

## 160. Zur Kenntnis der quantitativen Funkenspektrographie von Lösungen.

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell und R. Walti.

(25. X. 40.)

Bei der spektralanalytischen Untersuchung von Legierungsbestandteilen in Werkstoffen wird in der Technik die Abfunkung von geeigneten Probestücken bevorzugt, weil auf diese Weise das analytische Ergebnis mit geringstem Zeitaufwand erhalten werden kann<sup>1)</sup>.

Wenn jedoch die zum Funken nötigen Probestäbe gegossen werden müssen, so kann es vorkommen, dass durch Saigerungerscheinungen und durch ungleichen Abbrand an der Oberfläche der Stücke so grosse Konzentrationsverschiebungen auftreten, dass die spektrographische Untersuchung zu unrichtigen Resultaten führen muss. Auf solche Schwierigkeiten hat kürzlich *R. Bauer*<sup>2)</sup> bei der Bestimmung von Mangan und Magnesium in gegossenen Aluminiumelektroden hingewiesen. Hierbei hat er beim Mangan Abweichungen bis zu 22,7%, beim Magnesium sogar solche bis zu 34,5% vom Sollwert angetroffen. Auf Grund seiner Beobachtungen gelangte er zu der Auffassung, dass „Untersuchungen von grösseren Posten ungleichartiger Legierungen mit festen Elektroden überhaupt nicht durchführbar sind, da das erhaltene Ergebnis nur für die abgefunkte Stelle gilt und keinen Durchschnittswert ergibt“. Die ungünstigen Resultate von *R. Bauer* stellen offenbar seltene Ausnahmen dar, die sich vielleicht bei besonderen Vorsichtsmassregeln beim Guss der Elektroden vermeiden liessen. *A. v. Zeerleder* und *F. Rohner*<sup>3)</sup> konnten z. B. bei Aluminium mit kleinen Beimengungen an Silicium, Kupfer und Eisen die zur spektrographischen Untersuchung nötigen Elektroden sehr einfach im Kokillenguss herstellen, ohne Konzentrationsverschiebungen durch Saigerung zu erhalten.

Wenn auch die von *R. Bauer* beschriebenen Abweichungen als besonders krasse, nur selten vorkommende Fälle zu werten sind, so ergibt sich doch die Frage, ob nicht auch in der technischen spektrographischen Werkstoffanalyse in gewissen Fällen die Untersuchung in Lösung vorzuziehen wäre.

Durch die Verwendung der Substanz in Form einer wässrigen Lösung liesse sich die Entnahme eines genauen Durchschnitts-

<sup>1)</sup> Vgl. die sehr rasche Arbeitsweise von *A. v. Zeerleder* und *F. Rohner*, *Helv.* **23**, 1287 (1940).

<sup>2)</sup> Aluminium **22**, 9 (1940).

<sup>3)</sup> l. c.

musters am besten ermöglichen. Ausserdem ist bei der Spektrographie von Lösungen die Herstellung von möglichst ähnlichen Vergleichsmustern einfacher als beim Arbeiten mit festen Elektroden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Lösungen bestünde darin, dass man durch geeignete Änderung der totalen Konzentration der angewandten Lösung die Intensität der zu messenden Linien genau in den linearen Bereich der Schwärzungskurve der Platte verlegen kann.

Die Lösungsspektrographie ist auch noch für extrem kleine Substanzmengen, wie sie etwa bei biologischen Untersuchungen vorkommen, verwendbar, und liefert für solche Proben auch die besten Resultate über ihre quantitative Zusammensetzung.

Es schien uns daher lohnend, die Möglichkeiten der Lösungsspektrographie, die speziell für kleine Serien und Einzelanalysen in Frage kommt, weiter zu studieren. Da wir mit den in der Literatur beschriebenen Einrichtungen nicht immer die gewünschte Gleichmässigkeit des Funkens erzielen konnten, haben wir uns mit der Herstellung einer möglichst gleichmässig arbeitenden Versuchsanordnung zur Funkung von Lösungen beschäftigt.

Orientierende Versuche mit Lösungen, die von einer Metallelektrode aus gefunkt wurden, wie z. B. bei den Einrichtungen von *W. N. Hartley*<sup>1)</sup>, *J. H. Pollock* und *A. G. G. Leonard*<sup>2)</sup>, *B. A. Lomakin*<sup>3)</sup>, *F. Gromann*<sup>4)</sup> und *W. Gerlach* und *E. Schweitzer*<sup>5)</sup> zeigten gelegentliche Unregelmässigkeiten im Funkengang, welche die spektralanalytischen Ergebnisse ungünstig beeinflussten. *F. Twyman* und *C. S. Hitchen*<sup>6)</sup> verwenden eine von der Lösung bespülte Goldelektrode, der sie eine Graphitspitze gegenüberstellen. *H. Lundegårdh*<sup>7)</sup> empfiehlt Kohleelektroden mit einem zentralen Kanal, wobei die Lösung durch die obere Kohle auf die untere tropft. Weniger praktisch ist seine Methode mit dem Tauchfunken<sup>8)</sup>. *O. S. Duffendack* und *K. B. Thomson*<sup>9)</sup> lassen die Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit aus zwei horizontalen Glasröhren mit fixem Abstand ausfliessen, deren Ausflussöffnungen 0,75 mm betragen. Hierbei wird das Elektroden-system um die horizontale Achse gedreht. Sie erzeugen zwischen den beiden gegeneinander gerichteten Ausflussöffnungen einen Funken, wobei die Flüssigkeit die Elektroden bildet. Die Stromzuleitungen

1) Proc. Roy. Soc. (I) **175**, 51 (1884).

2) Proc. Roy. Soc. (N. S.) **11**, 17 (1907).

3) Z. Physik **40**, 548 (1927).

4) Z. anorg. Ch. **180**, 257 (1929).

5) Die chem. Emissionsspektralanalyse, I. Teil.

6) Proc. Roy. Soc. [A] **133**, 72 (1931).

7) Die quantitative Emissionsspektralanalyse, I. Teil.

8) Die quantitative Emissionsspektralanalyse, II. Teil.

9) Proc. Am. Soc. Test. Mat. **36**, II, 301 (1936).

bestehen aus Golddraht. *G. Scheibe* und *A. Rivas*<sup>1)</sup> benützen reine Kohle-elektroden, die zunächst eine Minute abgefunkt werden. Zur Einführung der Lösung in den Funken werden beide Elektroden mit je  $0,01 \text{ cm}^3$  der zu untersuchenden Lösung imprägniert. Hierbei könnten aber unter Umständen durch Absorptions- oder Filtrationseffekte an der Kohlenoberfläche Verschiebungen in der Konzentration der Lösungsbestandteile verursacht werden, die zu einer Veränderung des Spektrogrammes führen.

Auf der Suche nach einer möglichst günstigen Einrichtung zum Funken von Lösungen kamen wir dazu, reine Kohle-elektroden zu verwenden, weil hiermit ein besonders ruhig brennender, linienarmer Funke erhalten wird. Ferner suchten wir die Lösung dadurch in den Funken einzuführen, dass die untere Kohle dauernd mit Lösung von konstanter Konzentration befeuchtet wurde.

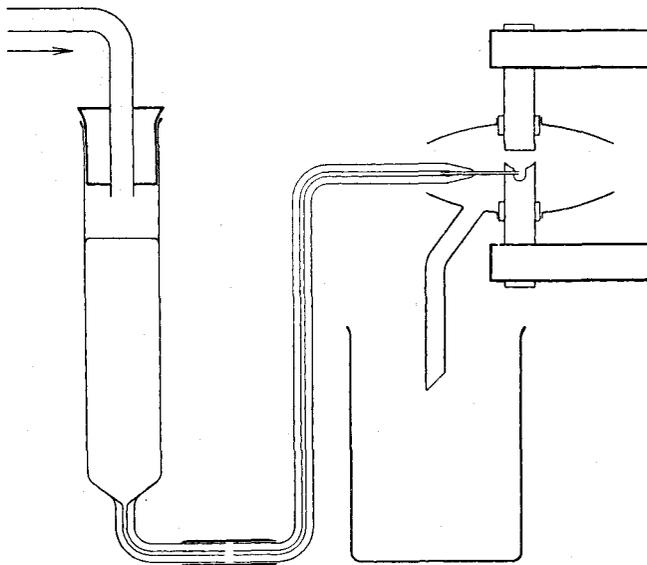


Fig. 1.

Nach umfangreichen Vorversuchen wurde schliesslich die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung entwickelt, bei welcher die zu untersuchende Lösung mit genau konstanter, regulierbarer Geschwindigkeit durch eine seitliche kapillare Bohrung dem kleinen Trichter der untern Kohle zugeführt wird und dann gleichmässig über den Rand der Kohle herabsickert. Der Funke stellt sich bei dieser Anordnung gut konstant zwischen der oberen Kohle und dem eng begrenzten Rand der untern Kohle ein.

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936); *ibid.* **50**, 903 (1937).

Wir verwenden die spektralreinen Kohlen der Firma *Zeiss*, Jena, die eine Länge von 32 mm und einen Durchmesser von 8 mm besassen. Am Ende der unteren Elektrode wurde ein kleiner Trichter von 7 mm Weite und 3 mm Tiefe eingedreht. Ungefähr 2 mm unterhalb des oberen Randes wurde die Kohle mit einer seitlichen Bohrung für die Zuleitung der Lösung versehen.

Die zu untersuchende Lösung gelangt aus einem Vorratsgefäss durch ein kapilläres Glasrohr, an dessen vorderem Ende eine Platinkapillare eingeschmolzen ist, in den Trichter der unteren Kohle. Die Platinkapillare muss vollkommen dicht passend in die Kohle eingesetzt sein. Die überlaufende Flüssigkeit wird von einem Glasteller aufgefangen und fliesst von da in einen Becher ab. An der oberen flachen Elektrode ist ebenfalls ein Glasteller angebracht. Die beiden Glasteller schützen das Funkenstativ und die Zuleitungen vor Verunreinigung durch verstäubte Lösung. Die Kohlen können auf diese Weise an jedem beliebigen Elektrodenhalter für Spektralanalyse eingesetzt werden.

Die Regelmässigkeit des Funkens wird durch einen konstanten Zufluss der Lösung sehr begünstigt. Wir benützten daher genau regulierbaren Luftdruck, um die Lösung der unteren Elektrode mit der gewünschten Geschwindigkeit von ca. 0,1—0,2 cm<sup>3</sup> pro Sek. zuzuführen. Unter diesen Bedingungen bleibt der Flüssigkeitsspiegel während des Funkens genau konstant.

Vor Beginn der Aufnahme empfiehlt es sich, etwa 40 Sek. mit strömender Lösung vorzufunken, um die Elektroden auf ihre stationäre Temperatur zu bringen. Für eine Aufnahme mit 30 Sek. Belichtungszeit, was auch für extrem verdünnte Lösungen bis herab zu 10<sup>-4</sup>-m. ausreicht, kommt man mit 15—20 cm<sup>3</sup> Lösung aus.

Werden zugleich mit der zu untersuchenden Lösung Vergleichslösungen aufgenommen, so kann das mit derselben unteren Kohle erfolgen. Die obere Kohle muss bei jeder neuen Aufnahme gewechselt werden, weil an derselben stets Spuren der zerstäubten Lösung haften bleiben und dann eingedampft werden.

Zum Wechseln der Lösung in der unteren Kohle lässt man die letzten Reste der Lösung ausfliessen und spült mit etwa 10 cm<sup>3</sup> der neuen Lösung. Zweckmässig beginnt man die Reihe der Aufnahmen mit derjenigen Lösung, welche das Zusatzmetall in der geringsten Konzentration enthält, und lässt die Lösungen mit den nächst höheren Konzentrationen folgen.

Zu weiterer Verwendung können die Kohlen gereinigt werden: Zu diesem Zweck wurden dieselben 2—3 Tage in kaltes Königswasser gelegt, dann gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und hierauf an der Luft getrocknet. Die oberen Kohlen wurden an der Drehbank plan geschliffen, wobei auch die noch erforderliche me-

chanische Oberflächenreinigung erzielt wurde. An der unteren Elektrode wurde jeweils der kleine Trichter mit der seitlichen Zuleitung abgeschnitten und neu angedreht.

Für die Bestimmung kleinster Mengen, insbesondere der Erdalkalien, ist eine weitere Reinigung der Kohlen zu empfehlen. Hierzu eignet sich das Verfahren von *Th. Zürrer* und *W. D. Treadwell*<sup>1)</sup>. Die Kohlen werden hierbei in eine etwa 300 cm<sup>3</sup> fassende Glaspipette eingesetzt, die mit Stickstoff gefüllt wird unter Zusatz von ca. 5% Chlor. Dann lässt man während 2—3 Minuten einen Flammbogen von 12 Amp. zwischen den Elektroden brennen, wodurch alle metallischen Verunreinigungen aus der Oberfläche der Kohle abdestilliert werden.

Da nach *F. Twyman*<sup>2)</sup> etwa 40% vom gesamten Fehler bei der Bestimmung eines Zusatzmetalls auf Schwankungen in der Anregung der Linien zu setzen sein dürften (während die Unsicherheiten bei der Messung der Schwärzungsdichte der Platte nur etwa halb so stark ins Gewicht fallen), können Verbesserungen der Funkeinrichtung, zumal wenn sie einfach zu handhaben sind, zu einer Verfeinerung der Methode beitragen.

Es scheint nun, dass wir mit der oben beschriebenen Funkeinrichtung gut konstante Anregungsbedingungen erzielt haben, womit die bekannte Gleichung von *G. Scheibe*, *C. F. Linström* und *O. Schnettler*<sup>3)</sup>:

$$i = n \cdot c^b \dots \dots \dots 1)$$

in welcher die Intensität *i* einer Linie mit der zu ihrer Erzeugung verwendeten Lösungskonzentration *c* verknüpft ist, auch bei wiederholten Versuchen mit praktisch unveränderten Konstanten *n* und *b* gültig bleibt. Die Gleichung gilt auch dann im selben Umfang für eine empfindliche Linie des Zusatzmetalls, deren Intensität *i* relativ zur Intensität einer konstanten Linie des Grundmetalls der Legierung gemessen wird.

Mit Benützung der folgenden Gleichung nach *G. Scheibe*<sup>4)</sup> über den Zusammenhang der Schwärzungsdichte *S* mit der Intensität *i* einer Spektrallinie im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve

$$S = \log \frac{J_0}{J} = k \cdot \log (i \cdot l^p) \dots \dots \dots 2)$$

wobei *J*<sub>0</sub> das vom Plattenschleier durchgelassene Licht, *J* das von der entwickelten Linie durchgelassene Licht, *k* eine von der Plattensorte und der Entwicklungsart abhängige Konstante, *i* die Intensität

1) *Helv.* **18**, 1181 (1935).

2) Die spektrochemische Analyse im Jahre 1938.

3) *Naturw.* **19**, 134 (1931).

4) *Physikalische Methoden in der analyt. Chemie*, I. Teil (1933).



die Notwendigkeit ergibt, die Testlösungen jeweils der Lösung der Legierung mit sämtlichen Lösungspartnern anzupassen.

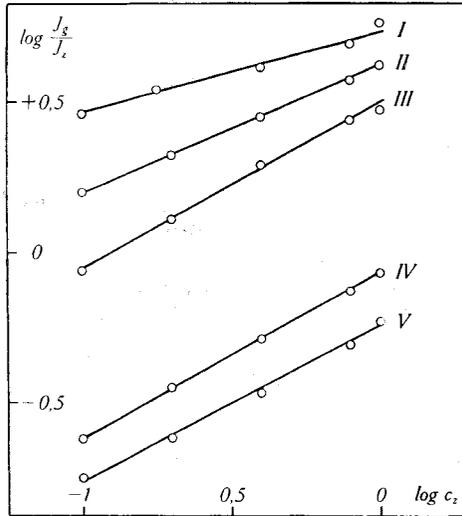


Fig. 2.

- I Fe 2749,3/Al 2568,0 u. 2660,2  $k \cdot b = 0,30$
- II Mg 2852,1/Al 2660,2 u. 2816,2  $k \cdot b = 0,41$
- III Mg 2802,7/Al 2660,2 u. 2816,2  $k \cdot b = 0,56$
- IV Cu 3247,5/Al 3082,2 u. 3092,7  $k \cdot b = 0,55$
- V Cu 3274,0/Al 3082,2 u. 3092,7  $k \cdot b = 0,51$

Es zeigte sich bei den gewählten Eisen- und Mangan-Linien nur eine kleine, bei den Magnesium-Linien eine mittlere und bei den Linien des Kupfers und Siliciums eine sehr beträchtliche Empfindlichkeit der (an sich gut konstanten)  $k \cdot b$ -Werte gegenüber weiteren Zusatzelementen, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1.

Analysenlinien	$k \cdot b$ -Wert	Analysenlinien	$k \cdot b$ -Wert
Si 2516,1	0,55—0,64	Mn 2605,7	0,86—0,92
Si 2881,6	0,37—0,46	Fe 2599,4	0,52—0,56
Mg 2802,7	0,46—0,55	Fe 2749,3	0,41—0,48
Mg 2852,1	0,42—0,55	Cu 3247,5	0,24—0,55
Mn 2593,7	0,84—0,90	Cu 3274,0	0,43—0,70

Die  $k \cdot b$ -Werte der obigen Tabelle, welche die Neigungen der Konzentrationsgeraden 3) messen, wurden jeweils mit 3 Testlösungen bestimmt, die in der weiter unten erwähnten Weise der Zusammensetzung der untersuchten Legierungen angepasst waren. Die Änderung in der Zusammensetzung der Teste ist daher aus der Zu-

sammensetzung der Legierungen zu ersehen, über welche die folgende Tabelle 2 orientiert.

Tabelle 2.

Legierung	Gehalt in Prozenten							
	No.	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Ni	Fe
1	Rest	1,09	0,66	0,72	—	—	—	0,22
2	„	0,17	—	—	2,03	—	—	0,25
3	„	0,10	0,62	—	4,01	—	—	0,13
4	„	0,16	2,39	1,43	—	—	—	0,22
5	„	0,15	1,99	1,37	—	—	—	0,25
6	„	0,25	—	1,55	—	—	—	0,19
7	„	0,19	1,51	—	4,11	1,92	—	0,26
8	„	0,23	—	0,50	6,20	—	—	0,36

Mit den 3 Testen für eine Legierung wurden jeweils gut konstante  $k \cdot b$ -Werte erhalten. Die aus Tabelle 1 ersichtlichen Schwankungen der  $k \cdot b$ -Werte dürften im wesentlichen auf den Einfluss der weiteren Zusatzelemente, also auf Änderungen von  $b$  zurückzuführen sein. Wie weit hierbei  $k$  als konstant betrachtet werden darf, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

Es scheint uns nicht aussichtslos, nach den Regeln zu suchen, welche die erwähnten Veränderungen der  $k \cdot b$ -Werte bedingen. Wir erblicken in der Lösung dieser Frage im Sinne der Überlegungen von *Scheibe* eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Spektralanalytik.

Es liegt auf der Hand, dass die spektralanalytischen Bestimmungen durch die Benützung von zum voraus bekannten  $k \cdot b$ -Werten sich wesentlich vereinfachen liessen: Zur näherungsweise Bestimmung eines Zusatzelementes würde, bei bekanntem  $k \cdot b$ -Wert, die Aufnahme mit einer möglichst ähnlichen Testlösung genügen. Ferner würde die vorgängige Kenntnis der  $k \cdot b$ -Werte eine rasche und weitgehende Anpassung der Testlösung an die unbekannte Lösung der Legierung sehr erleichtern.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Herstellung der Lösungen.

Die Lösungen wurden aus analysenreinen käuflichen Sulfaten hergestellt, indem die folgenden Substanzmengen jeweils zum Liter gelöst wurden:

309,5 g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	=	25 g	Al
5,02 g	$\text{MgSO}_4$	=	1 g	Mg
5,04 g	$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	=	1 g	Mn
3,92 g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	=	1 g	Cu
4,97 g	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	=	1 g	Fe
4,78 g	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	=	1 g	Ni

Ferner wurden 2,52 g  $\text{SiO}_2$  mit 15%  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 g Si mit 2,86 g NaOH und 1 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit Wasser zum Liter verdünnt.

Durch orientierende Versuche wurde festgestellt, dass 0,5 g Al<sup>+++</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Lösung eine günstige Konzentration für das Grundmetall ist, wobei die Linien der Zusatzmetalle in Konzentrationen von 0,1 % des Al<sup>+++</sup> noch gut messbar waren.

Es wurden folgende Reihen von binären Mischungen hergestellt: 0,5 g Al<sup>+++</sup>; entsprechend 20 cm<sup>3</sup> Stammlösung mit je 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0 % der Ionen Mg<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup> und Si<sup>+++</sup>; bezogen auf 0,5 g Al<sup>+++</sup>. Bei den Zusätzen der Natriumsilicatlösung zur Stammlösung des Aluminiumsulfates entstand bis zu den Gehalten von 2 % nur eine Opalescenz, welche die Verwendung in unserer Strömungsapparatur noch nicht behinderte. Erst bei höheren Zusätzen von Alkalisilicat traten störende Fällungen auf.

Mit diesen Lösungen wurden die in Fig. 2 dargestellten Konzentrationsgeraden erhalten, deren  $k \cdot b$ -Werte aus der Legende der Figur zu ersehen sind.

Zur Herstellung der Testlösungen für die Aluminiumlegierungen wurde, um möglichst ähnlich wie bei den Legierungen selbst zu verfahren, 25 g reinstes Aluminium in 457,5 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:1) gelöst und die Lösung mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Zu je 0,5 g Al<sup>+++</sup> wurden dann die gewünschten Zusatzmetalle in der Form ihrer Sulfatlösungen beigefügt.

Von den Aluminiumproben, welche in Form von feinen Spänen vorlagen, wurden 0,5 g in 9,2 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:1) gelöst und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt. Kupfer wurde durch Zusatz von 1—2 Tropfen Perhydrol in Lösung gebracht.

Bei der Herstellung der Vergleichslösungen zu den Aluminiumproben, von denen die chemische Analyse bekannt war<sup>1)</sup>, wurde in einem Test die Zusammensetzung der Probe nachgeahmt, ein Test wurde mit der halben Menge, ein weiterer mit der doppelten Menge der Zusätze hergestellt. Die 3 Teste genügten dann, um sämtliche Beimengungen in der Probe der betreffenden Legierung auszuwerten. Einige typische Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## 2. Anregungs- und Arbeitsbedingungen.

Spektrograph für Chemiker der Firma *Zeiss*  
*Feussner* Funkenerzeuger mit ausgeschalteter rotierender Funkenstrecke  
Primärwiderstand: 80 Ohm  
Transformatorstufe: 4  
Selbstinduktion:  $\frac{1}{10}$   
Kapazität: 1  
Blende an der Zwischenabbildung: offen  
Spektrographenspalt: 0,04 mm<sup>2</sup>)

<sup>1)</sup> Analysierte Legierungen von der Firma *P. F. Dujardin*, Düsseldorf.

<sup>2)</sup> Ein möglichst enger Spalt ist für tunlichste Abschwächung des Plattengrundes wichtig.

Elektrodenabstand: 3 mm  
 Vorfunkzeit: 40 Sekunden  
 Belichtungszeit: 30 Sekunden  
 Photographische Platte: Agfa Isochrom  
 Entwickler: Methol-Hydrochinon<sup>1)</sup>  
 Entwicklungsdauer: 5 Minuten, Temperatur: 18° C

### 3. Analysenlinien.

Al 2568,0, 2575,1, 2660,2, 3082,2, 3092,7 Å  
 Mg 2802,7, 2852,1 Å  
 Mn 2593,7, 2605,7 Å  
 Cu 3247,5, 3274,0 Å  
 Fe 2599,4, 2749,3 Å  
 Ni 3002,5, 3524,5 Å  
 Si 2516,1, 2881,6 Å

### 4. Analysenresultate.

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Legierung	Werte aus der chem. Analyse in %	Werte aus der Spektralanalyse in %
Al	Rest	Rest
Si	0,17	0,17
Cu	2,03	1,92
Fe	0,25	0,27
Al	Rest	Rest
Si	1,09	0,56 <sup>2)</sup>
Mg	0,66	0,60
Mn	0,72	0,62
Fe	0,22	0,24
Al	Rest	Rest
Si	0,19	0,14
Mg	1,51	1,66
Ni	1,92	1,80
Fe	0,26	0,32
Cu	4,11	3,84
Al	Rest	Rest
Si	0,10	0,10
Mg	0,62	0,61
Cu	4,01	4,00
Fe	0,13	0,13

<sup>1)</sup> Rezept von Hrn. Prof. E. Rüst, Photographisches Institut der E.T.H., Zürich.  
 Stammlösungen: L<sub>1</sub> = 20 g Hydrochinon + 100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, L<sub>2</sub> = 15 g  
 Methol + 150 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, L<sub>3</sub> = 120 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3 g KBr in 1000 cm<sup>3</sup>.  
 Entwickler: 10 cm<sup>3</sup> (L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + L<sub>3</sub>) + 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu die Ausführungen weiter unten.

Die erhaltenen Resultate sind zum Teil schon recht befriedigend und liessen sich bei genauer Anpassung der Teste an die Proben wohl noch merklich verbessern.

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigte das Silicium beim Lösen der Legierung in Salzsäure. Hierbei wurde dasselbe bis zu Gehalten von etwa 0,3% in kolloid disperse Kieselsäure übergeführt, welche genügend stabil war, um für die Analyse verwendet zu werden. Der erwähnte Siliciumgehalt dürfte recht genau derjenigen Menge entsprechen, welche das Aluminium bei der Abkühlung aus dem Schmelzfluss in Lösung zu erhalten vermag, wie aus den Untersuchungen von *W. Köster* und *F. Müller*<sup>1)</sup> zu entnehmen ist. Ähnliche Werte sind auch von *A. Wiegner*<sup>2)</sup> gefunden worden.

Sowie aber die Siliciumgehalte die Sättigungskonzentration der Mischkrystalle mit Aluminium überschreiten, bleibt das ausgeschiedene Silicium bei der Auflösung als schwarzes, indifferentes Pulver zurück, so dass die Lösungen nicht mehr ohne weiteres für die Siliciumbestimmung verwendbar sind.

#### Zusammenfassung.

Es wurde eine Versuchsanordnung zum Funken von Lösungen mit Kohle-elektroden entwickelt, welche mit unveränderter Lösung sehr gleichmässig arbeitet.

Der Einfluss von Zusatzelementen auf die *k·b*-Werte der verwendeten Analysenlinien wird gezeigt und einige Analysen von Aluminiumlegierungen mit kleinen Zusätzen von Silicium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Nickel und Eisen mitgeteilt.

Hrn. Dr. *M. Zürcher* danken wir für seine Ratschläge bei der Technik der Aufnahmen. Einen Teil der spektrographischen Bestimmungen hat Hr. stud. ing. chem. *A. Keller* für uns ausgeführt, wofür wir auch ihm hier bestens danken.

Anorganisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

<sup>1)</sup> Z. Metallkunde **19**, 52 (1927).

<sup>2)</sup> Helv. **15**, 1025 (1932).