

Die spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Wolframiten

Von

K. Rossmanith und Z. G. Hanna

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

Es wird ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Spuren von Co, Ni, Cu, V, Sn, Cr, Pb und Mo in Wolframiten angegeben, welches gestattet, diese Elemente in Mengen bis herab zu etwa 0,001% mit einem mittleren Fehler von 4—10% zu bestimmen. Chrom- und Molybdännachweis ist nicht so empfindlich, Arsen ließ sich schlecht und Phosphor gar nicht bestimmen. Zwei nicht verzeichnete Koinzidenzen konnten aufgefunden werden.

Die in der Natur vorkommenden Wolframitminerale besitzen im allgemeinen eine sehr komplizierte Zusammensetzung; neben den Hauptbestandteilen Eisen und Wolfram sind Molybdän, Zinn, Arsen, Phosphor, Blei, Kobalt und Nickel in kleineren Mengen vorhanden. Die naßanalytische Trennung eines solchen Gemisches, besonders der Spuren, bereitet große Schwierigkeiten und ist zudem wenig zuverlässig, da unter anderem mit dem Auftreten von Heteropolysäuren zu rechnen ist. Trotzdem wäre gerade die genauere Ermittlung der Nebenbestandteile wegen der Verwendung der Wolframite zur Herstellung von Vorlegierungen sehr erwünscht. Im Hinblick auf die große Schwierigkeit und den hohen Zeitbedarf der naßanalytischen Verfahren lag es daher nahe, für diese Aufgabe spektralanalytische Methoden heranzuziehen.

Das größte Hindernis ist hier wohl der große Linienreichtum der beiden Hauptbestandteile, welcher das Spektrum sehr kompliziert werden läßt und zu häufigen, sehr störenden Koinzidenzen Anlaß gibt. Dies dürfte auch der Grund sein, daß wir in der Literatur keinen Hinweis auf ein

derartiges Verfahren finden konnten. Neben diesem Umstand, der die Verwendung einer hohen Dispersion nötig macht, zeigte sich im Verlauf der Arbeit noch eine weitere Schwierigkeit: im Gleichstromdauerbogen, der wegen seiner besseren Empfindlichkeit hier in erster Linie in Frage kommt, zeigt Wolfram, besonders in Gegenwart von Eisen, Kobalt, Nickel und ähnlichen Elementen, große Tendenz zur Karbidbildung; besondere Maßnahmen waren erforderlich, um diese Erscheinung zu unterdrücken.

Apparatur und allgemeine Durchführung

Als Spektrograph stand das Modell Hilger Littrow glass and quartz E 478 zur Verfügung, als Stromquelle für den Gleichstromdauerbogen ein aus dem Netz gespeister Transformator und Gleichrichter, während wir für die Schwärzungsmessungen das Mikrophotometer Hilger H 451 verwendeten in Verbindung mit dem Galvanometer FR 300, dem Photomultiplier H 827 und der Verstärkungseinrichtung FA 7. Ein Zeitschaltgerät der Firma Fuess ermöglichte, die Belichtungszeit zu regulieren.

Als Anregung diente der Gleichstromdauerbogen mit einer Spannung von 220 V unter Vorschaltung eines Widerstandes. Die Probe befand sich in einer Bohrung der als Anode dienenden Kohle; wir verwendeten Ringsdorff RW III-Kohleelektroden vom Durchmesser 5 mm.

Wir arbeiteten mit einem Elektrodenabstand von 4 mm, Zwischenabbildung auf einer verstellbaren Blende und Abbildung auf dem Kollimator. Von den beiden Prismen des Apparats stand das Quarzprisma in Verwendung, wobei die Einstellung einen Wellenlängenbereich von 3500 bis 2400 Å umfaßte; die Spaltbreite betrug stets 0,01 mm.

Zu den Aufnahmen verwendeten wir durchweg Perutz-Gelbplatten 9×24 cm, die sich durch großen Kontrast, geringen Untergrund und gute Schärfe auszeichnen und dadurch für diese Arbeit besonders geeignet waren.

Die Entwicklung erfolgte thermostatisch bei $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ mit 150 ml eines alkalischen Metol-Hydrochinon-Entwicklers 5 Min. lang unter regelmäßiger Bewegung von Hand; die Fixierdauer betrug 10 Min. Mit Hilfe eines Siebenstufenfilters stellten wir die Platteneichkurve in der schon früher beschriebenen Weise¹ her. Sämtlichen Aufnahmen war ein Zweistufenfilter vorgeschaltet. Die nach der Platteneichkurve ermittelten relativen Intensitäten wurden in üblicher Weise auf Untergrund korrigiert (nur bei den im geschwächten Teil gemessenen Linien konnte dies vernachlässigt werden).

Die Gradation der verwendeten Platten unter den beschriebenen Entwicklungsbedingungen wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt; es ergab sich, daß der Gammawert von kürzeren nach längeren Wellen zu nur von 1,77 bis 2,15 anstieg und über einen großen Bereich in der Mitte des Spektrums ziemlich gleich blieb. Wir wählten daher die in der Mitte des Bereichs gelegene Eisenlinie 3196,94 als Eichlinie für alle Linien und bestimmten deren Intensitäten nach der für die genannte Eisenlinie gezeichneten Platteneichkurve. Gelegentliche Nachprüfung auf verschiedenen Platten ergab stets genau den gleichen Anstieg. Eine Anwendung der *Seidel*-Funktion verbesserte die Eichkurve nicht; ebensowenig konnte durch Verwendung

¹ A. Brukl und K. Rossmannith, Mh. Chem. 88, 569 (1957).

der verschiedentlich empfohlenen Bürstenentwicklung ein Vorteil erzielt werden.

Zur Linienauswahl bedienten wir uns des Tabellenwerkes von *G. Harrison*²; besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die gewählten Linien möglichst stark waren und frei von Koinzidenzen anderer Elemente, insbesondere der Hauptbestandteile. Mit Ausnahme der Chromnachweislinie waren sämtliche verwendete Linien Bogenlinien. Sie sind im folgenden aufgeführt, um Wiederholungen zu vermeiden (bezüglich der Molybdänlinie und des Phosphors vgl. S. 82).

Co 3453,50 I,	Ni 3414,76 I,	Cu 3273,96 I,	V 3185,39 I,
Sn 3175,01 I,	Cr 2849,83 II,	Mo 3170,34 I,	Pb 2614,17 I,
	As 2860,45 I,	P 2553,28 I.	

Vorversuche

Bei der Prüfung verschiedener Elektrodenformen zeigte sich eine Bohrung von 2,5 mm Durchmesser und 2 mm Tiefe am besten geeignet; in diese wurde die Probe unter vorsichtigem Druck bis knapp unter den Rand eingefüllt. Die zur vollständigen Verdampfung einer so gefüllten Elektrode nötige Zeit betrug je nach Bedingungen 120 oder 180 sec (vgl. S. 81).

Sodann veränderten wir durch Variation des vorgeschalteten Widerstandes die Stromstärke; die folgende Tabelle zeigt die Auswirkung auf die Intensitäten dreier Elemente, bezogen auf benachbarte Eisenlinien, sowie auf den prozentischen mittleren Fehler *S* dieses Intensitätsquotienten *Q*, berechnet aus je 10 Spektren nach der bekannten Formel (die verwendeten Linien sind oben angeführt).

	Nickel		Zinn		Blei	
	<i>Q</i>	<i>S</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>
25 Ohm, 8 A	0,39	6,7	0,9	8,5	1,01	6,9
35 Ohm, 6 A	0,47	7,0	1,43	7,5	1,24	5,7

Daraus ergibt sich, daß 35 Ohm wegen der größeren Empfindlichkeit bei etwa gleicher Reproduzierbarkeit vorzuziehen ist.

Herstellung der Eichmischungen

Reines FeWO_4 als Basis wurde durch Vermischung stöchiometrischer Mengen von Eisen(II)-sulfat- und Natriumwolframatlösung gefällt, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und zur Entfernung der letzten Wasser Spuren (wichtig!) 10 Stdn. bei 500°C getrocknet. Die verwendeten Ausgangsmaterialien waren „pro analysi“, spektrographisch ließen sich darin nur geringe Spuren von Kupfer, Nickel und Kobalt nachweisen.

Als Zusatzelemente mischten wir Kobalt(II/III)-oxyd, Nickel(II)-oxyd, Chrom(III)-oxyd, Kupfer(II)-oxyd, Ammonmetavanadat, Zinn(IV)-oxyd, Molybdän(VI)-oxyd, Blei(IV)-oxyd, Arsen(III)-oxyd und Magnesiumpyrophosphat bei, u. zw. als reinste Chemikalien.

Durch Einwaage der Oxyde (von Verbindungen entsprechend mehr) und sorgfältiges Verreiben in einer Achatreibschale stellten wir zunächst eine

² *G. R. Harrison*, Wavelength Tables, New York 1939.

Mischung her, die je 1% der betreffenden Oxyde enthielt, sodann daraus durch Verdünnung mit reiner Basis und Verreiben Mischungen mit folgenden Gehalten an zugemischtem Oxyd: 0,3, 0,1, 0,03, 0,01, 0,003 und 0,001 Prozent. Zur Vermischung erwies sich je nach Menge eine Zeit von 15—30 Min. als ausreichend.

Versuche zeigten, daß es sehr vorteilhaft ist, die zur Aufnahme gelangenden Proben vorher eine bestimmte Zeit zu glühen; hierbei tritt kein Verlust an leicht flüchtigen Oxyden auf, wie man vielleicht annehmen könnte. Die Ergebnisse der Erhitzungsversuche zeigt die nachfolgende Tabelle, welche die Intensitäten und deren Reproduzierbarkeiten von 5 ausgewählten Elementen enthält; hier, wie bei allen folgenden Versuchen, insbesondere bei den Eichkurven, sind alle Werte von Intensitäten bzw. deren Quotienten Mittelwerte aus 3 Spektren.

Temp. °C	Zeit Stdn.	Cu		As		Cr		Pb		P	
		I	S	I	S	I	S	I	S	I	S
—	—	48,5	31	1,4	19	3,2	26	4,4	19,5	2,3	31
500	6	58,0	7	1,7	10,5	3,8	0	5,6	2,5	2,7	11,5
800	3	73,0	11,5	1,7	11,5	4,3	4,6	6,1	2,8	3,2	7
800	6	66,0	4,3	1,6	23	3,7	18	5,8	5,2	3,0	20

Daraus geht hervor, daß eine Erhitzung von 3 Stdn. auf 800° C sowohl die Empfindlichkeit als auch die Reproduzierbarkeit bedeutend verbessert; daher wurden sämtliche Proben vor der Aufnahme in gleicher Weise vorbehandelt. Hierdurch wird außerdem der Einfluß einer eventuellen vorherigen Erhitzung auf die Analysenproben ausgeschaltet.

Wir versuchten auch, die aufzunehmenden Proben mit Kohlepulver in verschiedenem Verhältnis zu vermengen; es zeigte sich aber, daß durch diese Maßnahme die Intensitäten der einzelnen Elemente und besonders des Wolframs stark abnehmen, indem sich stabile Carbide bilden, die an der Oberfläche der Elektrode haften und nur sehr schwer verdampfen. Diese Schwierigkeit trat aber auch ohne Kohlezusatz dann auf, als wir an Stelle der für die Vorversuche verwendeten 5 Elemente alle 10 Oxyde bzw. Verbindungen der Basis zumischten. Bei Anwesenheit aller Elemente gestaltete sich der Abbrand sehr unregelmäßig infolge der Bildung von hartnäckig haftenden Carbidkrusten. Nach verschiedenen Versuchen, wobei auch die Zumischung von Natriumchlorid und Borax versucht wurde, gelang es, durch Verdünnen der Probe mit Ammonchlorid einen gleichmäßigen Abbrand zu erzielen, der innerhalb von 120 sec vollständig war. Am besten fanden wir eine Vermischung der Probe mit Ammoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 3:1.

Es ist anzunehmen, daß die günstige Wirkung des Ammonchloridzusatzes auf der Verflüchtigung der Hauptbestandteile als Oxychloride oder Chloride beruht, noch ehe die Carbiddbildung eingesetzt hat.

Auswahl des inneren Standards

Zunächst versuchten wir, die Intensitäten der Zusatzelemente auf geeignete Wolframlinien zu beziehen, da der Wolframgehalt dieser Minerale praktisch konstant ist. Die nachfolgende Tabelle enthält den mittleren Fehler der absoluten Intensitäten für 8 Elemente im Vergleich zu dem Fehler der auf Wolframlinien bezogenen, berechnet aus 21 Proben verschiedenen Gehaltes nach der von *H. Kaiser* und *H. Specker*³ angegebenen Formel:

$$S = \sqrt{\frac{\sum s^2}{N - g}}$$

wobei *s* die Abweichungen der Dreifachbestimmungen vom Mittel *N* die Zahl der Messungen und *g* die Zahl der Gruppen bedeutet,

	Co	Ni	Cu	V	Sn	As	Cr	Pb
W-Linie	3416,62		3270,26	3176,59		2861,44	2847,35	2613,07
<i>S</i> absol.	15	15,4	11,5	14	6,9	20	10,5	15,5
<i>S</i> relat.	29,4	33	24	22	16	25	15,8	20

Daraus kann entnommen werden, daß Wolfram als Bezugsэлеment nicht verwendbar ist. Auch Eisen, welches als zweiter Hauptbestandteil vorhanden ist, eignet sich nicht gut als Bezugsэлеment, obgleich der Fehler hier nicht so groß ist wie bei der Verwendung von Wolfram.

Im Schrifttum wird häufig empfohlen, Palladium als inneren Standard zu verwenden; wir versetzten daher unsere Proben mit 0,025% dieses Elements in Form von Chlorid, von Oxyd oder Nitratlösung und erhitzen wie üblich. Das Palladiumoxyd erhielten wir durch Schmelzen von Palladiumchlorid mit Natriumcarbonat in einem Porzellantiegel, die Nitratlösung durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure. In der nachstehenden Tafel sind den mittleren Fehlern der Nachweislinien die Fehler der Intensitätsquotienten gegenübergestellt, die auf die Palladiumlinie 3421,24 bezogen sind, wobei je 10 gleiche Proben zur Aufnahme gelangten.

Fehler	Cu	As	Cr	Pb	P	Pd	
<i>I</i>	10,4	20	16,2	5,7	16	37	Chlorid
<i>Q</i>	21,4	21	18,5	15	24	—	
<i>I</i>	5,9	3,9	6	4,9	3,3	20	Oxyd
<i>Q</i>	27	14	19,5	16,8	16	—	
<i>I</i>	7,5	7	4,9	7,2	9,5	35	Nitrat
<i>Q</i>	32	33	14,5	25	28	—	

Die Tabelle zeigt, daß der Fehler bei Verwendung von Pd als innerem Standard größer ist als ohne Verwendung eines Bezugselements. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß Pd mit den zu bestimmenden Elementen nicht genügend gleichartig verdampft und unter den gewählten Bedingungen selbst zu wenig reproduzierbar ist. In diesem Zusammenhang ist auch interessant, daß bei den Erhitzungsversuchen (S. 79) die Intensitäten der untersuchten Elemente, gegen die Erhitzungsdauer aufgetragen, etwa parallele

³ *H. Kaiser* und *H. Specker*, *Z. analyt. Chem.* **149**, 46 (1955).

Kurven ergaben, während Pd einen ganz anderen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit, zeigte.

Wir prüften sodann die Verwendbarkeit von Silber als Bezugsselement, welches durch sein seltenes Vorkommen, mittlere Flüchtigkeit und günstige Lage seiner Linien geeignet schien. Wir arbeiteten mit einem Zusatz von 0,05% Ag und benützten als Vergleichslinie für alle Elemente die Linie 3382,89, gemessen im geschwächten Teil des Spektrums, ohne Verwendung einer Untergrundkorrektur.

Zunächst benützten wir getrocknetes AgNO_3 zur Einwaage, das mit Ammonchlorid (vgl. S. 79) in 2 Stufen vermischt wurde, so daß die resultierende Mischung 0,2% Ag enthielt. Je 25 mg dieser Mischung füllten wir mit den Proben auf 100 mg auf, so daß in der fertigen Probe 0,05% Ag vorlagen. Die so gewonnenen Eichproben mit den auf S. 79 angegebenen Gehalten an Fremdelementen wurden nun mit 120 sec Belichtungszeit aufgenommen. Die erzielten Reproduzierbarkeiten, berechnet aus 21 Proben, sind in nachstehender Übersicht enthalten, wobei st das normale und s das geschwächte Spektrum bezeichnet.

Co		Ni		Cu	V	Sn	As	Vr	Pb
st	s	st	s	s	st	st	st	st	st
11,5	4,6	10	7,8	4,7	8,4	8,5	11	8,8	10,5

Diese befriedigenden Resultate, denen gute und geradlinige Eichkurven entsprechen, lassen sich jedoch nur mit frisch gemischtem Silbernitrat-Ammonchlorid erhalten, wie vergebliche Versuche zeigten, die einmal erhaltenen Ergebnisse zu reproduzieren. Bei Verwendung des gealterten Gemisches erhält man geänderte Kurven und viel schlechtere Reproduzierbarkeiten, welche auf die Bildung von AgCl zurückzuführen sind.

Um diese chemische Reaktion beim Aufbewahren zu vermeiden, versuchten wir zunächst, das Silber in Form von Silberwolframat zu verwenden. Diese Verbindung (hergestellt durch Fällung stöchiometrischer Mengen von Silbernitrat und Natriumwolframat) reagierte jedoch beim Verreiben in der Achatreibschale mit dem Ammonchlorid unter Freisetzung von Ammoniak und neigte zum Kleben an der Wand. Dagegen gelang es, Silbernitrat durch 6stdg. Erhitzen auf 500°C in einem Porzellantiegel auf reinem Wolframit zu fixieren. Das so erzeugte Wolframitpulver mit 8% Ag ließ sich nun leicht mit Ammonchlorid verdünnen und ergab nach Zumischung zu den Proben wie oben beschrieben gute Resultate, die auch bei Verwendung von länger aufbewahrttem Gemisch unverändert blieben. Allerdings war es nötig, die Belichtungszeit auf 180 sec zu erhöhen, um vollständige Verdampfung und damit gute Reproduzierbarkeit zu erzielen. Die Verdampfung des Silbers wird also durch die Fixierung auf dem Wolframit erschwert, wie leicht verständlich.

Ausführung der Analyse

Die Eichproben, welche 10 Elemente in 7 Konzentrationsstufen enthielten, waren nach S. 79 hergestellt worden; sie wurden mit 25% des oben beschriebenen Gemisches aus Ammonchlorid und silberhaltigem Wolframit mit 0,2% Ag in der Achatreibschale zusammengerieben, so daß der Silbergehalt der fertigen Mischung 0,05% betrug. Diese Proben nahmen wir unter den folgenden Bedingungen je dreimal auf: Gleichstromdauerbogen, 220 V, 35 Ohm (etwa 6 A), Elektroden RW III, Durchmesser 5 mm, Bohrung 2,5 mm breit und 2 mm tief, bis zum Rand mit Probe gefüllt, Belichtung 180 sec, Zwischenabbildung 4 mm, Spalt 0,01 mm, Quarzprisma, Wellenlänge 3500—2400 Å, Platte Perutz Gelb, Entwicklung wie auf S. 77.

Die photometrische Auswertung erfolgte wie auf S. 77 beschrieben mit einem Photometerspalt von 0,04 mm. Die Intensitäten der bereits früher (S. 78) beschriebenen Nachweislinien der Elemente wurden relativ zu der Silberlinie Ag 3382,89 bestimmt und der Logarithmus des Mittelwerts der drei Intensitätsquotienten jeder Konzentrationsstufe gegen den Logarithmus des Gehalts aufgetragen. In einigen Fällen wiesen die so erhaltenen Eichlinien eine Krümmung auf, die durch Korrektur auf restliche Verunreinigungen (vgl. ¹) beseitigt werden konnte.

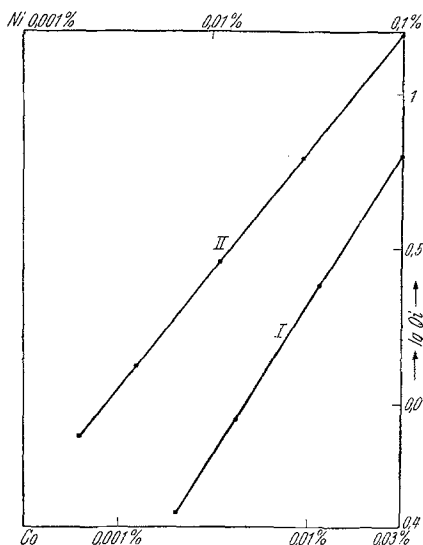


Abb. 1. I: Co 3453,50 II: Ni 3414,76

Die Abbildungen 1—5 zeigen die so erhaltenen Eichkurven nach Anbringung der Korrektur, wo dies nötig war. Aus der Tatsache der Geradlinigkeit der korrigierten Kurven darf auf die Eignung der gewählten Nachweislinien für das vorliegende Problem geschlossen werden.

Im Falle des Molybdäns (Abb. 4) ist jedoch offenkundig, daß die Linie Mo 3170,34 Å nicht nur mit der verzeichneten schwachen Eisenlinie, sondern auch mit einer nicht bekannten kräftigen Wolframlinie von einer relativen Intensität von mindestens 15 koinzidiert (Skala nach G. R. Harrison). Zur Bestimmung dieses Elements ist daher nur die zwar koinzidenzfreie, jedoch schwächere Linie Mo 2816,15 II verwendbar. Besonders ungünstig liegt der Fall beim Phosphor, weil die einzige, verwendbar erscheinende Linie, P 2553,28, eine in den Tafeln ebenfalls nicht verzeichnete Eisen- oder Kobaltkoinzidenz besitzt (rel. Intensität etwa 5), so daß die Bestimmung dieses Elements in Wolframit offenbar nur nach vorheriger Anreicherung durchgeführt werden kann. Eine solche Vorbehandlung wäre auch bei Arsen angebracht, da die im direkten Verfahren erzielte Nachweisempfindlichkeit unbefriedigend ist; diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Der mittlere Fehler der spektralanalytischen Aufnahmen berechnete sich aus sämtlichen 21 Spektren (vgl. S. 80), soweit die Messung in allen

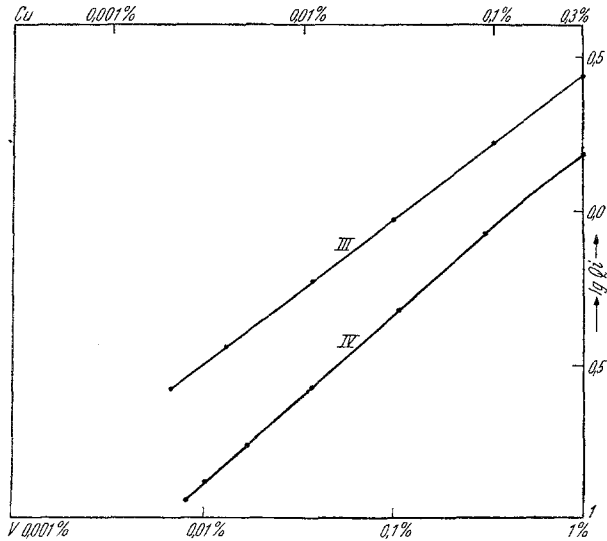


Abb. 2. III: Cu 3273,96 IV: V 3185,39

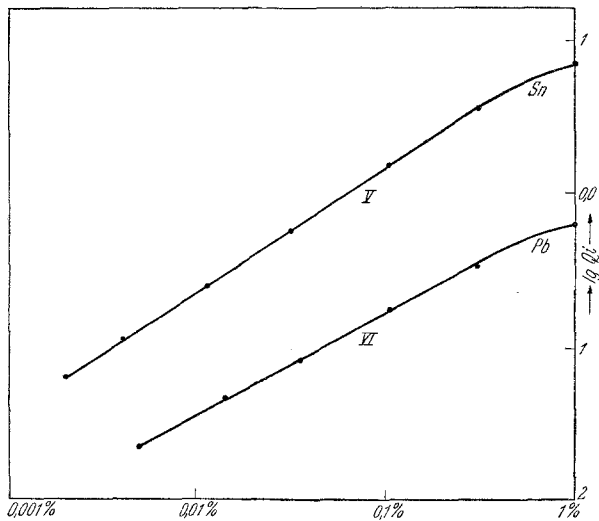


Abb. 3. V: Sn 3175,01 VI: Pb 2614,17

Stufen durchgeführt werden konnte; das bedeutet, daß auch die sehr starken und sehr schwachen Linien in die Rechnung einbezogen sind, um ein gutes Bild über die Zuverlässigkeit zu erhalten. Werden diese, sowie offen-

kundig herausfallende Messungen weggelassen, so lassen sich viel geringere Fehler berechnen.

Die folgende Tafel enthält in zusammenfassender Weise die Wellenlängen der verwendeten Nachweislinien, die gemessenen Punkte (die nicht

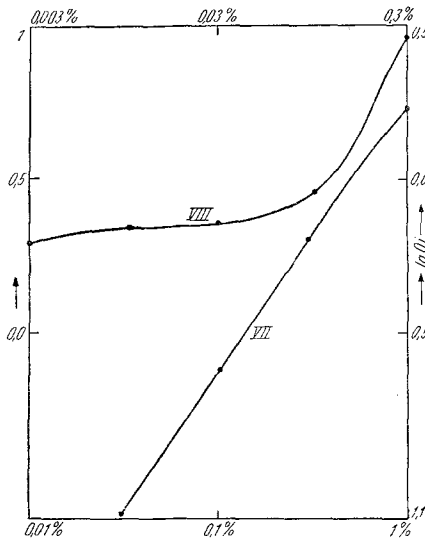


Abb. 4. VII: Mo 2816,15 VIII: Mo 3170,34

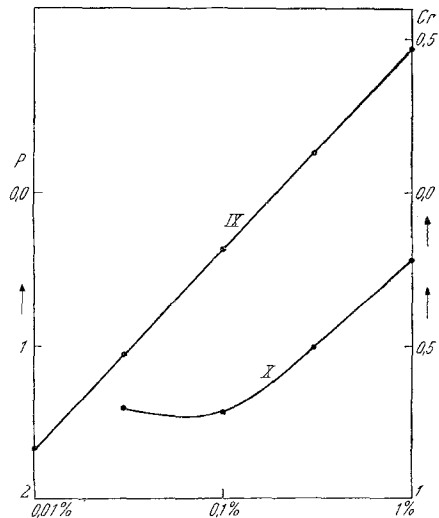


Abb. 5. IX: Cr 2849,83 X: P 2553,28

mit den Nachweisgrenzen zusammenfallen müssen), den mittleren Fehler aus sämtlichen Proben (st normales, s geschwächtes Spektrum), die Korrekturen sowie eine Diskussion der mutmaßlichen Ursache. Es sei daran erinnert, daß eine sehr schwache Koinzidenz eines Hauptbestandteils formal genauso korrigiert werden kann wie eine restliche Verunreinigung.

Element, Linie	Grenzen		Fehler		Korrektur	Bemerkung
	st	s	st	s		
Co 3453,50	0,03—0,001	0,3—0,03	10,5	3,6	0,001	restl. Verunreinig.
Ni 3414,76	0,1—0,001	0,3—0,1	6,5	6,0	0,001	restl. Verunreinig.
Cu 3273,96	—	0,3—0,001	—	4,0	0,001	restl. Verunreinig. u. aus der Kohle
V 3185,39	1—0,001	—	7,9	—	0,007	aus der Kohle
Sn 3175,01	1—0,001	—	10,5	—	—	—
Cr 2849,83	1—0,01	—	7,5	—	—	—
Mo 2816,15	1—0,03	—	6,1	—	—	—
Pb 2614,17	1—0,001	—	9,3	—	0,004	Fe 2614,18 3
As 2860,45	1—0,1	—	9,3	—	—	—

Zur weiteren Prüfung des Verfahrens wurden 5 Wolframitproben unter den obigen Bedingungen aufgenommen und ausgewertet. Das Ergebnis in Prozent zeigt die folgende Tabelle:

Probe	Cu		Mo		Co	Ni	Sn	As	Pb
	I	0,1	Sp.	0,03	Sp.	0,001	—	1,5	0,1
II	0,24	0,25	0,03	Sp.	—	0,001	1,3	0,3	0,059
III	0,22	0,12	0,085	0,08	—	0,001	0,19	0,1	0,25
IV	0,1	0,09	0,03	n. b.	0,001	0,001	2	0,1	0,001
V	0,22	n. b.	0,03	n. b.	—	0,014	0,9	0,15	0,16

Chrom und Vanadium lagen bei allen Proben unter der Nachweisgrenze. Die untersuchten Minerale waren teilweise auch naßchemisch analysiert, wobei jedoch die Werte verschiedener Stellen für Arsen und Zinn zum Teil stark differierten, was durch die großen analytischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieser Elemente erklärlich ist. Dagegen erschienen die Zahlen für Kupfer und Molybdän verhältnismäßig sicher, da diese Metalle chemisch recht zuverlässig zu bestimmen sind; die naßchemisch gefundenen Werte sind in der zweiten Spalte von Kupfer und Molybdän den spektrochemisch ermittelten gegenübergestellt.

Es ergibt sich also, daß das vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadin, Zinn, Chrom, Molybdän und Blei in Wolframit für die meisten Fälle ausreichen dürfte; verbesserungsbedürftig erscheint die Nachweisgrenze des Arsens, während die Bestimmung von Phosphor noch ausgearbeitet werden muß.

Herrn Prof. Dr. A. Brukl danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ratschläge.