leicht konisch verlaufenden Glaszylinder wird ein genau regulierter Luftstrom ausgepreßt. Dieses Spülgas erfüllt dabei im Prinzip vier verschiedene Aufgaben.

---

[27] R. *Walti*, Diss. E. T. H. Zürich (1943)
[28] A. *Pinter*, Diss. E. T. H. Zürich (1945)

Erstens wird damit die Flüssigkeitskuppe auf der untern Elektrode flachgedrückt, wodurch ein Verspritzen der Lösung bei der Anregung weitgehend zurückgedrängt wird. Die austretende Luft verhindert zweitens, daß sich an der obern Elektrode feine Flüssigkeitströpfchen

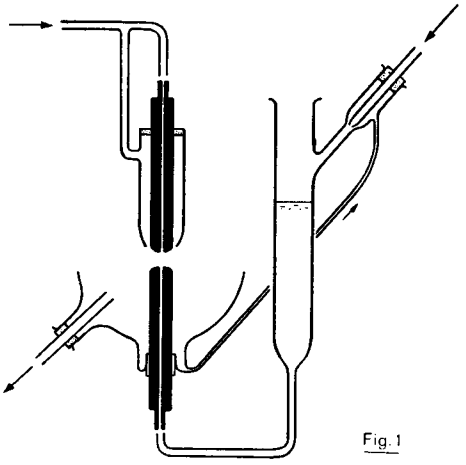


Fig. 1

absetzen und dort eintrocknen können. Damit wird auch ein Auswechseln der obern Elektrode nach jeder Aufnahme umgangen. Im weitern verhindert das Spülgas die Bildung einer stehenden Dampfwolke unmittelbar um die Funkenstrecke, was die Neigung zur Selbstumkehr der Linien vermindert. Viertens entsteht durch diese Anlage ein gleichmäßig rotierender Funken. Als ein letzter Vorteil dieser Methode wäre schließlich noch die Möglichkeit der Verwendung eines indifferenten Gases zu erwähnen.

Die ausgepreßte Luft und der durch die Anregung entstehende Dampf wird hinter der untern Elektrode scharf abgesogen. Vor Beginn einer Aufnahmeserie werden die neu eingesetzten, bereits vorher kuppenförmig zugedrehten Elektroden, 3 Minuten leer vorgefunkt. Nach dieser Zeit besitzen sie eine Oberflächenform, die sie nachher während der ganzen Anregungsdauer beibehalten. Die Testreihen werden, mit der verdünntesten Lösung beginnend, mit dem gleichen Elektrodenpaar aufgenommen. Beim Funken der unbekannten Lösungen wechselt man mit Vorteil die untere Elektrode für jede neue Probe aus. Vor jeder Aufnahme wird vorerst mit zirkulierender Flüssigkeit 30 Sekunden vorgefunkt. Zur bessern Benetzung der Graphit-

elektrode gibt man zur Probe noch einen Tropfen einer 10%igen Lösung von Nekal. Für eine Aufnahme mit 30 Sekunden Vorfunk- und 60 Sekunden Belichtungszeit werden 5 ccm Flüssigkeit verwendet. Nach dieser Zeit befinden sich noch 3,5 ccm in Zirkulation. Eine Konzentrationsänderung der umlaufenden Lösung während der Dauer der Anregung fällt insofern nicht ins Gewicht, als die Vergleichsproben dieser Konzentrierung im gleichen Maße unterliegen. Beim Wechsel der Proben saugt man den Rest der alten Lösungen aus dem Vorratsgefäß ab, reinigt zuerst mit destilliertem, ebenfalls Netzmittel enthaltendem Wasser und spült mit 2 ccm der neuen Lösung nach.

Die Justierung resp. Abstandsregulierung der Elektroden findet mit Hilfe einer Beleuchtungseinrichtung, die sich in der Verlängerung der optischen Achse befindet, vor jeder neuen Aufnahme statt. Die Elektroden werden dabei auf einen Schirm, resp. das Ausblendungsfeld auf der zweiten Sammellinse abgebildet.

2. Die Zerstäuberelektrode (sog. Mikromethode)

Ausgehend von der Tatsache, daß während der Anregungsdauer nur jeweils ein Bruchteil der vorgelegten Lösungsmenge verbraucht resp. verdampft wird, wählte ich in der Folge eine Methode, bei der die kontinuierlich zugeführte Flüssigkeitsmenge gerade ungefähr dem Anregungsbedarf entsprach. Das in Fig. 2 abgebildete Elektrodensystem erwies sich dabei als sehr leistungsfähig.

Mit Hilfe eines Luftstroms wird aus einem Vorratsgefäß durch schwache Sogwirkung (Vaporisatorsystem) die Flüssigkeit auf eine speziell präparierte Graphitelektrode aufgestäubt [29]. Zum Schutz der obern, aus reinstem Silber bestehenden Elektrode, tritt zwischen ihr und dem Zerstäuberrohr ein weiterer, gegenüber dem ersteren stärkerer Luftstrom aus. Bei dieser Elektrodenanlage wird noch viel weitgehender als bei Methode 1 nur eine eigentliche Befeuchtung der untern Elektrode hervorgerufen. Im weitern besitzt das Verfahren ebenfalls alle bereits unter der Umlaufelektrode beschriebenen Vorteile.

Während in allen bisher zur Verwendung gelangten, rein feuchten Systemen, pro Aufnahme mindestens einige ccm Lösung vorgelegt wer-

[29] Die Abbildung 2 zeigt die Zerstäuberanordnung bei Versuchen, die unter Verwendung einer ebenfalls hohlgebohrten, untern Silberelektrode durchgeführt wurden. In diesem Fall braucht die Elektrode nach jeder Aufnahme nicht ausgewechselt zu werden. Sie wird lediglich — bei ausgeschwenktem Elektrodenhalter — gründlich mit verdünnter Salzsäure gereinigt.

den mußten, reichte hier 1 ccm vollständig aus, um drei Aufnahmen mit je 60 Sek. Belichtungszeit zu machen.

Die verwendeten Graphitelektroden wurden einer Vorreinigung durch Glühen unterworfen und darauf ihre Spitzen halbkugelförmig

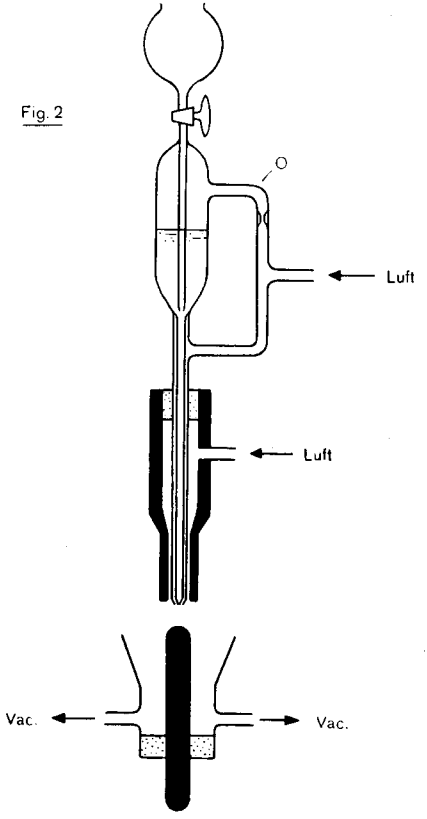
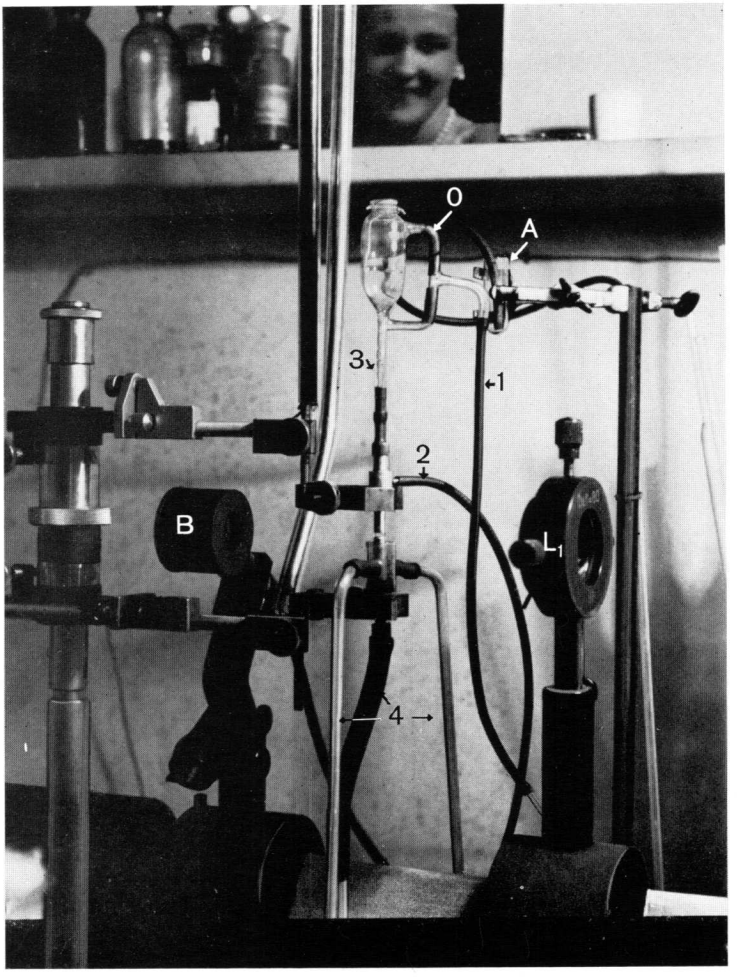


Fig. 2

abgedreht. Durch 3minutiges Abfunken wird die Oberfläche zudem noch aufgerauht, was zur Folge hat, daß die aufgespritzte Flüssigkeit gleichmäßig über die ganze Oberfläche aufgesaugt wird. Die doppelseitig verwendbaren Graphitelektroden werden für jede neue Lösung ausgewechselt.



1 Luftstrom 1 (eigentlicher Zerstäuberstrom)
2 Luftstrom 2 (Schutz vor Verspritzen der obern Elektrode)
3 Zerstäuberrohr
4 Abzug
A Absaugvorrichtung
B Beleuchtungseinrichtung zum Justieren der Elektroden
L_1 Erste Linse
o Kapillarer Schenkel

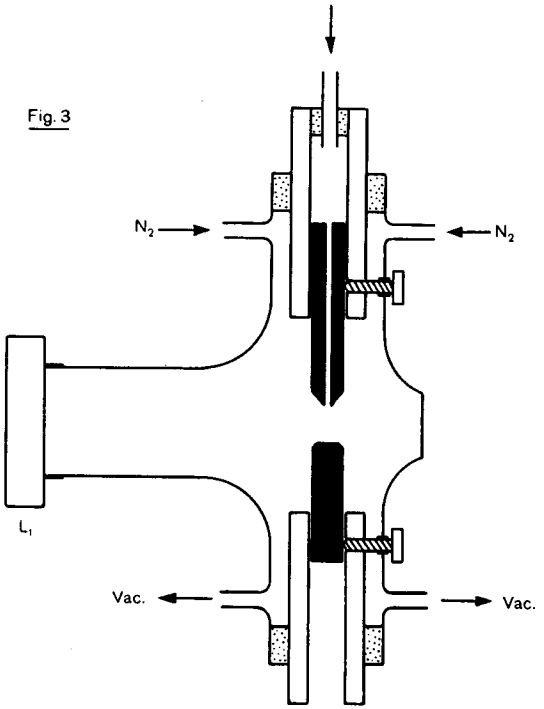
Die durch den obern Schenkel (o) eingeführte Luft dient dazu, das Zerstäubersystem nach dem Einfüllen der Flüssigkeit in Gang zu bringen, was durch kurzes Abdichten der Einfüllöffnung erreicht wird. Umgekehrt kann ohne Ausschalten des Luftstroms die Flüssigkeitszufuhr resp. Zerstäubung dadurch unterbrochen werden, indem man bei der Einfüllöffnung kurz ein Vakuum anlegt.

Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate wurden in einigen Fällen mit den aus dem Eintrocknungsverfahren resultierenden verglichen. Um dabei einen genauen Vergleich gewährleisten zu können, stellte sich die Forderung, die nach dem Zerstäubungsprinzip pro Anregungsdauer ausgespritzte Flüssigkeitsmenge auf einer Graphitelektrode einzudampfen und erst darauf zu funken. Die Hilfselektrode wurde daher in einen kleinen elektrischen Ofen gesteckt, aus dem gerade noch ihre Kuppe herausschaute. Im Abstand der Funkenstrecke wurde sie nun unter die „Zerstäuberelektrode" gebracht und die Flüssigkeit, wie oben beschrieben, aufgespritzt. Die Temperatur der Kuppe mußte dabei gerade so hoch gehalten werden, daß sie die Lösung fortwährend verdampfen konnte. Die auf diese Weise aufgetrockneten Proben wurden dann unter den genau gleichen Anregungsbedingungen wie die entsprechenden Lösungen gefunkt.

3. Standardmethode für metallische Proben

Für die Untersuchung fester, metallischer Proben sowie für die Vergleichsanalyse mit dem Eintrocknungsverfahren benützte ich ein auf den Erfahrungen mit den feuchten Systemen aufgebautes Verfahren (Fig. 3).

In zwei Kupferhülsen werden die Elektroden vermittelst Schrauben festgeklemmt. Als feste, obere Elektrode erwies sich auch hier eine hohlgebohrte Silberelektrode als zweckmäßigste und beste Lösung. Durch die Bohrung und den äußern Glaszylinder wird ein Stickstoffstrom eingeblasen, der das Elektrodenpaar umspült. Das umhüllende Glasgefäß kann mit der Linse 1 (L_1) durch einen für die Abstandsregulierung des optischen Systems verschiebbar gehaltenen Gummiring vakuumdicht verbunden werden. Diese Anordnung gestattet es, beim Funken von leicht oxydierbaren Metallen in einer reinen Stickstoffatmosphäre zu arbeiten und damit die während des Abfunkvorgangs sich bildenden Oxydschichten und ihre störenden Einflüsse zu verhindern.



Bei der spektralanalytischen Untersuchung von Cadmium-Zink-Legierungen [30] zeigte sich das geschilderte Verfahren gegenüber der Anregung in gewöhnlicher Luft ebenfalls überlegen.

Gleichmäßiges Rotieren des Funkens und die Kühlung des Elektrodenpaares gehören im weitern zu den Vorteilen dieser Anordnung.

Um Verzerrungen der Abbildung der Elektroden beim Justieren mit der Beleuchtungseinrichtung zu verhindern, ist die Rückwand des Glasgefäßes durch ein planes Fensterglas geschlossen.

4. Methode zur qualitativen Untersuchung von Pulvern (Gesteine, Glas, Asche usw.)

Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich auch verschiedentlich das Problem, für feste, nicht metallische, zum Teil schwer aufschließbare

[30] W. Scheller, demnächst erscheinende Dissertation aus dem analyt.-chemischen Institut der E. T. H.

Proben eine rasche qualitative Untersuchungsmethode zu finden. Zur Lösung dieser Aufgabe sind ebenfalls schon mehrere Vorschläge gemacht worden. So streicht z. B. J. *v. Calker* [31] die gepulverte Substanz mit Gelatine vermischt auf die Trägerelektrode. Bei einem andern Verfahren wird das fein zerriebene Probegut mit Kohle oder einem Metall und einem Bindemittel gemischt, und die aus dieser Mischung gepreßten Pillen als Elektrode benützt [32].

Als rasche und zweckmäßige Methode zur Ausführung von Uebersichtsanalysen eignete sich das im folgenden beschriebene Verfahren besonders gut.

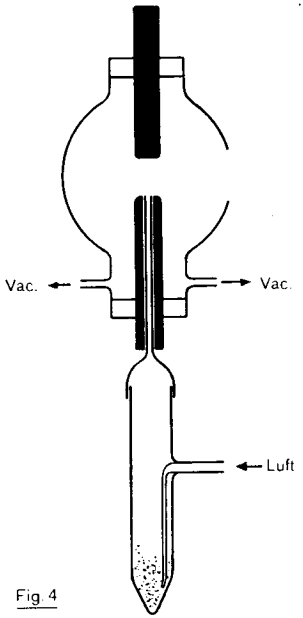


Fig. 4

Die zur Untersuchung gelangende fein gepulverte und gut vorgetrocknete Substanz wird in ein kleines Vorratsgefäß eingefüllt, das durch Schliff mit einem durch die untere Elektrode führenden Glasrohr verbunden ist. Aus einer Düse wird in das Pulver ein kräftiger, trockener Stickstoff- oder Luftstrom ausgepreßt. Die dadurch aufgewirbelten Partikel werden mit dem Gas fortgetragen und gelangen durch die hohlgebohrte Elektrode in die Funkenstrecke. Das Gas wird

[31] Z. anal. Ch. **105**, 405 (1936)
[32] Kellermann, Arch. Eisenhüttenw. **3**, 205 (1929)

im äußern Glaszylinder scharf nach unten abgesogen, wobei die ausgeblasenen Pulverteilchen in einem elektrischen Abscheider quantitativ zurückgewonnen werden. Als Elektrodenmaterial diente reinstes Silber.

Eine weitgehend gleichmäßigere Zuführung des Analysengutes in die Funkenstrecke ließe sich bei dieser Methode wohl durch Vibration des Pulvers, eventuell auch pulsierenden Gasstrom erreichen. In anderm Zusammenhang ist eine solche Zerstäubung bei der Reduktion des Magnesium-Oxyds resp. der Tonerde mit Kohle im Flammbogen von W. D. *Treadwell* und J. *Hartnagel* [33] angewendet worden.

5. Die Graphitreinigung

Alle Analysenmethoden der Spektrographie, die mit Kohle oder Graphit als Träger- bzw. Hilfselektrode arbeiten, setzen voraus, daß dieses Material vollständig rein zur Verfügung steht. Die Kohle darf die sie verunreinigenden Bestandteile nicht mehr in schwärzunggebenden Mengen enthalten, da infolge von Linienkoinzidenz auch die Bestimmung von Elementen, die in ihr gar nicht vorhanden sind, verunmöglicht wird. Die im Handel erhältlichen Graphit- und Kohleelektroden entsprechen dieser Anforderung nur selten, so daß ihre Reinigung notwendig wird. Das Spektrum des nicht besonders vorbehandelten Materials zeigte bei Aufnahmen mit dem Qu 24 ca. 30—60 Fremdlinien, die hauptsächlich den Elementen Eisen, Kupfer, Aluminium, Calcium, Magnesium und Natrium zugehörig erkannt wurden.

Für die Reinigung der Elektroden sind schon viele Verfahren ausgearbeitet worden. Die wichtigsten seien im folgenden erwähnt:

R. *Zietlow*, P. *Hamm* und R. C. *Nelson* [34] beschreiben ein Verfahren, in dem auf Grund der Porrosität der Kohle die Verunreinigungen durch mehrstündige Behandlung mit heißer, konzentrierter Salz- und Salpetersäure herausgelöst werden. Aehnlich arbeitet eine Methode mit Fluorwasserstoff und Salzsäure. Die nasse Reinigung der Kohle ist aber sehr zeitraubend und umständlich, zudem gelingt es nur die störendsten Verunreinigungen zu vermindern, nicht aber völlig zu entfernen.

G. *Heyne* [35], A. K. *Russanow*, W. M. *Kostrikin* [36] und A. *Gatterer* [37] wählen an Stelle der feuchten, thermische Verfahren. *Russanow* klärt

[33] Helv. **17**, 1373—1389 (1934)
[34] Sci. **94**, 438 7—11 (1941)
[35] Z. ang. Ch. **43**, 711 (1930)
[36] Z. anorg. Ch. **219**, 332 (1934)
[37] Spectrochim. Acta **2**, 49—70 (1941)

dabei in seiner Arbeit die Frage über die Einwirkung der Höhe der Temperatur und der Glühdauer auf den Reinheitsgrad. Seine umfangreichen Ergebnisse zeigen, daß die Reinigung zwischen 2600 ° C und 2700 ° C sehr rasch verläuft, wenn man die Kohlestäbe einfach in massive, wassergekühlte Eisenelektroden klemmt und durch Widerstandsheizung direkt an der Luft zum Glühen bringt. *Heyne* baut seine Reinigung auf die Bildung leichtflüchtiger Chloride. Ein Kohlestab wird zwischen zwei Kohlebacken eingeschlossen und durch Stromdurchgang in einer mit Chlor gefüllten Glasglocke erhitzt.

Da es bei der Reinigung der Kohle vor allem darauf ankommt, daß diejenigen Teile, von denen der Funke bei der Analyse ausgeht, völlig frei von Verunreinigungen sind, kann man im Prinzip auf eine Gesamtreinigung des Materials verzichten. Nach Th. *Zürrer* und W. D. *Treadwell* [38] sowie H. *Moritz* [39] wird eine vollständige Reinigung des Elektrodenmaterials dadurch erzielt, daß man zwischen zwei zu reinigenden Kuppen während einiger Zeit einen kräftigen Flammbogen brennen läßt. Die Spitzen werden dadurch auf Temperaturen über 2300 ° C erhitzt. Die Reinigung wird durch Zirkulation resp. Zugabe eines Gases gefördert. Für die Reinigung der kuppenförmigen Zerstäuber-Gegenelektroden verwendete ich eine ähnliche Anordnung wie die von Zürrer beschriebene, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle von metallenen Elektrodenhaltern solche aus Graphit traten. Für die

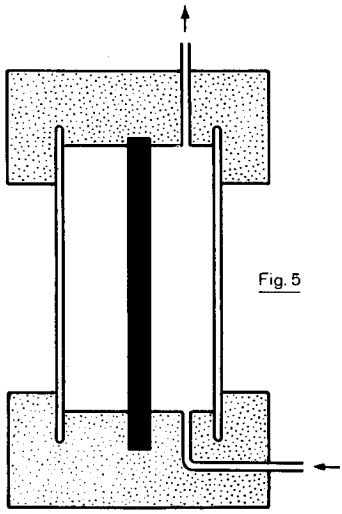


Fig. 5

[38] Helv. **18**, 1181—1189 (1935)
[39] Zbl. Min. A 1935, S. 284

Reinigung der hohlgebohrten Flüssigkeitselektroden erwies sich dagegen eine Widerstandsglühung des gesamten Materials als notwendig. Zu diesem Zweck werden Graphitstäbe von 20 cm Länge und 5 mm Durchmesser zwischen zwei massive Graphitbacken eingeklemmt, die ihrerseits dicht auf ein Porzellanrohr von 10 cm Durchmesser passen (Fig. 5).

Während der Glühdauer von 40 Sek., bei einer Spannung von 40 Volt und einem Stromdurchgang von 400 Ampère [40], wird der Graphitstab mit einem gelinden Strom eines Gemisches von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff umspült [41]. Nach dem Erkalten in einer Stickstoffatmosphäre werden die Stäbe in Stücke von 5 cm Länge gebrochen und je nach der Art ihrer Verwendungsform sorgfältig weiterbearbeitet. Das Spektrum der auf diese Weise präparierten Elektroden zeigte verschiedentlich noch schwach die Linien des Bors sowie diejenigen des Magnesiums und Calciums. Dort wo das Calcium als Leitmetall Verwendung fand, stellte sich die Forderung, jede Elektrode auf seine Abwesenheit vorerst spektralanalytisch zu prüfen.

6. Die Spektrographen

Die Untersuchungen im ultravioletten Teil des Spektrums wurden mit dem Zeißschen Quarzspektrographen Qu 24 durchgeführt, diejenigen im sichtbaren Gebiet mit dem Hilger-Medium-Glasspektrographen E 495.

Der Qu 24: Dieser Apparat ist besonders für Arbeiten im Gebiet von 2000—5800 Å entwickelt. Seine Optik ist im Gegensatz zu derjenigen des E 495 derart korrigiert, daß zur Erzielung eines gleichmäßig scharfen Spektrums die Platten nur ganz schwach gekrümmt zu werden brauchen. Die Abstände der Abbildungslinsen und die Entfernung des Funkens von der ersten Linse müssen, um in einem bestimmten Wellenlängengebiet Scharfabbildung zu geben, nach einer in der Vorschrift zum Qu 24 angegebenen Eichung eingestellt werden.

Dispersion des Spektrums:

bei Å:	2000	2500	3000	4000	5000	
	3,9	7,8	13,5	31,5	58	Å/mm

Da in der Plattenmitte die Wellenlänge 2670 Å zur Abbildung kommt, in der Regel aber meistens höhere Wellenlängen als diese zur

[40] Messungen mit einem optischen Pyrometer ergaben Temperaturen von ca 2300—2500 ° C.

[41] Siehe Seite 32

Auswertung in Frage kommen, kann man nach einem Vorschlag von G. *Balz* [42] auf einer Platte die doppelte Anzahl Spektren aufnehmen, indem die kurzwellige Hälfte während der ersten 15 Aufnahmen abgedeckt wird. Dann dreht man die Platte und schirmt die bereits belichtete Hälfte ab.

Die Lichtführung zum Spektrographen erfolgt über eine Zwischenabbildung, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, die optimale Ausleuchtung jederzeit nachzuprüfen und eventuell Teile des Funkens auszublenden. Vor dem Spalt befindet sich ein Stufenfilter, welches das Spektrum in seiner ganzen Länge in drei verschieden geschwächte Streifen teilt. Die mittlere Stufe besitzt dabei volle Lichtdurchlässigkeit, während bei den andern dieser Wert auf 4 resp. 20 % geschwächt wird. Durch diese (logarithmische) Intensitätsstufung wird die Festlegung der sich von Platte zu Platte verschiebenden Eichgeraden stark vereinfacht. Außerdem wird die Auswahl von passenden Leit- und Analysenlinien sehr erleichtert.

Der Medium E 495: Dieser Apparat gestattet, Aufnahmen im Wellenlängengebiet 3600—10 000 Å zu machen.

Dispersion des Spektrums:

bei Å:	4000	4500	5000	5500	6500	
	11,6	17,3	25	30	50	Å/mm

Das Bild des Spektrums wird bei diesem Apparat durch eine ziemlich starke Plattenkrümmung korrigiert. Die Zwischenabbildung des Funkens erfolgt durch eine Glas- und eine Quarzlinse. Vor dem Spalt wurde wie beim Qu 24 ein Stufenfilter angebracht.

Ein zum Hilger-Spektrograph gehörendes Zusatzinstrument — das Spekker-Photometer — erlaubt die Ausführung von Absorptionsmessungen.

7. Der Funkenerzeuger

Als Funkenerzeuger stand das Feußner-Modell II [43], das an Wechselstrom normaler Spannung angeschlossen werden kann, zur Verfügung. Ein rotierender Unterbrecher steuert bei diesem Apparat den Funkenübergang so, daß er nur bei maximaler Spannung des Kondensators erfolgen kann. Die volle Kapazität beträgt 3000 cm. Sie kann in der Größe $^1/_5$, $^2/_5$, $^3/_5$, $^4/_5$ gestuft zur Anwendung gelangen. Die

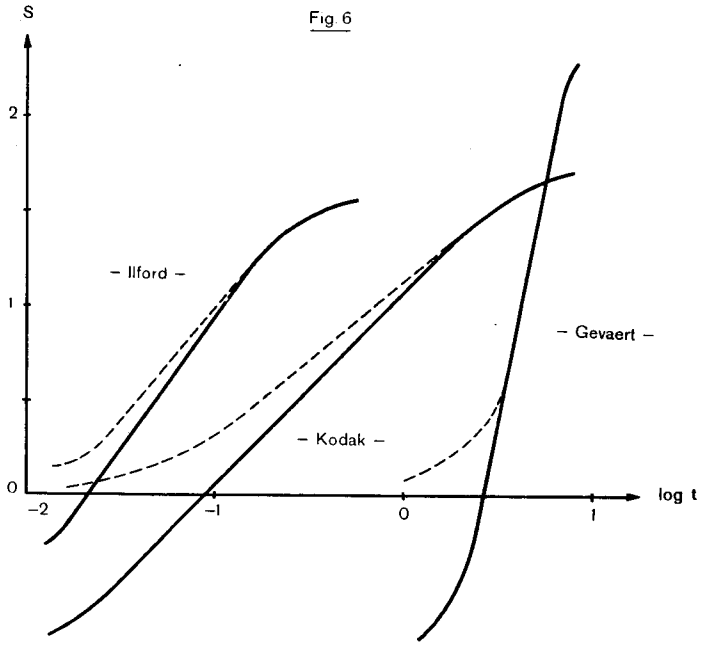
[42] Spectrochim. Acta **1**, 227 (1939)
[43] Z. tech. Phys. **13**, 573—575 (1932)

Induktivität besitzt einen Wert von 800 000 cm und kann voll oder um $^{9}/_{10}$ geschwächt verwendet werden.

Um für jede Analysenaufgabe die günstigsten Anregungsbedingungen festzulegen, ist es notwendig, den Einfluß der variierbaren elektrischen Größen auf die Intensität resp. das Verhältnis der Spektrallinien des Grund- und Zusatzmetalls zu untersuchen.

8. Die photographische Platte

Der Auswahl und Behandlung des Plattenmaterials kommt bei der quantitativen Spektralanalyse eine besondere Bedeutung zu. *Lundegardh* schätzt, daß ein mittlerer Bestimmungsfehler von ± 5 % größtenteils im photographischen Zwischenglied und vor allem in den



Operationen des Entwickelns und Trocknens sowie teilweise auch in der Inhomogenität der photographischen Emulsion seinen Grund hat. Bei ungenauem Arbeiten kann sich dieser Fehler um ein Mehrfaches vergrößern.

Die in der vorliegenden Arbeit photographierten Spektrogramme wurden im Ultraviolett auf „Gevaert Graphic Process extra“ und „Kodak Spectroscopic Plates No. 2“ aufgenommen. Im sichtbaren Gebiet wurde die „Ilford Rapid Process Panchromatic Platte“ verwendet.

Damit die Messungen in einfacher Weise ausgewertet werden können, stellt sich die Forderung, daß die Schwärzungen der benützten Spektrallinien in den geradlinigen Bereich der Schwärzungskurve der verwendeten Plattensorte zu liegen kommen. Zu diesem Zwecke wurde für die oben angegebenen Platten mit einer Quecksilberlampe als konstante Lichtquelle dieses Gebiet bestimmt, und zwar für die Wellenlängen Hg = 4080 Å.

Die Platten wurden im weitern nach den unten angegebenen Methoden entwickelt, fixiert, getrocknet und ausgewertet. Auf der Abszisse der graphischen Darstellung wird der log des Schwärzungsquotienten, unbelichtete Plattenstelle (I_0), dividiert durch belichtete Plattenstelle (I), aufgetragen.

Die Schwärzungskurven sind in der Figur 6 für die Linie Hg = 4080 Å wiedergegeben. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Schwärzungswerte der Hg-Linie 4080 Å

		Kodak		Gevaert		Ilford	
t''	log t	log W	log I_0/I	log W	log I_0/I	log W	log I_0/I
1/100	—2	—0,790	0,065	—	—	—0,398	0,146
1/50	—1,7	—0,857	0,057	—	—	—0,283	0,182
1/25	—1,4	—0,321	0,162	—	—	0,407	0,550
1/10	—1	0,122	0,366	—	—	1,025	1,064
1/5	—0,7	0,411	0,554	—1,000	0,005	1,292	1,314
1/2	—0,3	0,722	0,798	—0,893	0,052	1,520	1,533
1	0	1,132	1,163	—0,523	0,114	1,580	1,591
2	0,3	1,383	1,401	—0,060	0,272	—	—
4	0,6	1,603	1,614	1,002	1,043	—	—
6	0,78	1,686	1,695	1,918	1,923	—	—
8	0,9	1,690	1,699	2,243	2,245	—	—
10	1	1,637	1,647	2,344	2,346	—	—

Die Werte $\log I_0/I$ entsprechen in der Fig. 6 dem punktierten Verlauf der Schwärzungskurve.

Die nach dem Seidelschen [44] Ansatz berechnete Schwärzungskurve ist voll ausgezogen.

9. Das Entwickeln der Platten

Dem Entwickeln, Fixieren und Trocknen der Platten ist bei der quantitativen Spektralanalyse besondere Sorgfalt und Aufmerksamkeit zu widmen. Fehler, die im allgemeinen ganz einfach auf die Inhomogenitäten der Emulsion zurückgeführt werden, haben oft in jenen Operationen ihren tiefern Grund. So zeigen beispielsweise mit Methylalkohol getrocknete Platten ungleich stärkere Schwankungen der Schwärzungsunterschiede als staubfrei getrocknete. Die Platten wurden meistens mit den für sie durch die Herstellerfirma angegebenen Entwicklern und Fixierlösungen bei 18° C entwickelt. Um darüber hinaus einen Vergleich der Platten unter sich, d. h. unabhängig vom jeweiligen Entwickler anstellen zu können, wurde gerade z. B. im Fall der in den Figuren 6—8 wiedergegebenen Schwärzungskurven mit Rodinalentwickler (Verdünnung 1:20) unter den genau gleichen Bedingungen gearbeitet. Die Fixierung erfolgte in einem sauren Fixierbad. Anschließend an den Entwicklungs- und Fixierprozeß wurden die Platten jeweils eine Stunde gewässert, darauf kurz mit wenig Netzmittel enthaltendem Wasser und schließlich noch mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Trocknung gelangen die Platten in einem mit stark vorgetrockneter Luft durchspülten Schrank, in dem sie in horizontaler Lage eingeschoben werden können. Nach dem Trocknen wird die Glasseite noch mit etwas alkoholgetränkter Watte und dem Hirschleder gereinigt.

Auch bei scheinbar absolut gleichbleibender Behandlungsart der Emulsionen kann sich die Schwärzungskurve von Platte zu Platte ändern. Kleine Temperatureinflüsse, geringste Verschiebungen der Entwicklerzusammensetzung, die Lagerung des Plattenmaterials usw. können diese Aenderungen hervorrufen. Es stellt sich daher für die genaue und reproduzierbare Untersuchung auch die Forderung, auf jeder neuen Platte den Verlauf der einmal bestimmten Eichgeraden neu festzulegen. Man ist daher gezwungen, mit den Proben unbekannten Gehalts erneut solche der Eichsubstanzen aufzunehmen resp. über das Hilfsmittel des Stufenfilters den neuen Verlauf der Eichgeraden zu transformieren.

---

[44] Siehe Seite 27

Im weitern stellt man beim Entwickeln homogen entwickelter Platten fest, daß die Schwärzung gegen den Rand langsam zunimmt, die Platte also in diesem Gebiet eine stärkere Grundschwärzung aufweist. Dieser Fehler, vermutlich entstanden durch das Schwenken der Entwicklerschale und rascheres Wegführen des verbrauchten Entwicklers, ist vom allgemeinen Schwärzungsgrad unabhängig. Er zeigt für alle Platten einen annähernd gleichartigen Verlauf. Beim Auswerteverfahren durch Schwärzungsvergleich wird dieser Plattenfehler weitgehend ausgeschaltet.

10. Das Ausmessen der Linien mit dem Spektralphotometer

Als Ausmeßgerät stand das Schnellphotometer von Zeiß zur Verfügung. Die Lichtquelle wurde über einen Spannungsstabilisator von 220 V $\longrightarrow$ 12 V ± 1 % der Apparate- und Maschinenfabrik Uster an das Netz angeschlossen. Das durch einen Präzisionsspalt und die Platte fallende Licht erzeugt über eine Selensperrschichtzelle einen photoelektrischen Strom, der mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers auf einer Skala von 0—1000 mm abgelesen werden kann. Mit der Messung wird begonnen, nachdem die Lampenhelligkeit einen konstanten Wert erreicht hat, was nach ca. 10 Min. der Fall ist. Die Breite des Photometerspaltes soll bei der Auswertung der Linien auf keinen Fall mehr als $^2/_3$ der Breite des auf den Abbildungsschirm projizierten Spektrallinienbildes betragen. Bei den in dieser Arbeit ausgeführten Messungen wurde er auf 0,04 mm geöffnet. Die Hälfte der Spektrallinienbreite genügte schon, um den Spalt der Photozelle zu überdecken. Durch Feinverschiebung der Platte mit Hilfe einer Mikrometerschraube wird das Maximum der Lichtabsorption in der Linie aufgesucht.

Das Verhältnis der die Platte durchdringenden Intensität (I_d) zu der eingestrahlten (I_e) nennt man Transparenz (T): $T = \frac{I_d}{I_e}$ Der reziproke Wert $\frac{I_e}{I_d}$ wird als Opazität und der Logarithmus davon als Schwärzung (S) bezeichnet.

$$S = \log \frac{I_e}{I_d} = \log \frac{I_o}{I}$$

Hierin bedeutet I_o die Intensität des vom ungeschwärzten Teil der Platte durchgelassenen Lichtes der Photometerlampe. I ist die Intensität des Lichtes, die von der Spektrallinie durchgelassen und auf der Skala des Galvanometers abgelesen wird.

Bei genauer Photometrierung des Spektrums stellt sich die Forderung, die Größe I_o unmittelbar neben der Linie zu messen. Zu diesem Zweck wird rechts und links der maximalen Schwärzung (in einer für alle Linien konstant gehaltenen Entfernung) die Grundschwärzung aus zwei Werten gemittelt. Dieser Mittelwert wird in der Folge mit I_m bezeichnet. Die Schwärzung einer Linie errechnet sich somit aus:

$$S = \log \frac{I_m}{I}$$

11. Die quantitative Auswertung durch Schwärzungsvergleich

Alle quantitativen spektrographischen Analysenverfahren sind Vergleichsmethoden. Das zu untersuchende Material muß mit Eichproben genau bekannter Zusammensetzung in Beziehung gebracht werden. Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit dieses Untersuchungsverfahrens hängt dabei eng mit der Gleichartigkeit der zu vergleichenden Proben zusammen. Diese Gleichartigkeit wird durch die Forderung definiert, daß bei gleichem Gehalt an dem zu bestimmenden Element das benützte Auswerteverfahren sowohl für die Fremd- wie die Eichprobe den gleichen Wert ergeben muß. Der Bereich dieser Anforderung kann unter Umständen sehr eng sein, d. h. schon die geringsten Verschiedenheiten sowohl physikalischer (Gefügeunterschiede usw.) wie chemischer Natur (Fremdpartner, Anionen usw.) in der Zusammensetzung der zu vergleichenden Proben, können unter Umständen der Grund zu großen Bestimmungsfehlern sein [45] [46] [47]. Bei der Wahl der Anregungsbedingungen, in Kombination mit dem Auswertungsverfahren, hat man sich in erster Linie über diese Fehlerquellen zu orientieren und sie durch geeignete Mittel auszuschalten. Als Auswerteverfahren diente in der vorliegenden Arbeit eine im Sinne von K. *Ruthardt* [48] vorgeschlagene Schwärzungs-Vergleichsmethode. Man geht bei diesem Verfahren so vor, daß man eine Reihe von Eichlegierungen oder Lösungen genau bekannter Zusammensetzung eines Grund- und eines Zusatzmetalls herstellt. Die zur Auswertung verwendeten Konzentrationen resp. Schwärzungen der Vergleichslinien müssen dabei in den geradlinigen Bereich der Schwärzungskurve der Platte zu liegen kommen. Diese Eichmischungen werden nun, wie die unbekannten Proben, unter gleichen Versuchsbedingungen gefunkt und photographiert. Grundlage der ganzen Ver-

[45] G. *Balz.* Z. Metallkde. **30**, 206—211 (1938)
[46] L. W. *Strock,* Spectrum Analysis with the Carbon arc cathode Layer, London (1936)
[47] Siehe Seite 37
[48] Z. anorg. Ch. **195**, 15 (1931)

gleichsmethode bildet dabei die Konstanz der Entladung des Funkenerzeugers sowie die Tatsache, daß die Differenz der Schwärzung je einer Linie des Zusatz- und des Grundmetalls sich beim Einhalten bestimmter Bedingungen linear mit der Konzentration verändert. Durch photometrische Auswertung der Intensität der Linien des Grund- und Zusatzelementes erhält man zusammengehörige Wertepaare von $\triangle S$ ($= S_Z - S_G$) und der Konzentration K_Z des Zusatzmetalls, mit deren Hilfe die Eichkurve aufgezeichnet werden kann. Auf der Ordinate werden die Logarithmen der Konzentrationen, auf der Abszisse die Schwärzungsunterschiede aufgetragen. Man erhält als Eichkurven in den meisten Fällen eine gerade oder annähernd gerade Linie. Eine Gerade wäre theoretisch nur dann zu erwarten, wenn erstens die Lichtintensität in der die Elektroden umgebenden Dampfwolke und auf ihrem Weg zur Platte die gleiche proportionale Schwächung erfahren würde und zweitens die Schwärzungskurve der Platte einen streng geradlinigen Verlauf hätte. Tatsächlich sind diese Bedingungen nur annähernd erfüllt.

Den unbekannten Gehalt einer Probe findet man aus der Eichkurve, indem man den $\triangle S$-Wert ihres Schwärzungsquotienten auf der Abszisse resp. Eichgeraden aufzeichnet. Dadurch findet man den entsprechenden Konzentrationswert log K auf der Ordinate und aus diesem direkt die Konzentration des gesuchten Elementes.

In manchen Fällen ist es unmöglich, nur im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve zu arbeiten und zwar besonders dann, wenn man einen großen Konzentrationsbereich mit einem einzigen Linienpaar erfassen will oder wenn die Linien des Zusatzmetalls sehr schwach sind. Man erhält in diesem Fall Analysenkurven, die entsprechend dem Verlauf der Schwärzungskurve gekrümmt sind, was die quantitative Auswertung sehr erschwert bzw. verunmöglicht, da in diesem gebogenen Teil die Beziehung zwischen $\triangle S$ und $\triangle \log I$ von der Belichtungszeit stark abhängig wird. W. *Seidel* [49] hat zur Umgehung dieser Schwierigkeit eine besondere Formel in Vorschlag gebracht.

Ist der Photometerausschlag der Linie gleich einem Wert I (entsprechend der maximalen Absorption in der Linie) und I_m der Mittelwert der Grundschwärzung links und rechts derselben, so setzte man bis anhin für das Maß der Schwärzung:

$$S = \log \frac{I_m}{I} \qquad (1)$$

Seidel nimmt nun als Maßzahl die Größe:

$$S = \log \frac{I_m - I}{I} = \log \left(\frac{I_m}{I} - 1 \right) \qquad (2)$$

[49] H. *Kaiser*, Spectrochim. acta 3, Nr. 2, 159—190 (1948)

Diese transformierte Größe wird in der Folge mit W bezeichnet. Leitet man die beiden Formeln für S und W nach I ab, so erhält man:

$$S' = -\frac{a}{I} \qquad (3)$$

(a = 0,4343 Umrechnungsfaktor log $\longrightarrow$ l_n)

$$W' = -\frac{a}{I} - \frac{a}{I_m - I} \qquad (4)$$

Aus dieser ersten Ableitung ersieht man, daß, da $I_m - I$ stets größer als 1 ist, W negativer und die Seidelsche Schwärzungskurve daher einen etwas steileren Verlauf nehmen muß. Bei mittleren Schwärzungen nähern sich die beiden Kurven immer mehr, um schließlich bei großen Schwärzungsintensitäten (Galvanometerausschlag $\longrightarrow$ 0) ganz ineinander überzulaufen. Das Korrekturglied strebt bei sehr kleinen Ausschlägen des Galvanometers für I gegen $\frac{a}{I_m}$ und nimmt damit einen äußerst kleinen Wert an [50].

N. G. *Scheibe* [51] stellt zwischen der Schwärzung und der Intensität einer Spektrallinie folgende Beziehung auf:

$$S = \log \frac{I_o}{I} = k \cdot \log \left(i \cdot t^p \right) \qquad (5)$$

I_o bedeutet darin das vom Plattenschleier durchgelassene Licht
I das von der entwickelten Spektrallinie durchgelassene Licht
k ist eine von der Plattensorte und der Entwicklungsart abhängige Konstante
i die Intensität der auffallenden Spektrallinie
t die Dauer der Expositionszeit und
p die Schwarzschildsche Konstante

Nach der Gleichung von G. *Scheibe,* C. F. *Lindström* und O. *Schnettler* [52] gilt weiter:

$$i = n \cdot c^b \qquad (6)$$

i bedeutet die Intensität der Linie
c die zu ihrer Erzeugung notwendige Konzentration
n und b sind zwei für eine bestimmte Linie eines Zusatzelementes in einem Grundelement Konstante.

---

[50] Siehe auch Schwärzungskurven Seite 22
[51] Physikalische Methoden der anal. Chemie, I. Teil (1933)
[52] Naturw. **19**, 134 (1931)

Für die Intensitätsverhältnisse zweier Linien erhält man somit:

$$\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^b \quad \text{und} \quad \frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^{k \cdot b} \qquad (7)$$

Die Schwärzungsdifferenz $\triangle S$ der Linie des Zusatzelements und der Linie des Grundelements errechnet sich also zu:

$$\triangle S = S_Z - S_G = \log \frac{I_o}{I_Z} - \log \frac{I_o}{I_G} = \log \frac{I_G}{I_Z} \qquad (8)$$

$$\triangle S = \log \frac{I_G}{I_Z} = k \cdot b \triangle \log C \qquad (9)$$

Nach Seidel wäre nun zu setzen:

$$\triangle W = S_Z - S_G = \log \frac{I_m - I_Z}{I_Z} - \log \frac{I_m - I_G}{I_G} = \log \frac{\frac{I_m - I_Z}{I_Z}}{\frac{I_m - I_G}{I_G}} \qquad (10)$$

Durch Einsetzen der Formel 1 in 10 folgt weiter:

$$\triangle W = a \cdot \ln \left(\frac{e^{\frac{S_Z}{a}} - 1}{e^{\frac{S_G}{a}} - 1} \right) \qquad (11)$$

Anderseits erhält man durch Umformung der Gleichung 8:

$$\triangle S = a \cdot \ln \left(\frac{e^{\frac{S_Z}{a}}}{e^{\frac{S_G}{a}}} \right) \qquad (12)$$

Für andere Auswerteverfahren beispielsweise dasjenige vermittels homologer Linienpaare [53], das Zwei- und Dreilinienverfahren [54] [55], wird auf die Originalliteratur verwiesen.

---

[53] W. *Gerlach*, Z. anorg. Ch. **164**, 127 (1927)
[54] G. *Scheibe*, Arch. Eisenhüttenw. **8**, 533 (1935)
[55] G. *Scheibe*, Naturw. **18**, 753 (1930)

Bei der Gehaltsbestimmung eines einzelnen Metalls, das in einem praktisch konstanten Grundmetall als kleiner Bestandteil oder Spur auftritt, bieten diese Verfahren gegenüber der beschriebenen Methode keine Vorteile.

12. Die Wahl des Leitmetalls

Einer besondern Bedeutung kommt beim Verfahren durch Schwärzungsvergleich der Wahl des Grundelements resp. seiner Leitlinie zu. Es können dabei im Prinzip zwei Fälle unterschieden werden. Entweder wird der zu analysierenden Lösung das Leitmetall in der Form eines besonderen Salzes zugesetzt, oder, wenn es sich bereits um die Lösung eines Salzgemisches handelt, so können unter Umständen die in größerer Menge vorhandenen Salze direkt die Leitlinien liefern. Letzterer Fall trifft dann zu, wenn die beiden betrachteten Kationen Linien von wenig verschiedener Intensität besitzen [56] und nahe beieinander liegen. H. *Kaiser* [57] hat versucht, die durch den Abstand der Vergleichslinien zu erwartende Fehlergröße bei der Bestimmung des Analysenmetalls empirisch festzulegen [58]. Dabei zeigte sich, daß der Abstand nach Möglichkeit unter 10 mm gehalten werden soll.

Für die Auswahl eines brauchbaren Leitelements ist im weitern die Tatsache ausschlaggebend, daß sich dafür besonders solche Metalle eignen, die in bezug auf das Zusatzelement analogen oder sehr ähnlichen Atombau aufweisen.

Ferner muß darauf geachtet werden, daß die Leitlinien charakteristisch sind und frei liegen.

In den meisten Fällen eignen sich diejenigen Elemente am besten als Leitmetalle, deren Schwärzungskurven derjenigen des Zusatzmetalls ähnlich sind.

---

[56] Da das photographierte Spektrum alle Linien in drei verschiedenen Intensitäten aufweist, ist diese Möglichkeit sehr groß.

[57] Z. Phys. 17, 227 (1936)

[58] Der von Kaiser festgestellte Teilfehler, hervorgerufen durch den Abstand der Vergleichslinien, kann indesesn durch andere Fehlerquellen, welche in der Art der Anregung liegen, eine merkliche Vergrößerung erfahren.

IV. Die spektralanalytische Bestimmung von Calcium und Strontium in Gipsmineralien und Wässern

1. Die Aufarbeitung der Gesteinsproben

Die zur Untersuchung vorliegenden Gipsgesteine wurden vorerst durch chlorierendes Rösten in eine leichter lösliche Form übergeführt. C. *Hensgen*[59], C. *Matignon* und F. *Bourion*[60] untersuchten zum Zwecke einer Ueberführung der Sulfate von Calcium und Strontium in deren Chloride die Einwirkung von trockener, gasförmiger Salzsäure resp. eines Gemisches von Chlor und Schwefelkohlenstoff. Beide Methoden eignen sich nach den genannten Autoren sehr gut für den Aufschluß.

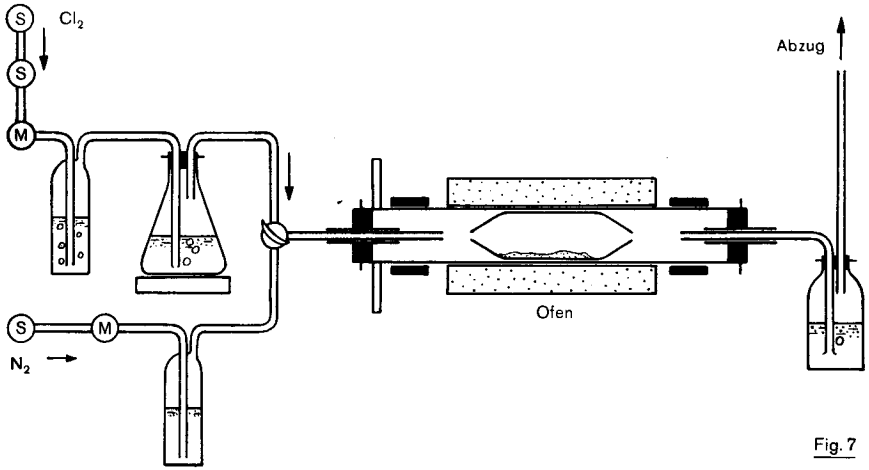


Fig. 7

Für die von uns durchgeführte Chlorierung von Gips, mit einem Gasgemische von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff, benützte ich die in Fig. 7 abgebildete Apparatur. Das aus einer Bombe austretende Chlorgas wird durch zwei Sicherheitswaschflaschen (S) und einen Strömungsmesser (M) in ein Gefäß mit Tetrachlorkohlenstoff eingeleitet, dessen Temperatur durch eine Heizplatte auf ca. 50 ° einreguliert ist. Von dort gelangt das Gasgemisch in den eigentlichen Röstofen, der aus einem drehbaren Quarzrohr besteht. Das fein gepulverte Mineral

[59] B. IX B, 1671 (1876)
[60] C. r. **138**, 760—762 (1904)

wird mittels eines Schiffchens in den Ofen eingeführt. Dieses mitrotierende Schiffchen hat die Form eines an beiden Enden stark verengten Quarzrohres. Der Schamotteofen wird mit einem Reihenbrenner aufgeheizt. Die Temperaturablesung erfolgt mit einem Thermoelement.

Das Gasgemisch wird sowohl während der Aufheiz- wie der Abkühlungszeit durch das Rohr geleitet. Nach erfolgter Chlorierung und Abkühlung auf 150 ° läßt man das Reaktionsgut in einer Stickstoffatmosphäre weiter auf Zimmertemperatur abkühlen.

(Zur Reinigung des Elektrodengraphits wird die gleiche Anlage unter Umgehung des Ofens benützt. Die weiter unten gemachten Angaben über die Gasdosierung gelten auch für die Widerstands- resp. Bogenreinigung des Elektrodenmaterials.)

Orientierende Versuche:

Vorerst wurde mit einem analysenreinen Gips die Abhängigkeit der Umsetzung als Funktion der Temperatur, der Zeit und der Menge des durchströmenden Gasgemisches untersucht. Als günstigste Bedingungen für ein Chargengewicht von 1 g Gips wurden dabei folgende Werte gefunden:

Gasvolumen (Minimum):	500 ccm Chlor pro Std. entsprechen ca. 10 ccm mitgeführtem Tetrachlorkohlenstoff
Reaktionsdauer:	Aufheizzeit 30 Min. 60 Min. Einwirkung bei d. Endtemperatur
Umgesetzte Menge als Funktion der Temperatur:	500 ° ca. 20 % (wasserlöslich) 600 ° ca. 40 % „ 650 ° ca. 75 % „ 700 ° ca. 95—100 % „

Mit weiter zunehmender Temperatur sinkt die Menge des unlöslichen Rückstandes wieder, da durch vorzeitiges Zusammensintern und Anbacken des Pulvers keine weitere Umsetzung mit dem Gasgemisch mehr erfolgen kann. Der Naturgips zeigt diese Erscheinung noch in vermehrtem Maß schon bei einer Temperatur von 650 ° C.

Im übrigen machte ich die Feststellung, daß das durch die Rotation des Schiffchens ständig bewegte Pulver schon während der Aufheizzeit Tendenz zur Kugelbildung zeigt. Diese Erscheinung hat ebenfalls zur Folge, daß die im Innern der Kugel eingeschlossenen Partikeln nicht mehr mit dem Gas in Berührung kommen.

Beide beschriebenen Störungen konnten dadurch behoben werden, indem man die Chlorierung mit einer Zugabe von ca. 2 g feingepulvertem, analysenreinem Quarz durchführte.

Alle auf diese Weise vorbehandelten Naturgipse ließen sich je nach ihrer Verunreinigung mit Silicaten bis auf einen Rest von 3 bis 10 % in Wasser lösen. Eventuell im Quarz verbliebene Gipsspuren wurden durch Kochen mit heißer, verdünnter Salzsäure herausgelöst. Zur Sicherheit behandelte man den Rückstand schließlich noch mit wenig heißer konz. Salzsäure bis zu seiner spektralen Reinheit [61].

Es wurde nun versucht, die erhaltenen Chloridlösungen von Calcium, Strontium und den Begleitelementen direkt zu spektrographieren. Eine Linienkoinzidenz des in einigen Gipsproben vorkommenden Eisens (Fe-Linie = 4078,3 Å) mit der Strontiumlinie 4077,7 Å verunmöglichte aber diesen direkten Bestimmungsweg und machte vorerst die Abtrennung des Eisens notwendig. Die Fällung wurde nach der Acetatmethode ausgeführt.

Auch im eisenfreien Filtrat konnte das Strontium noch nicht spektrographisch bestimmt werden, infolge der übrigen, noch in Lösung mit dem Strontium verbleibenden Fremdkationen. Um im eisenfreien Filtrat die Bestimmung durchführen zu können, würde sich die Forderung ergeben, die Testlösungen in genau der gleichen Zusammensetzung herzustellen. Es schien aber praktischer und sicherer, vorgängig einer Bestimmung die noch verbleibenden Lösungspartner von Strontium abzutrennen. Die Separierung von den andern Elementen wird im folgenden beschrieben.

2. Die Fällung des Strontiums als Oxalat

Zur Oxalatfällung verwendete ich das von L. W. *Winkler* [62] vorgeschlagene Verfahren. Im einzelnen wurde dabei die Fällung so vorgenommen, wie sie sich unter anderm bei der Untersuchung von Mineralwässern bewährte [63].

In je drei Ansätzen bestimmte man den Summengehalt von Calcium und Strontium als Ca-Ox · laq + Sr-Ox · laq. Eine erste Probe diente dabei zur maßanalytischen Kontrolle, wobei man den Oxalat-

---

[61] Alle benützten Säuren und Reagenzien wurden vorgängig ihrer Verwendung spektralanalytisch auf ihre Reinheit geprüft und wo nötig gereinigt. Aufgelöst, gewaschen oder verdünnt wurde immer mit 4mal über $KMnO_4$ destilliertem Wasser.

[62] Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chem. Laborator., 1931, sowie: W. D. Treadwell, Tabellen zur quant. Analyse, 1938

[63] O. *Gübeli,* Chemische Untersuchung von Mineralwässern, 1948

niederschlag in 20 ccm verd. H_2SO_4 + 20 ccm H_2SO_4 1:1 löste und mit siedendem Wasser auf 300 ccm verdünnte. Darauf wurde sogleich mit 0,1 n $KmnO_4$ bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

Die beiden andern Proben löste man mit 10 ccm HCl konz. + 20 ccm H_2O vom Wattefilter und verdünnte mit Wasser in einen Meßkolben von 100 ccm.

Eichlösungen bekannter Calcium- und Strontiumgehalte, in der ungefähren Größenordnung wie in den Gipsmineralien vorkommend, wurden aus den reinen Salzen ebenfalls durch Oxalatfällung hergestellt und wie oben genau bestimmt. Bei der Auflösung dieser Oxalatniederschläge versetzte man mit der gleichen Menge konz. HCl und verdünnte im selben Maßstab mit Wasser.

3. Die Untersuchung der auf das Schwärzungsverhältnis der Spektrallinien maßgebenden Faktoren

Um für einen bestimmten Aufgabentypus die günstigsten Anregungsbedingungen festlegen zu können, ist es notwendig, den Einfluß der mannigfaltigen Faktoren auf die Intensität der auszuwertenden Spektrallinien zu untersuchen. Diese Untersuchungen haben sich dabei sowohl auf die Linien des zu bestimmenden Elements wie diejenigen seines Leitmetalls zu erstrecken.

a) Die Wahl des Leitmetalls bei der Strontiumbestimmung (Sr-Linien 4077,71 Å und 4215,5 Å)

Bei den Mineralwässer- wie den Gipsuntersuchungen wurde das in den Proben schon reichlich vorkommende Calcium als Leitmetall verwendet. Bei den Funkmethoden, wo Graphit als Trägerelektrode diente, war es — wie bereits erwähnt wurde — notwendig, die Elektroden vor ihrer Verwendung auf ihre spektrale Reinheit von Calcium zu prüfen. Bei der Anregung mit der doppelseitigen Silberelektrode stellte sich diese Forderung selbstverständlich nicht. Infolge der relativ hohen Konzentrationen des Calciums (Ca:Sr $\sim$ 100:1) ist man gezwungen, gerade seine dem Strontium am nächsten liegenden Leitlinien im geschwächten Teil des Spektrums auszuwerten.

Es sind dies die Linien: 3933,67 Å, 3968,47 Å.

Als weiter gut auswertbare Leitlinie konnte diejenige von 3736,9 Å benützt werden.

Versuche mit andern Leit- resp. Zusatzelementen (z. B. Ba 4130,68 Å) zeigten keine befriedigenden Resultate.

b) Der Einfluß der Kapazität und der Selbstinduktion

Bei diesen Versuchen, die unter Konstanthaltung aller übrigen Faktoren zur Durchführung gelangten, wurden die Größen der Kapazität und Selbstinduktion im Rahmen der dem Feußner eigenen Möglichkeiten variiert.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt mit zunehmender Kapazität Intensitätszunahme beider Linien. Sr 4077,71 Å, Ca 3736,9 Å. Eine nachteilige Wirkung der voll ausgenützten Kapazität auf das regelmäßige Rotieren des Funkens kann dabei nicht beobachtet werden.

Auch die Wahl des größten Wertes der Selbstinduktion war sowohl im Hinblick auf die Intensität der Linien wie in ihrem abschwächenden Einfluß auf den Untergrund des Spektrums gegeben.

c) Der Einfluß des Elektrodenabstandes

Die Wahl eines kleinen Elektrodenabstandes ist insofern vorzuziehen, als damit der Grund des Spektrums hell gehalten werden kann. In unserem Fall mußte er schon aus rein methodischen Gründen möglichst klein gewählt werden. Er beträgt zwischen der aus der Silberelektrode etwas hervorragenden Zerstäuberkapillare und der Graphitkuppe resp. Silberelektrode ca. 1,8 mm. Die gesamte Funkenstrecke hat eine Länge von 2,3 mm.

d) Die Zwischenabblendung

Auf einer Seite ist die Abblendung des Funkens durch die Forderung begrenzt, daß das Bild der auf die Abblendungsebene geworfenen Lichtquelle größer als die Ausblendung sein muß. Sie wird, um aber möglichst viel Licht zu gewinnen, mit Vorteil gerade der Größe des ausgeleuchteten Feldes angepaßt. Eine partielle Ausblendung des Funkens ist auch infolge der über die Funkenstrecke verschieden verteilten Lichtemission nicht ratsam.

e) Der Abfunkeffekt

Um über diesen Faktor eine Aussage machen zu können, war es notwendig, in den Anregungsphasen 0—10 Sec., 10—20 Sec., 20—30 Sec. usw. genügend lichtstarke Aufnahmen zu machen. Dazu wurde so vorgegangen, daß man je 6 Aufnahmen der gleichen Lösung in der gleichen Phase direkt übereinander photographierte. Ein Unterschied, und zwar im Sinne zunehmender Schwärzung, konnte nur zwischen den beiden Serien I und II beobachtet werden. Bei der Verwendung

nicht vorgefunkter resp. nicht aufgerauhter Elektroden stellt sich die Schwärzungskonstanz der Linien erst nach 50 Sec. ein. Das rührt daher, weil die auf die glatte Elektrode aufgespritzte Flüssigkeit anfänglich nicht aufgesaugt wird und damit teilweise der Anregung entgeht.

f) Die Wahl der Belichtungszeit

Die Belichtungszeiten richten sich nach den zu analysierenden Proben, den eventuellen Zwischenblenden und der Empfindlichkeit der Spektralplatten. Im allgemeinen werden sie so gewählt, daß die Schwärzung S der ausgewerteten Spektrallinien im Bereich von S = 0,5 bis S = 1,8 liegen. Dieser Bereich kann aber, wie aus den auf Seite 33 dargestellten Schwärzungskurven hervorgeht, mit Hilfe des Seidelschen Ansatzes in das Gebiet geringerer Schwärzungen (bis S = —0,05) verlängert werden, ohne daß dabei die quantitative Auswertung in Frage gestellt wird.

Im Bereich S = —0,05 bis S = 1,8 ist die photographische Intensitätsmessung der Linien am besten durchführbar. Im vorliegenden Fall erwies sich eine Belichtungszeit von 90 Sec. beim Qu 24 und eine solche von 70 Sec. beim E 495 sowohl in bezug auf die Intensität der Sr-Linie wie diejenige des Untergrundes am günstigsten.

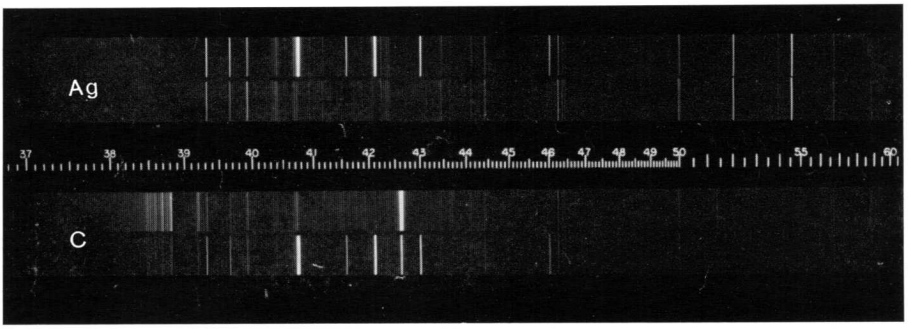
g) Die Spaltöffnung

Bei quantitativen Analysen ist es zweckmäßig den Spektrographenspalt so weit wie möglich zu öffnen, damit im Photometer breite, flächenartige Spektrallinien ausgemessen werden können. Schwärzungsschwankungen, die vielfach durch die Körnigkeit des Plattenmaterials hervorgerufen werden, kann man dadurch mitteln.

Bei der Auswertung der Sr-Linie 4077,71 Å stört aber bei großer Spaltöffnung die Schwärzung der benachbart liegenden Sauerstoff-Linie 4075,87 Å schon ziemlich stark.

Bei einer Spaltbreite von 0,04 mm werden die günstigsten Auswertebedingungen angetroffen, die Grundschwärzung links und rechts der Sr-Linie ist sehr gering und besitzt auf beiden Seiten einen beinahe konstanten Wert.

Fig. 8b zeigt das vergrößerte Spektrum der Sr-Linie 4077,71 Å.



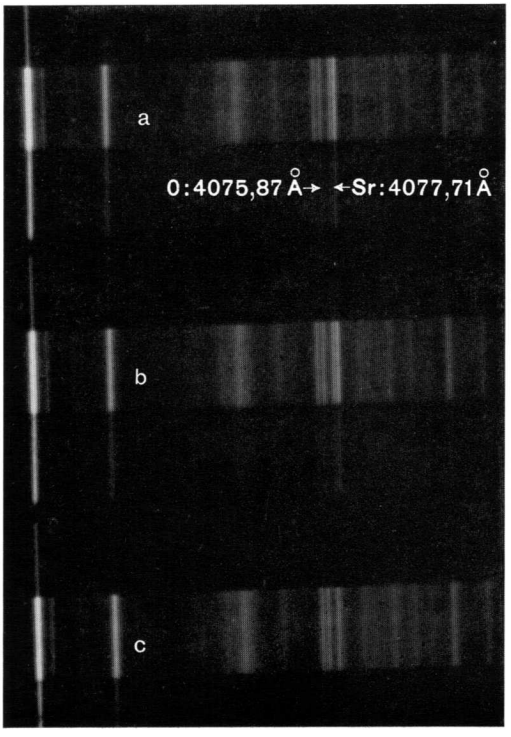
Silber + Sr
Silber

Graphit
Graphit + Sr

Fig. 8a

Aus der Abbildung 8a ist ersichtlich, daß die Sr-Linien 4077,71 Å und 4215,52 Å (sowie 4305,46 Å; 4161,87 Å) vollständig frei liegen. Bei der Verwendung von Graphit als Hilfselektrode überdeckt die Sr-Linie 4215,52 Å eine ganz schwache Grundlinie.

Das Bild zeigt auch deutlich die Intensitätsstufung der 4 Strontiumlinien. Die Linie 4077,71 Å ist die intensivste, es folgen in der Reihenfolge 4215,52 Å, 4305,46 Å und 4161,87 Å. (Aufnahme mit dem E 495, ohne Stufenfilter)



Die Abbildung 8b zeigt Aufnahmen mit dem Qu 24 (Zerstäubermethode, Ag-Elektrode). Das Bild zeigt deutlich, wie die Sr-Linie 4077,71 Å an 3 Linien anschließt (O-Linien). Bei großer Spaltbreite erfolgt Verschmelzung der Linien.

Aufnahme:

a 10 mg Sr/Lt
b 5 mg Sr/Lt
c 1 mg Sr/Lt

(die Linie ist schon äußerst schwach)

Fig. 8b

h) Der Einfluß des Anions und eines Ueberschusses an freier Säure

Es galt im vorliegenden Fall lediglich festzustellen, ob ein in den Proben variierender Ueberschuß an Salzsäure den Schwärzungsgrad der Linien beeinflussen könnte, da ja im übrigen in den zu vergleichenden Lösungen die Elemente an dieselben Anionen gebunden waren.

Eine diesbezügliche Störung konnte innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches der Salzsäure nicht festgestellt werden.

i) Der Einfluß gleichzeitig angeregter Fremdkationen

Ein solcher Einfluß war zum vornherein schon dadurch ausgeschaltet, da die Untersuchungs- wie die Eichlösungen qualitativ die gleiche chemische Zusammensetzung aufwiesen. Der geradlinige Verlauf der Schwärzungskurve im maßgebenden Konzentrationsgebiet von Strontium in Calcium läßt auf keine Beeinflussung der beiden Partner schließen.

V. Die spektrale Nachweisempfindlichkeit des Strontiums

Die absolute Menge eines Elementes, die zum Nachweis genügt, hängt weitgehend von der Lichtstärke des verwendeten Spektrographen, den Anregungsbedingungen und der Elektrodenanordnung ab. Sie ist für verschiedene Metalle verschieden groß.

Um im vorliegenden Fall für das Strontium die qualitative und quantitative Empfindlichkeitsgrenze ermitteln zu können, wurde eine Verdünnungsreihe von 0,1 mg — 100 mg Sr/Lt bei einem konst. Gehalt an 800 mg Ca/Lt gefunkt. Zur Anregung dienten die in den vorhergehenden Kapiteln experimentell ermittelten Bedingungen. Die Aufnahmen wurden mit dem Qu 24 und dem E 495 gemacht. Die dabei gefundenen Werte sind folgende:

	Qu 24 mgSr/Lt	E 495 mgSr/Lt
Qualitative Nachweisempfindlichkeit des Sr (Linie 4077,71 Å)	0,8	0,2
Quantitativ auswertbares Gebiet [64]		
Untere Grenze:	1,5	3
Obere Grenze:	40	32

Nach den Angaben von W. Gerlach ist die Sr-Linie 4077,71 Å beim Funken von Lösungen bei einem Gehalt von $2{,}4.10^{-6}$ g in 4 ccm vorgelegter Flüssigkeit neben viel Ca qualitativ noch gut nachweisbar. Berechnet man die im vorliegenden Fall gefundenen Werte (0,2 mgSr/Lt) auf die Basis des effektiven Lösungsverbrauches um (0,5 ccm pro Aufnahme), so erhält man für die qualitative Nachweisempfindlichkeit den Wert von 1.10^{-6} g Sr. Die absolut noch nachweisbare Sr-Menge reduziert sich noch weiter, da bei der Zerstäubung der Lösung beim Funkvorgang ein Teil des Strontiums der Anregung entgeht.

Parallelversuche mit der Eintrocknungsmethode zeigten, daß 0,2 ccm genügten, um die gleiche Schwärzung wie beim feuchten Verfahren hervorzurufen.

Die kleinste nachweisbare Sr-Menge berechnet sich somit zu 4.10^{-7} g. Das bedeutet eine qualitative Erfassungsgrenze von 0,4 γ und eine Grenzkonzentration von $1:2{,}5.10^{-6}$. Der qualitative Nachweis mit Na-Rhodizonat wird damit übertroffen und die Empfindlichkeit der Tüpfelreaktion erreicht.

---

[64] Siehe auch Seite 52

VI. Die Genauigkeit der spektrogr. Bestimmung von Strontium

Die quantitative Spektralanalyse vermag heute schon in mehreren Fällen mit vielen gravimetrischen und maßanalytischen Methoden in Konkurrenz zu treten. Oft ist sie diesen sogar überlegen, wie z. B. das vorliegende Beispiel zeigt. Für die rein chemische Bestimmung des Strontiums, besonders in der Gesteinsanalyse, sind schon zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Es seien hier nur diejenigen von H. *Rose* [65], Ammonsulfatverfahren; D. *Sidersky* [66], Ammonoxalat-Ammonsulfatmethode; P. *Browning* [67], Amylalkohol-Trennung; O. *Macchia* [68], Calciumferrocyanidverfahren; Fr. *Szebelledy* [69], Trennung mit Isobutylalkohol; S. G. *Rawson* [70], Salpetersäuretrennung; W. *Hillebrand* [71], Oxalatfällung und Aetheralkoholtrennung erwähnt. Die hier aufgeführten Verfahren geben aber zum Teil nur mit Korrekturfaktoren annähernd richtige Sr-Werte, zum andern Teil können sie bei sehr niedrigen Sr-Gehalten überhaupt nicht angewendet werden.

In allen Fällen benötigen sie ungleich mehr Material und Zeitaufwand als das spektralanalytische Bestimmungsverfahren. Um über die Zuverlässigkeit der spektrochemischen Analyse ein Bild zu erhalten, wurden von 3 Lösungstypen der mittlere Bestimmungsfehler in Prozent errechnet.

Es wurden dazu je 30 Spektren von folgenden Lösungen ausgewertet.

1. Lösung: 2 mg Sr/800 mg Ca/Lt
(Eichpunkt am untern Ende der Eichgeraden)

2. Lösung: 10 mg Sr/800 mg Ca/Lt
(Eichpunkt in der Mitte der Eichgeraden)

3. Lösung: 30 mg Sr/800 mg Ca/Lt
(Eichpunkt im Gebiet der beginnenden Solarisation)

Von jedem Lösungstyp wurde nun die Abweichung jedes einzelnen Schwärzungsverhältnisses vom Mittel der 30 in Prozenten berechnet und in folgender Formel eingesetzt.

---

65 Pog. An **110**, 296
66 Z. ang. Ch. **22**, 10 (1883)
67 Am. J. Sci. **43**, 50 (1892)
68 Ch. Z. **52**, 281 (1918)
69 Z. ang. Ch. **70**, 39 (1927)
70 J. Soc. chem. Ind. **16**, 113 (1897)
71 Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine (Leipzig 1916)

$$f = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n} - \left(\frac{\Sigma d}{n}\right)^2}$$

(d = prozentueller Fehler, n = 30)

Dabei wurden folgende Werte gefunden:

Für Probe 1 ± 3,2 %
Für Probe 2 ± 3,4 %
Für Probe 3 ± 6,5 %

Die zuverlässigsten Bestimmungen lassen sich also im Gebiete geringer Sr-Mengen machen.

Bei der Angabe der Steilheit der Eichgeraden sind diese Werte ein direktes Maß für den zu erwartenden absoluten Bestimmungsfehler. Verläuft die Eichgerade beispielsweise unter einem $\sphericalangle$ von 45 °, d. h. ist ihr Tangens = 1, so entsprechen sie ihm genau. Verläuft die Eichgerade unter einem anderen Winkel, so kann die Umrechnung unter Zuhilfenahme des Tangens sofort erfolgen.

VII. Die Eichkurve für die Bestimmung von Sr in Ca

Durch einige orientierende Analysen stellte ich zuerst fest, in welcher Größenordnung das Ca in den Gesteins- und Wasserproben von Strontium begleitet wird. Dem Resultat wurde in der Folge die Eichlösungsreihe angepaßt.

Vorgelegte Eichlösungen:

Test 1	2 mg Sr, 800 mg Ca/Lt
Test 2	8 mg Sr, 800 mg Ca/Lt
Test 3	20 mg Sr, 800 mg Ca/Lt

Bei den Eichlösungen für die Sr-Bestimmung in Mineralwässern wurden nur 400 mg Ca/Lt zugegeben.

Arbeitsvorschrift:	(gilt für Qu 24 und E 495)
Elektrodenform:	siehe Methode II (Seite 17) doppelseitige Silberelektrode
Elektrodenabstand:	2,3 mm
Einstellung der Optik:	für 4000 Å (gilt nur für Qu 24)
Zwischenblende:	kreisförmig, dem ausgeleuchteten Feld angepaßt
Spaltbreite:	0,04 mm, Stufenfilter vorgeschaltet
Anregung:	Trafo 4 1/1 Kapazität 1/1 Selbstinduktion
Vorfunkzeit:	20 Sec.
Belichtungszeit:	90 Sec. beim Qu 24 70 Sec. beim E 495
Ausgewertete Linien:	Sr 4077,71 Å, Ca 3736,9 Å

Erhaltene Werte für die Eichgerade (Mittel aus 3 Werten)

	log % Sr in Ca	⊿ S
Eichproben T 1	— 0,602	— 0,665
Eichproben T 2	0	— 0,161
Eichproben T 3	0,398	+ 0,252

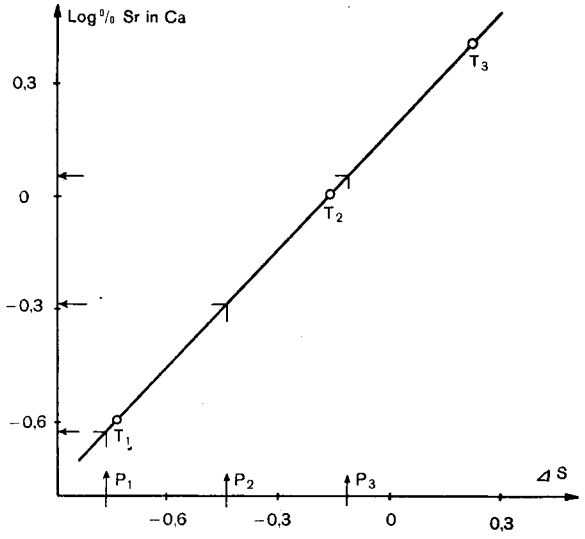


Fig. 9

Die auf der gleichen Platte aufgenommenen Proben des Hauptrogensteins ergaben folgende ⊿S-Werte:

für P 1 = —0,673
für P 2 = —0,440
für P 3 = —0,111

Durch Umrechnung der zugehörigen log % Sr in Ca erhält man direkt das Strontium in % von Calcium ausgedrückt:

für P 1 = 0,23 %
für P 2 = 0,513 %
für P 3 = 1,12 %

Die gravimetrische Bestimmung lieferte uns zudem den Wert (Ca + Sr) Ox laq.

Mit Hilfe dieser beiden Größen ist es ein leichtes, den Gehalt der Proben an Sr und Ca direkt in mg auszurechnen.

VIII. Zusammenstellung und Diskussion der in den Gesteinsproben gefundenen Sr-Gehalte

Ein Handstück eines Kalksteines mit sichtbaren Schichtungsunterschieden aus der Formation des *Hauptrogenstein der Staffelegg* bei Aarau (Juraformation, Dogger) weist folgende Ca- und Sr-Gehalte auf:

Hauptrogenstein Staffelegg

1. Braun gefärbte Schicht	41,19 % Ca	0,097 % Sr (0,237 % Sr im Ca)
2. Grober, dunkler Kalk	41,68 % Ca	0,214 % Sr (0,513 % Sr im Ca)
3. Feiner, heller Kalk	37,55 % Ca	0,421 % Sr (1,12 % Sr im Ca)

Die theoretische Zusammensetzung, entsprechend der Formel $CaCO_3$, verlangt 40,04 % Ca. Die braun gefärbte Schicht zeigte starken Eisengehalt. Gleichzeitig ist der Sr-Gehalt am niedrigsten. Mit der Verarmung an Eisen nimmt das Strontium um ein Vielfaches zu.

Dieselbe Erscheinung beobachtet man an der Gesteinprobe von mergelreichem Kalk.

Dieses Muster stammt aus den *Variansschichten der Staffelegg* Juraformation (Dogger)

Variansschichten Staffelegg (Callovien)

30,64 % Ca	0,046 % Sr (0,150 % Sr im Ca)

Reicher an Strontium erweist sich die Gesteinprobe von Dolomit.

Dolomit v. Benkerjoch

Triasformation (Muschelkalk)

39,28 % Ca	0,298 % Sr (0,758 % Sr im Ca)

Die verschiedenen Handstücke von Malmkalken erlauben keine Schlüsse aus ihren Sr-Gehalten.

Eine Gesteinsprobe der massigen *Kalke des Sequan*

Eppenberg — Wäschnau bei Aarau
Juraformation (Malm, Sequan) ergibt:

30,96 % Ca	0,109 % Sr (0,354 % Sr im Ca)

Birmensdorfer Schichten Staffelegg
Juraformation (Malm, Argovien)

34,77 % Ca	0,141 % Sr (0,407 % Sr im Ca)

Kalkstein vom Burghorn, Lägern
Juraformation (Malm, Kimeridgien, Wettinger Schichten)

25,48 % Ca	0,395 % Sr (1,55 % Sr im Ca)

Untersuchung von Gipsproben auf Ca und Sr.
Die relativ höchsten Sr-Gehalte wiesen die Gipsproben auf:

Keupergips Benkener Gipsgrube
Triasformation (Mittlerer Keuper)

Rotgefärbter Gips	24,49 % Ca	0,165 % Sr (0,676 % Sr im Ca)
Weißer Gips	23,99 % Ca	0,535 % Sr (2,23 % Sr im Ca)

Keupergips Staffelegg-Gipsgrube
Triasformation (Mittlerer Keuper)

Rötlichgefärbter Gips	28,16 % Ca	0,046 % Sr (0,165 % Sr im Ca)
Weißer Gips	23,36 % Ca	0,867 % Sr (3,71 % Sr im Ca)

Entsprechend der Formel $CaSO_4 \cdot 2aq$ würde man 23,28 % Ca erwarten. Die weißen Gipsmuster entsprechen ziemlich genau der theoretischen Zusammensetzung. Sie enthalten die höchsten Sr-Mengen. Mit zunehmender Verunreinigung nimmt der Sr-Gehalt ab.

Im Anschluß seien weitere untersuchte Gipsproben der verschiedensten geologischen Vorkommen angeführt.

Gips Kluse Balmfluh

(E Weißenstein)

Geologisch: Mittlere Trias, Muschelkalk (Anhydritgruppe?)

Analyse: 22,67 % Ca
0,317 % Sr entspr. 1,40 % Sr. in Ca

Gips Weißensteinkette

Gipsgruppe Balmberg

Geologisch: Mittlere Trias, Muschelkalk, Anhydritgruppe

Analyse: 23,59 % Ca
0,392 % Sr entspr. 1,66 % Sr in Ca

Gips Keuper

Ehrendingen, Lägern

Geologisch: Obere Trias, mittlerer Keuper, Gipskeuper
Bunte Mergel mit Gips

Analyse: 22,09 % Ca
0,184 % Sr entspr. 0,831 % Sr in Ca

Gips aus dem Weißensteintunnel

1400 m vom Südportal

Geologisch: Obere Trias, unterer Gipskeuper

Analyse: 23,79 % Ca
0,090 % Sr entspr. 0,38 % Sr in Ca

Gips, Kratzeren

Giswilerstöcke

Geologisch: Trias der Klippendecke

Analyse: 23,43 % Ca
0,255 % Sr entspr. 1,09 % Sr in Ca

Gips mit Schwefel

Gipsgrube Krattigen

Geologisch: Trias der ultrahelvetischen Zone

Analyse: 21,96 % Ca
0,148 % Sr entspr. 0,676 % in Ca

Chè-d'Mott-Gips

Samnaun, Graubünden

Geologisch: Trias der hochpenninischen Zone

Analyse: 23,54 % Ca
0,355 % Sr entspr. 1,51 % Sr in Ca

Gips, Crusch

Unterengadin

Geologisch: Trias der Tasna-Decke

Analyse: 23,50 % Ca
0,442 % Sr entspr. 1,88 % Sr in Ca

Gips, Raiblerschichten

W Parpaner Weißhorn

Geologisch: Ostalpine, obere Trias, Carnien

Analyse: 20,20 % Ca
0,943 % Sr entspr. 4,67 % Sr in Ca

Die Untersuchungen einiger ausländischer Gesteinsproben auf ihren Gehalt an Strontium ergaben folgende Resultate:

Gipsblüten aus Neogen (gipsführende Mergel)

Usakbükü, Türkei

Analyse: 24,14 % Ca
0,045 % Sr entspr. 0,186 % Sr in Ca

Gips mit Schwefel, Heißquellensinter

Bad bei Yenice, Türkei

Analyse: 24,24 % Ca
0,284 % Sr entspr. 1,17 % Sr in Ca

Sandstein mit Gipsbindemittel

Neogen-Binnenseeformation

Karacaören, Türkei

Analyse: 20,56 % Ca
0,247 % Sr entspr. 1,20 % Sr in Ca

Gipsrose aus der Nubischen Wüste

Analyse: 19,74 % Ca
0,306 % Sr entspr. 1,55 % Sr in Ca

Schwefelerz, vorwiegend Gips

Mine Gangaliano W Catania, Sizilien

Analyse: 18,21 % Ca
2,877 % Sr entspr. 15,8 % Sr in Ca

IX. Die spektralanalytische Bestimmung von Strontium in Mineralwässern

In einer Reihe von schweizerischen Mineralwässern wurde als weitere praktische Anwendung der ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden der Gehalt an Strontium bestimmt. Dazu wurden die im normalen Verlauf der Totalanalyse [72] gemachten Oxalatfällungen zur Ermittlung des Summengehaltes an Calcium und Strontium für die spektrographische Untersuchung verwendet. Zur Funkung dieser Oxalatlösungen verwendete ich hauptsächlich die Flüssigkeitsumlaufelektrode. Für die Wahl der Anregungsbedingungen gelten hier die gleichen Voraussetzungen wie sie bereits unter den Gesteinanalysen beschrieben wurden. Die für die Reproduzierbarkeit maßgebenden Größen finden sich dort zusammengestellt.

[72] O. Gübeli l. c.

X. Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse

1. Gipsarme Schwefelquellen; Schwefelwässer von Stabio

Bei der Untersuchung der Mineralquellen von Stabio wurden folgende Ca- und Sr-Gehalte gefunden:

	Quellen:			
	Grottino	Nuovi Bagni	S. Pancrazio	Stampo
N/1000 % Ca	7,656	9,327	2,863	3,991
N/1000 % Sr	0,0556	0,0619	0,0837	0,0391

Die Betrachtung dieser Werte allein läßt noch keine eindeutigen Schlüsse zu. Erst wenn man versucht, das Calcium nach seinem Gips- bzw. Hydrokarbonatanteil zu berechnen, können einige Aussagen in bezug auf den Sr-Gehalt gemacht werden.

Für Grottino und Nuovi Bagni ergibt sich dabei folgendes Resultat:

		Grottino-quelle	Nuovi-Bagni-quelle
N/1000 % Ca	als $CaSO_4$	4,887	6,585
	als $Ca(HCO_3)_2$	2,769	2,742
N/1000 % Sr		0,056	0,062

Einer Abnahme im Gipsgehalt zwischen der Nuovi-Bagni- und der Grottinoquelle von 25 % entspricht eine solche von 10 % an Strontium. Aus den Bohrtiefen der beiden Quellen scheint hervorzugehen, daß sie wahrscheinlich auch verschiedenen Quellhorizonten entstammen.

Die übrigen Untersuchungsergebnisse der Totalanalyse würden ebenfalls mit dieser Annahme übereinstimmen.

Die S. Pancrazio- und Stampoquelle enthalten das Calcium nur als Sulfat.

		S. Pancrazio-quelle	Stampo-quelle
N/1000 % Ca	als $CaSO_4$	2,863	3,991
	als $Ca(HCO_3)_2$	—	—
N/1000 % Sr		0,084	0,039

Wie Grottino und Nuovi Bagni weist auch die Stampoquelle einen Sr-Gehalt von ungefähr 1 % vom Ca-Anteil auf (auf $CaSO_4$ bezogen). Die S. Pancrazioquelle zeigt dagegen einen bedeutend höheren Sr-Gehalt von ca. 2,5 %. Sie dürfte damit einem andern Quellhorizont entspringen. Die Analysenergebnisse der Totalanalyse deuten denn auch auf einen beträchtlichen Anteil an Mineralwasser aus größeren Tiefen hin.

2. Oberflächliche Schwefelquellen aus Gipslagern

Unter diese Gruppe von kalten Schwefelquellen fallen die untersuchten Mineralwässer von Lenk und Rietbad.

	Lenk		Rietbad
	Balm	Hohlieb	Schwefelquelle
N/1000 % Ca	42,622	43,850	19,541
N/1000 % Sr	0,547	0,529	0,122
als $CaSO_4$	41,57	39,141	3,327
N/1000 % Ca als $Ca(HCO_3)_2$	1,06	4,71	16,214

Die prozentualen Sr-Anteile, bezogen auf das Gesamt-Calcium, betragen in den Lenker Quellen über 1 %, nämlich:

Balmquelle: 1,29 %
Hohliebquelle: 1,20 %

Mit zunehmendem Gehalt an $Ca(HCO_3)_2$ sinkt die Sr-Menge fast proportional. Diese eigenartige Erscheinung läßt vermuten, daß die Sr-Ionen des Wassers in erster Linie von den Gipslagern geliefert werden.

Die gipsarme Schwefelquelle von Rietband bestätigt diese Annahme. Sie führt nur 0,625 % Sr bezogen auf ihren Ca-Gehalt.

	Eisenquelle Lenk
N/1000 % Ca	44,216
Sr	0,327
als $CaSO_4$	42,912
N/1000 % Ca als $Ca(HCO_3)_2$	1,304

Die Eisenquelle von Lenk enthält trotz hohem Gipsgehalt nur 0,74 % Sr bezogen auf ihr Total an Calcium. Sie zeichnet sich dagegen gegenüber der Balm- und der Hohliebquelle durch einen größeren Eisengehalt aus. Mit zunehmendem Eisengehalt scheint der Anteil an Sr ebenfalls zurückzugehen. Dies entspricht analogen Beobachtungen an verschiedenen Gips- und Gesteinsproben.

3. Die Gipsthermen von Leukerbad

Die untersuchten Thermen von Leukerbad enthalten das Calcium nur als Gips.

Quellen:	N/1000 % Ca	N/1000 % Sr
St. Laurent	41,279	0,483
Fischweiher I	39,522	0,393
Fischweiher II	39,353	0,393
Roßquelle	41,747	0,426
Fußbad	39,540	0,339
Heilbad	39,500	0,435
Erdbeben	40,405	0,547

Eine zusammenhängende Quellgruppe bilden die beiden Fischweiherthermen und die alte Fußbadtherme, die oberhalb der Ortschaft Leuk ziemlich

benachbart entspringen. Die prozentualen Sr-Gehalte, bezogen auf Calcium, sind konstant 1 %.

Die Erdbebenquelle weicht am stärksten von der eben beschriebenen Gruppe ab. Die Totalanalyse zeigt für sie eine recht erhebliche Verdünnung mit Fremdwasser. Bei einem Sr-Gehalt von 1,3 % muß man also annehmen, daß das Fremdwasser relativ reich an Sr ist.

Einen ähnlich hohen Sr-Gehalt (1,1 %) findet man im Thermalwasser der alten Heilbadquelle. Die hier vermutete Verdünnung resp. Vermischung mit Fremdwasser tritt bei der Heilbadquelle weniger in Erscheinung, da sie im Gebiete des tiefsten Anschnittes der Gesteinschichten bzw. zu hinterst im Tal austritt.

Die St. Laurentquelle (1,20 % Sr) und die Roßquelle (1,10 Sr) gehören zur zweiten Gruppe der Leuker Thermalwässer.

4. Die Säuerlinge des Unterengadins

a) Val Sinestra

Quelle:	Adolf	Ulrich	Johann	Conradin	Thomas
N/1000 % Ca	17,834	17,823	21,219	23,915	27,123
N/1000 % Sr	0,0696	0,0667	0,0159	0,0136	0,0098
als $CaSO_4$	4,407	4,594	4,082	3,761	3,209
N/1000 % Ca als $Ca(HCO_3)_2$	13,430	13,230	17,137	20,150	23,914

Nach den gefundenen Sr-Gehalten lassen sich die Arsen-Eisen-Säuerlinge von Val Sinestra in zwei verschiedene Gruppen unterteilen. Die erste Quellgruppe umfaßt die stärker mineralisierten Arsen-Säuerlinge, Adolf und Ulrich. Beide weisen relativ hohe und unter sich sehr ähnliche Gipsgehalte auf, denen die Sr-Mengen parallel verlaufen:

	Adolfquelle	Ulrichquelle
% Sr bezogen auf Ca als $CaSO_4$	1,58	1,45

Zur zweiten Quellgruppe gehören die salzärmeren Arsen-Eisen-Säuerlinge: Johann, Conradin und Thomas.

Während die relativen Gipsgehalte nur wenig in der Reihenfolge der angeführten Quellen abnehmen, sich aber deutlich von der ersten Gruppe unterscheiden lassen, ist eine erhebliche Zunahme in derselben Richtung an $Ca(HCO_3)_2$ festzustellen. Diesen Veränderungen folgen auch hier die Sr-Gehalte.

	Johann	Conradin	Thomas
% Sr bezogen auf Ca als $CaSO_4$	0,39	0,36	0,31

b) Tarasper Säuerlinge

Quellen:	N/1000 % Ca	N/1000 % Sr
Luzius	7,083	0,0514
Emerita	8,066	0,0755
Intermetierender Sprudel I	14,244	0,0609
Intermetierender Sprudel II	9,211	0,106
Bonifacius	27,922	0,193
Carola	29,680	0,371

Hier läßt sich zwischen dem Intermetierenden Sprudel II und der Carolaquelle ein Zusammenhang feststellen.

Beides sind salzreiche Eisensäuerlinge.

Ihre spektralanalytisch gefundenen Sr-Gehalte betragen:

	Interm. Sprudel II	Carola
% Sr bezogen auf das Total an Calcium	1,15	1,25

Einen noch relativ ähnlich hohen Sr-Gehalt weist im übrigen die Emeritaquelle auf (0,94 % Sr). In ihrem Typus entspricht sie einem salzreichen Säuerling, der in der benachbarten Luziusquelle seinen extremen Ausdruck findet.

	Luziusquelle
% Sr bezogen auf das Total an Ca	0,725

Noch niedriger ist der Sr-Gehalt mit 0,430 % Sr beim Intermetierenden Sprudel I.

Die Bonifaciusquelle, ein an $Ca(HCO_3)_2$ reicher Eisensäuerling bildet einen Quelltypus für sich. Ihr Sr-Gehalt beträgt 0,69 %.

5. Gehaltsschwankungen im Schinznacher Thermalwasser

	Herbst 1948		Winter 1948—1949	
	Ca	Sr	Ca	Sr
mg/Lt	281,87	8,38	357,77	9,92
% Sr in Ca		2,98		2,75

Zwischen den jahreszeitlich verschiedenen Probenahmen ändert sich der prozentuale Sr-Gehalt bezogen auf das vorhandene Calcium von 2,98 % auf 2,75 %.

XI. Zur spektrographischen Sr-Bestimmung bereits veröffentlicher Arbeiten

In der Dissertation von A. *Pinter-Hirschenhauser* [73] „Beitrag zur quantitativen Lösungsspektrographie" werden bereits, als praktische Anwendung der dort ausgearbeiteten Methode, einige Sr-Gehalte von Mineralwässern bestimmt. Als Auswerteverfahren diente dabei ebenfalls die Schwärzungsvergleichs-Methode (Sr-Linie 4077,71 Å, Ca-Linie 3158,9 Å). Es wird mit einem mittleren Bestimmungsfehler von 5 % gerechnet. In der erwähnten Arbeit findet sich im weitern eine Angabe über die quantitative Bestimmungsgrenze von Strontium. Sie wird mit 0,2—4 mg Sr pro 100 ccm angegeben. Dies entspricht auch nach meinen Erfahrungen ziemlich genau der relativen Empfindlichkeit der lösungsspektrographischen Methode. Durch die Verringerung der von A. Pinter benötigten Flüssigkeitsmenge von 30 ccm auf 0,5 ccm konnte dagegen die absolute Empfindlichkeit der Methode entsprechend erhöht werden.

Für die genaue Identifizierung von Spektrallinien ist in der erwähnten Arbeit, bei Aufnahmen mit dem Qu 24, eine Eichkurve angegeben. Durch Ausmessen der Linien innerhalb der mitphotographierten Wellenlängenskala kann auf einfache Weise ihr genaues λ (auf + 0,4 Å) berechnet werden.

In einer Arbeit von K. *Ruthardt* [74], „Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Strontium in Calcium", wird der Grund aufgeklärt, der bei verschiedenen aus Ca-Verbindungen ermittelten Atomgewichten des Calciums zu hohen Werten führte. Die spektrographische Prüfung ergab eine Verunreinigung der Präparate durch Strontium. Die chemische Analyse mochte hier, weil nur kleine Substanzmengen zur Verfügung standen, den Nachweis nicht einmal qualitativ zu führen. Mit Hilfe der Spektralanalyse konnte ein einwandfreies, quantitatives Ergebnis erzielt werden. Zur Funkung der Lösungen verwendete Ruthardt hier die Flüssigkeitselektrode von *Gerlach* und *Schweitzer* [75] mit reinem Gold als Gegenelektrode. Als Auswerteverfahren benützt auch er die Schwärzungsvergleichs-Methode. Die Grundlinien des Strontiums (4077,71 Å und 4215,5 Å) werden mit 3 Linien des Calciums (4283,1 Å, 4289,4 Å und 4298,9 A) verglichen.

Auf dem Gebiet der spektralanalytischen Sr-Bestimmung wäre schließlich noch eine Arbeit von L. *Fast* [76], „The Effect of Alkali and

[73] l. c.
[74] Z. ang. Ch. **195**, 15 (1931)
[75] l. c.
[76] J. opt. Soc.

Alkaline Earth Salts on the Spectrographic Determination of Sr", zu erwähnen. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Einflüsse verschiedener anderer Elemente auf die Intensität der Sr-Linien bei der Anregung im Bogen untersucht. Die dabei von Fast gefundenen zum Teil ganz erheblichen Intensivierungen oder Schwächungen wurden in der vorliegenden Arbeit keiner Prüfung unterworfen. Infolge des konsequenten Ausschlusses aller Fremdkationen (mit Ausnahme des Ca) war eine das Resultat der Untersuchung fälschende Beeinflussung zum vornherein ausgeschlossen. Die Eichlösungen entsprachen den unbekannten Proben sowohl in bezug auf die Kationen wie die Anionen innerhalb eines ziemlich engen Konzentrationsgebietes.

XII. Zusammenfassung

1. Es werden verschiedene Verfahren der quantitativen Funkenspektrographie von Lösungen mitgeteilt und diskutiert.

2. Eine leistungsfähige Versuchsanordnung zur Reinigung der Elektrodenkohlen im Flammbogen mit Chlor wurde entwickelt und an Hand von Vergleichsspektren die erzielte Reinigung geprüft.

3. Zwei neue Versuchsanordnungen zum Funken von Lösungen sind entwickelt und an Hand der Sr-Bestimmung in Gesteinen und Wässern geprüft worden.
   Im weitern wird ein Elektrodensystem zur quantitativen Untersuchung von metallischen Proben sowie eines für die rein qualitative von Pulvern in Vorschlag gebracht.

4. Es wurde eine neue Methode zur Aufarbeitung von Gesteinsproben für die Lösungsspektrographie entwickelt.

5. Die mannigfaltigen Faktoren, die auf den Schwärzungsgrad einer Spektrallinie von Einfluß sind, werden untersucht und die günstigsten Anregungsbedingungen zur Funkung von Strontium aufgeführt.

6. Zum Schluß sind die gefundenen Strontium-Prozente der untersuchten Gestein- und Mineralwasserproben zusammengestellt und diskutiert worden.

Lebenslauf

Am 13. September 1921 wurde ich in Wallisellen geboren. In Zürich, nach 1931 in Pfäffikon, besuchte ich die Primarschule und während dreier Jahre die Sekundarschule. Die 1937 begonnene Lehre als Vermessungstechniker brach ich 1938 ab, um mich an der Minerva Zürich auf die Aufnahmeprüfung an der E. T. H. vorbereiten zu können. 1941 begann ich mein Studium an der Abteilung für Chemie und legte im Herbst 1946 die Diplomprüfung als Ingenieur-Chemiker ab.

Seither arbeitete ich als Assistent von Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell im analytisch-chemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo ich auch diese Promotionsarbeit ausführte.

Zürich, Juli 1949.

Walter Egli