

# Spektralanalytische Untersuchungen an Wolframernzen, 2. Mitt.

Von

**K. Rossmannith und Z. G. Hanna**

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut  
der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

*(Eingegangen am 18. Januar 1960)*

Es wurde das für Wolframit ausgearbeitete Verfahren in modifizierter Weise für die Bestimmung von Spurenelementen in Scheeliten angewendet. Es gelang, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium, Zinn, Wismut, Arsen, Chrom und Blei bis herab zu 0,001% zu bestimmen, der Nachweis von Antimon und Molybdän reichte nur bis 0,03%. Der mittlere Fehler betrug zwischen 3 und 9%.

Da die direkte spektralanalytische Bestimmung von Phosphor in Wolframmineralien unbefriedigend ist, wurde ein chemisches Anreicherungsverfahren ausgearbeitet, wobei der Phosphor schließlich quantitativ in eine Aluminiumoxydmatrix überführt und mit spezieller Technik auf Kohleelektroden aufgenommen wurde; die Nachweisempfindlichkeit betrug etwa 0,003%  $P_2O_5$  im Ausgangsmaterial bei einem Anreicherungsverhältnis 1:20. Als Bezugselement bewährte sich Gallium sehr gut, welches Reproduzierbarkeiten von 5% und darunter liefert.

## Spurenuntersuchung von Scheeliten

Nachdem in der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> eine direkte spektralanalytische Methode zur Analyse von Wolframiten beschrieben worden war, sollten diese Untersuchungen nun auf Scheelitmineralien ausgedehnt werden. Da das Calcium als Hauptbestandteil nicht so linienreich ist wie Eisen, sind die auftretenden Spektren weniger kompliziert als bei Wolframiten; das Calcium bewirkt einen ruhigeren Bogenbrand und es erfolgt keine störende Carbidbildung auf der Elektrode.

<sup>1</sup> K. Rossmannith und Z. G. Hanna, Mh. Chem. **90**, 76 (1959).

### *Vorversuche und Eichmischungen*

Bezüglich Apparatur und allgemeiner Durchführung sei auf<sup>1</sup> verwiesen. Versuche mit verschiedenen Elektrodenformen gaben für eine Bohrung von 3 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe die besten Resultate; die Proben wurden bis zum Rand eingefüllt und waren nach 180 sec vollständig verdampft.

Reines  $\text{CaWO}_4$  als Basis wurde aus  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung hergestellt; außer den in<sup>1</sup> verwendeten Zusatzelementen mischten wir Sb und Bi als (III)-Oxyde zu. Die wie bei Wolframit hergestellten Eichmischungen wiesen dieselben Gehalte auf wie dort; alle Proben wurden wie üblich vor der Aufnahme erhitzt. Bei den schon in Wolframit bestimmten Elementen bedienten wir uns der dort angegebenen Linien, für Sb benützten wir 2877,90 I und für Bi die Linie 2897,97 I. Ihre Eignung wurde später an Hand der Eichplatten geprüft.

### *Auswahl des inneren Standards*

Zunächst versuchten wir, die Intensitäten der Nachweislinien auf die Linie W 3215,56 oder die Calciumlinie Ca 3179,33 zu beziehen, die hierfür geeignet erschienen. Tab. 1 zeigt den mittleren Fehler der Intensitätsquotienten aus 21 Proben in Prozent.

Tabelle 1

Bezugslinie	Co	Ni	Cu	V	Sn
W 3215,56	17	22	20	10	11
Ca 3179,33	20	20	23	10	12

Wir prüften sodann die Verwendbarkeit von Silber, das schon bei Wolframit befriedigende Ergebnisse gezeigt hatte. Studien über das Auftreten von Selbstabsorption bei der Linie Ag 3382,89 ergaben, daß ein Gehalt von 0,05% Ag noch zulässig ist. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit stellten wir eine Eichmischung her, die je 0,015% der Oxyde von Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Antimon, Wismut und Blei sowie 0,05% Silber in Form von Nitrat enthielt, und nahmen 10mal auf. Tab. 2 zeigt den mittleren proz. Fehler der einzelnen Elemente, bezogen auf Silber:

Tabelle 2

Co	Ni	Cu	Sn	Sb	Bi	Pb
6,1	7,8	3,1	5,6	7,5	7,0	4,9

Bei der Analyse von Scheeliten kann also schon ohne Zusatz von Ammonchlorid, der bei Wolframit zur Erzielung eines reproduzierbaren Abbrandes nötig war, zufriedenstellende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Dadurch traten auch die Komplikationen nicht auf, die sich bei der Wolframitanalyse durch Reaktion des Silbernitrats mit dem Ammonchlorid ergaben hatten. Wir konnten durch genaue Versuche bestätigen, daß sich die zum Zumischen des Bezugs-elementes verwendete Silbernitrat-Basismischung weder bei längerem Aufbewahren noch beim Erhitzen verändert.

### Ausführung der Analyse

Die Eichproben enthielten die 12 Elemente in 7 Konzentrationsstufen (vgl. Fn. 1) neben 0,05% Ag und waren durch Zusammenreiben von Eichproben mit dem doppelten Gehalt an Zusatzelementen mit der gleichen Menge einer  $\text{AgNO}_3$ -Basismischung von 0,1% Ag hergestellt worden. Die Bedingungen, unter denen die Eichproben je dreimal aufgenommen wurden, entsprachen im wesentlichen den bei der Wolframitanalyse angewendeten: Gleichstromdauerbogen, 220 V, 35 Ohm (Bogenstromstärke etwa 6 A), Elektroden RW III extra, Bohrung der Anode 3 mm Durchmesser, 1 mm Tiefe, bis zum Rand mit Probe gefüllt, Belichtung 180 sec, Zwischenabbildung 4 mm, Spalt 0,01 mm, Zweistufenfilter, Quarzprisma, Wellenlängenbereich 3500 bis 2400 Å, Platte Perutz Gelb, Entwicklung und Auswertung wie bei Wolframit<sup>1</sup>.

Die Abb. 1—6 zeigen einen Teil der erhaltenen Eichkurven nach Anbringung der Korrektur auf restliche Verunreinigungen, wo dies nötig

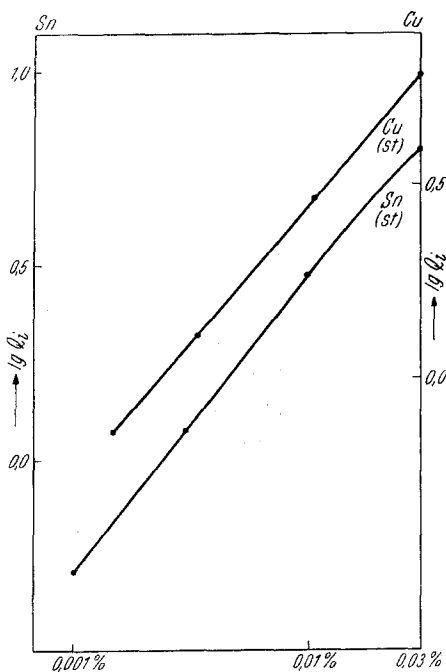


Abb. 1. Cu: 3273,96 Sn: 3175,01

war. Allgemein konnten wir feststellen, daß die Selbstabsorption in Scheelitproben schon bei kleineren Gehalten auftritt als in Wolframit. Es war daher bei den meisten Elementen nötig, für höhere Gehalte eine zweite, schwächere Linie zu verwenden. Außerdem ist in Scheeliten die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit allgemein besser. Diese Erscheinung dürfte eine Folge des niedrigen Ionisationspotentials des Calciums sein, das die Konzentration der Atome gegenüber der der Ionen im Bogen erhöht und außerdem die Entladung stabilisiert. Tab. 3 enthält zusammenfassend die Nachweislinien und die mit diesen noch gemessenen Grenzpunkte (die nicht mit der Nachweisgrenze zusammenzufallen

brauchen), wobei *st* das normale und *s* das geschwächte Spektrum bedeuten, die mittleren Fehler aus allen Proben und eventuelle Korrekturen.

Vergleichsanalysen ergaben ebenso wie bei Wolframit für Kupfer und Molybdän befriedigende Übereinstimmung mit der naßchemischen Analyse, dagegen traten bei Zinn zum Teil bedeutende Differenzen auf, die wir jedoch den Unsicherheiten der chemischen Analyse dieses Elementes zuschreiben.

Tabelle 3

Linie	Grenzen in %		Fehler in %		Korrektur in %
	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	
Co 3453,50 I	0,001—0,03	0,01—0,1	3,2	5,8	—
3072,34 I	0,03—1	—	8,7	—	—
Ni 3414,76 I	0,001—0,03	0,01—0,1	8,7	8,4	—
3031,87 I	0,1—1	—	6,2	—	—
Cu 3273,96 I	0,001—0,03	0,003—0,03	35,0	4,5	0,0005*
2618,36 I	0,03—1	—	3,1	—	—
V 3185,39 I	0,001—0,3	—	6,3	—	0,01*
Sn 3175,01 I	0,001—0,03	—	3,9	—	—
2661,25 I	0,03—1	—	4,0	—	—
Bi 2897,97 I	0,01—0,03	—	4,2	—	—
2989,02 I	0,03—1	—	6,9	—	—
Sb 2877,90 I	0,03—1	—	5,8	—	—
As 2860,45 I	0,001—1	—	5,7	—	0,009**
Cr 2843,25 II	0,001—0,03	—	5,0	—	—
3015,19 I	0,03—1	—	7,5	—	—
Mo 2816,15 II	0,03—1	—	5,8	—	—
Pb 2614,17 I	0,001—0,03	—	4,0	—	—
2823,19 I	0,03—1	—	5,6	—	—

\* Aus der Kohle.

\*\* Koinzidenz mit nicht verzeichneter Ca-Linie; 0,001 zwar noch gemessen, aber wegen der Korrektur unsicher.

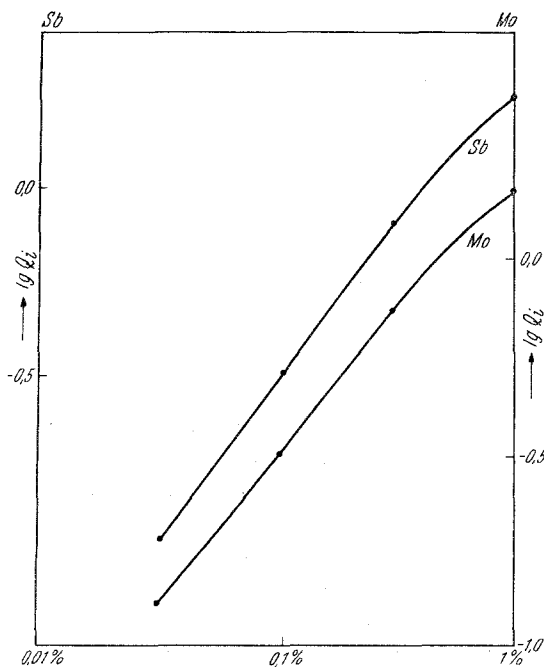


Abb. 2. Sb: 2877,90 Mo: 2816,15

### Die spektralanalytische Bestimmung des Phosphors in Wolframmineralien nach vorhergehender chemischer Anreicherung

Bei der Spurenbestimmung in Wolframmineralien kommt dem Phosphorgehalt besondere Bedeutung zu, wenn das Erz zur Herstellung von Ferrowolfram verwendet werden soll. Wie schon früher festgestellt, war es uns aber weder in Scheelit noch in Wolframit gelungen, den Phosphorgehalt direkt spektralanalytisch befriedigend zu bestimmen. Mit den zur

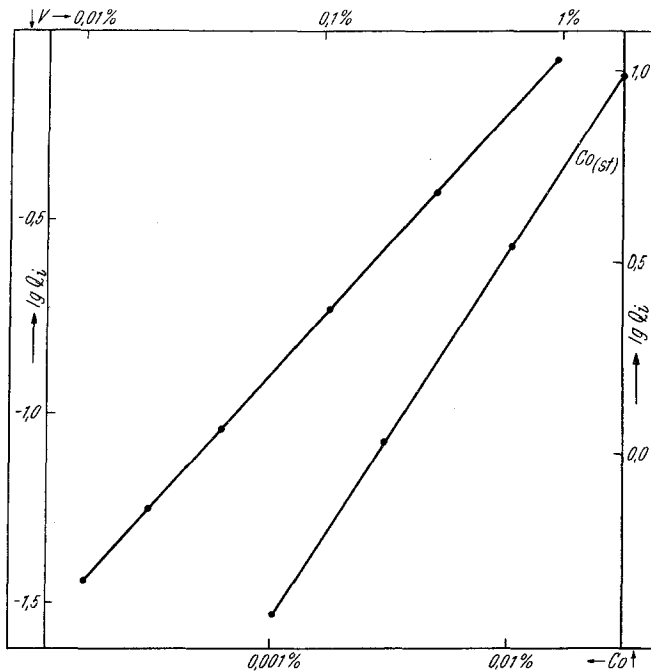


Abb. 3. V: 3185,89 Co: 3453,50

Verfügung stehenden apparativen Mitteln ist die Linie P 2535,65 relativ die empfindlichste, obwohl auch sie nicht viel weniger als 0,1%  $P_4O_5$  anzeigt. Sie koinzidiert jedoch mit der Eisenlinie 2535,60, die schon in Gegenwart von Spuren Eisen eine Bestimmung unmöglich macht. Die nächstschwächere Linie P 2553,28 wird durch die starke Wolframlinie 2553,16 und die Eisenlinie 2553,18 stark gestört, da wir uns hier an der Grenze der Auflösung bewegen. In der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> hatten wir gezeigt, daß die genannte Linie auch eine Koinzidenz zeigt, die wir allein dem Eisen zuschrieben. Genauere Untersuchungen zeigten, daß daran zu einem geringen Teil eine restliche Phosphorverunreinigung beteiligt war. Die Verwendung anderer Phosphorlinien erscheint aussichts-

los, da diese wesentlich schwächer sind und zum Teil ebenfalls koinzidieren.

### Chemische Anreicherung

Auf Grund dieser Tatsachen erschien eine chemische Anreicherung vorteilhaft, bei welcher der zu bestimmende Stoff zunächst von den störenden Begleitelementen getrennt und sodann quantitativ in eine für die spektrographische Bestimmung günstige Matrix gebracht wird. Als Träger für Phosphor wählten wir Aluminiumhydroxyd; das daraus durch Ver-

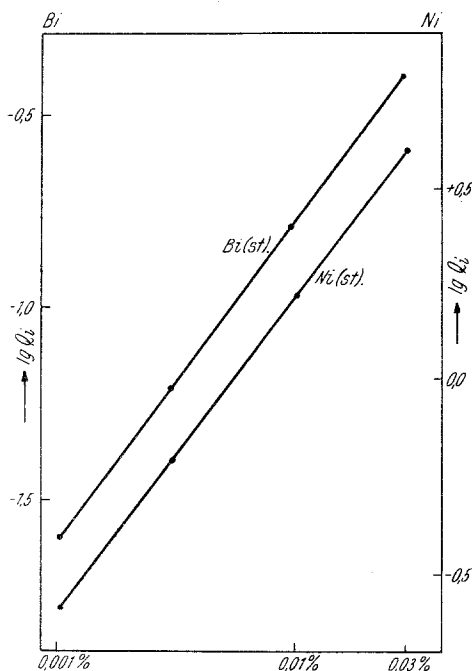


Abb. 4. Bi: 2897,97 Ni: 3414,76

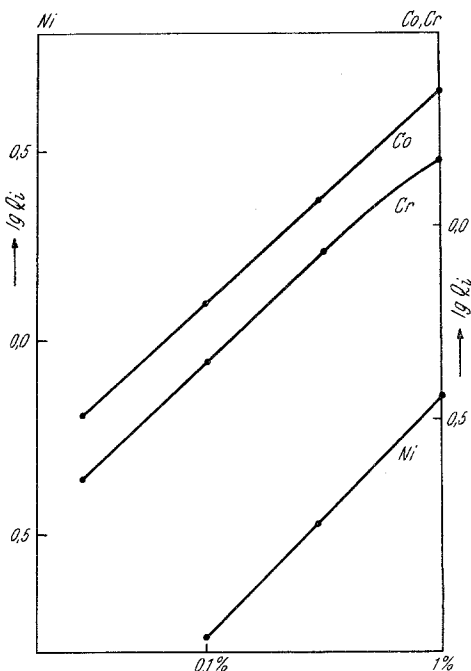


Abb. 5. Co: 3072,34 Cr: 3015,19 Ni: 3031,87

glühen erhaltene Oxyd erwies sich als eine geeignete Matrix, in der Phosphor zufriedenstellende Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit besitzt. Wir arbeiteten mit einem Anreicherungsverhältnis von 1:20, indem wir von 200 mg Probe ausgingen und den Phosphorgehalt in 10 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anreicherten. Es zeigte sich, daß es bei direkter Ausfällung des Aluminiumhydroxyds aus den wolframathaltigen Aufschlußlösungen nicht gelingt, Eisen und Wolfram genügend zu entfernen, daher sollte der Phosphor zuerst durch Mitfällung mit einem Arsenatniederschlag von Eisen und Wolfram weitgehend getrennt und nach Entfernung des primären Trägers an Aluminiumhydroxyd gebunden werden. Hierfür bewährte sich nach verschiedenen Versuchen folgende Methode:

200 mg der Probe wurden in einem Nickeltiegel mit 4 g einer Mischung aus gleichen Teilen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und Natriumkaliumcarbonat eine halbe Stunde lang bei möglichst niedriger Temp. geschmolzen; nach Auskochen des Tiegelinhalts in Wasser und Filtration wurde schwach angesäuert, das  $\text{CO}_2$  verköcht, eine Arsenatlösung zugesetzt, die aus 100 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$ , gelöst in verd.  $\text{NaOH}$ , durch nachfolgende Oxydation mit konz.  $\text{HNO}_3$  hergestellt worden war, sodann mit der notwendigen Menge Magnesiamixtur bei neutraler Reaktion gefällt und die Fällung durch Zusatz von konz.  $\text{NH}_3$  vervollständigt (ein Fünftel des Lösungsvolumens). Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, in möglichst wenig  $\text{HCl}$  1:1 gelöst und in einem Erlenmeyerkolben mit Gaseinleitungsrohr und Auslaß das As durch  $\text{H}_2\text{S}$  in langsamem Strome gefällt. In der nach dem Abfiltrieren des  $\text{As}_2\text{S}_3$  verbleibenden Lösung, die den Phosphor quantitativ enthält, sind gewöhnlich beträchtliche Mengen Fe, deren Entfernung ratsam ist. Nach Beseitigung der Hauptmenge  $\text{HCl}$  durch Einengen und Verdünnen mit Wasser versetzten wir die schwach saure Lösung mit 0,1 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und schüttelten dreimal mit wenig Äther aus. Nach Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einer Aluminiumlösung, deren Gehalt 10 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsprach, fällte man mit  $\text{NH}_3$  bis zu einem pH von 7. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der gewaschene Niederschlag in verd.  $\text{HCl}$  gelöst, nach Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erneut mit  $\text{NH}_3$  gefällt und der Niederschlag im Platintiegel verglüht.

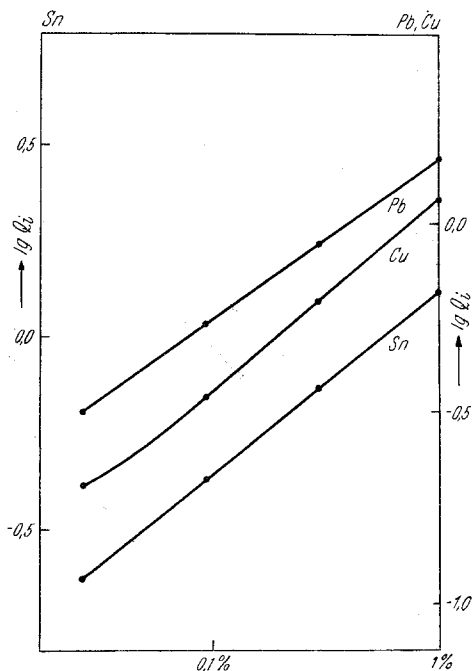


Abb. 6. Pb: 2823,19 Cu: 2618,36 Sn: 2661,25

Wir konnten finden, daß der Phosphor auf diese Weise quantitativ in die Aluminiumoxydmatrix gebracht werden kann, ohne daß Wolfram oder Eisen nennenswert mitgehen; mitgefallenes Magnesium wird durch das Umfällen entfernt. Nach Ausarbeitung dieser Methode erschien eine Arbeit von *Hegedüs* und *Dvorszky*<sup>2</sup>, in der diese den Phosphor aus Wolframatlösungen ebenfalls mit Hilfe von Arsenat anreichern, den Träger aber mit Ameisensäure und  $\text{HBr}$  entfernen (die Phosphorbestimmung erfolgte dann spektrophotometrisch).

#### Allgemeine Durchführung der spektrochemischen Bestimmungen

Die durch Verglühen der Hydroxydniederschläge erhaltenen Oxydproben nahmen wir mit 35 Ohm (etwa 6 A Bogenstromstärke) auf Kohleelektroden

<sup>2</sup> A. J. *Hegedüs* und M. *Dvorszky*, *Mikrochim. Acta* [Wien] 1959, 202.

auf (RW III extra, Bohrung 3 mm Durchmesser und Tiefe). Um Herausschleudern der Probe zu verhindern, befestigten wir die Oxyde auf der Elektrode durch eine Haftlösung, welche tropfenweise aufgetragen und auf einer elektrisch beheizten Aluminiumplatte eingetrocknet wurde. Die Haftlösung (nach *Pfeilsticker*) erhielten wir durch Mischen von 1 g Harnstoff, 1 g Glykokoll und 5 g Glucose in einer Porzellanschale, Erhitzen am Wasserbad bis zu einem Gewichtsverlust von 1 g und Lösen in 10 ml Wasser. Wegen der mäßigen Empfindlichkeit der Phosphorlinie verwendeten wir Perutz Rotplatten, die ebenso entwickelt wurden wie früher. Da die Platteneichkurve besonders im Gebiet geringer Intensitäten sehr genau sein mußte, wurden zu ihrer Festlegung mehrere Eisenlinien des durch ein Siebenstufenfilter aufgenommenen Eisenspektrums zwischen 2550 und 2575 Å photometriert und die Werte zu einer Kurve vereinigt.

#### Auswahl des inneren Standards:

Eine genau gewogene Menge Magnesiumpyrophosphat wurde in HCl gelöst, mit dem entsprechenden Volum dieser Lösung eine  $\text{AlCl}_3$ -Lösung versetzt, wie oben mit  $\text{NH}_3$  gefällt, der Niederschlag abfiltriert und verglüht. Das so hergestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt 0,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Verdampfungsstudien ergaben, daß der Phosphor unter den obigen Bedingungen nach etwa 30 sec völlig verdampft ist, das Aluminium erst nach etwa 180 sec. Wir wählten daher eine Belichtungszeit von 120 sec. Die Probe wurde 7mal aufgenommen und der mittlere Fehler des Intensitätsquotienten P 2553,28 zu Al 2567,98 zu 15,5% bestimmt. Zur Kontrolle reicherten wir den Phosphor aus einer  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung, welche mit 0,03%  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Form von Lösung versetzt worden war, in der beschriebenen Weise an und nahmen das erhaltene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter denselben Bedingungen auf. Zwar zeigte der Phosphor praktisch die gleiche Intensität wie in der direkt hergestellten Oxydprobe, dagegen war die Intensität des Aluminiums stark verändert; das Hauptelement ist daher als Standard nicht geeignet.

Bei Fahrspetrogrammen zeigten Beryllium und Gallium ein dem Phosphor ähnliches Flüchtigkeitsverhalten. Das einzuwägende Oxyd des erstgenannten Metalls erhielten wir durch Verglühen von  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$ ; es wurde durch vorsichtiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 1:1 in Lösung gebracht. Um das als Metall vorliegende Gallium in das Oxyd überzuführen, lösten wir in  $\text{HNO}_3$  1:1, dampften langsam im Platintiegel zur Trockene und verglühten den Rückstand bei  $900^\circ\text{C}$ .

Tabelle 4

	P 2553,28	Al 2567,98	Be 2494,74	Be 2660,70	Ga 2500,71	Ga 2659,86
absolut	35%	21,5%	37,4%	34,5%	19,8%	15,7%
relativ	—	35,0%	25,4%	22,7%	10,0%	21,0%

Schließlich wurde eine  $\text{AlCl}_3$ -Lösung hergestellt, die je ml 10 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0,5% BeO und 0,5%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  enthielt. Mit Hilfe dieser Lösung reicherten wir aus der Natriumwolframatlösung mit 0,03%  $\text{P}_2\text{O}_5$  den Phosphor in üblicher Weise an und nahmen die erhaltenen Oxydproben (insgesamt 9) auf derselben Platte auf. Tab. 4 enthält den mittleren Fehler der angegebenen Linien allein, sowie den Fehler des P, bezogen auf diese Linien.



Aus der Tab. 4 ist die gute Eignung der Linie Ga 2500,71 ersichtlich. Das gegenüber Beryllium bessere Verhalten des Galliums zeigt sich auch gut im Streudiagramm nach *Holdt*<sup>3</sup>; die Punkte nehmen bei Beryllium als Standard eine wesentlich größere Fläche ein als bei Gallium.

Bei Verwendung von Gallium als Bezugselement, das ebenso wie der Phosphor in 30—40 sec verdampft, war eine Belichtungszeit von 120 sec nicht mehr notwendig, auch erschien die Verwendung tieferer Elektroden vorteilhaft, um die selektive Destillation zu erhöhen. Das Ergebnis zeigt Tab. 5, welche die gemittelten Intensitäten von P und Ga, den mittleren Intensitätsquotienten und dessen Reproduzierbarkeit enthält.

Tabelle 5

Elektrode	Zeit sec	P 2553,28	Ga 2500,71	$Q_i$	Fehler	Zahl der Proben
3/3	60	2,4	2,0	1,17	5,6%	7
3/3,5	60	3,5	2,2	1,60	8,7%	10

Wir arbeiteten stets mit den zuletzt genannten Bedingungen.

#### *Durchführung der Bestimmung*

Da sich gezeigt hatte, daß die nach der chemischen Anreicherung erhaltenen P-Intensitäten mit denen von direkt hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standards gut übereinstimmten, wollten wir zunächst die mit solchen Oxydproben erhaltene Konzentrationseichkurve sowohl für die Analyse von Wolframiten, als auch für die von Scheeliten verwenden (Kurve I, Abb. 7); diese Eichlinie zeigte oberhalb von 1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (im Oxyd) eine Krümmung nach oben, die sich aber bei Wiederholung der Platte mit neu hergestellten Standards als reell erwies. Zur Prüfung reicherten wir aus einer Natriumwolframatlösung mit 0,03%  $\text{P}_2\text{O}_5$  den P in üblicher Weise an: Das Mittel aus zehn Bestimmungen lag gut auf Kurve I. Trotzdem zeigte sich, daß beim Aufschluß von synthetischen Wolframitproben gleichen Gehaltes zwar die P-Intensitäten, nicht aber die des Ga mit den oben erhaltenen übereinstimmten, so daß die  $Q_i$  nicht denen von Kurve I entsprachen. Man muß also das Verfahren mit Proben eichen, die vorher aufgeschlossen wurden.

*Herstellung der Eichproben:* Zur Beimischung des P hatten wir bisher stets  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  verwendet; um zu prüfen, ob nicht ortho-Phosphat andere Werte liefert, stellten wir nach der analytischen Vorschrift  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  her, das bei 110° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurde, und bestimmten den Faktor auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  durch Verglühen einer Probe zum Pyrophosphat. Aus den erhaltenen Intensitäten des P ergab sich jedoch die Gleichwertigkeit beider Verbindungen. Durch Verreiben von synth. Wolframit mit der entsprechenden Menge des getrockneten  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  und Verdünnen stellten wir Eichproben mit 0,05, 0,015 und 0,005%  $\text{P}_2\text{O}_5$  her. Je 200 mg davon wurden aufgeschlossen, der Anreicherung unterworfen und die Oxydproben mit Haftlösung fixiert. Um hernach auf restliche Verunreinigungen besser korrigieren zu können, behandelten wir auch die reine Basis in derselben Weise.

*Aufnahmebedingungen:* Elektroden RW III extra, Anoden Bohrung 3 mm Durchmesser, 3,5 mm tief, Gleichstromdauerbogen 220 V, 35 Ohm (Bogen-

<sup>3</sup> G. Holdt, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 286.

stromstärke etwa 6 A), Zwischenabb. 4 mm, Quarzprisma 3500—2400 Å, Spalt 0,01 mm, Belichtung 60 sec, Platte Perutz Rot, Verarbeitung wie üblich.

Die Eichproben und die reine Basis wurden je viermal aufgeschlossen und aufgenommen und aus den Intensitäten von P 2553,28 und Ga 2500,71 eine Konzentrationseichkurve aufgestellt (Kurve II); eine Korrektur auf restliche Verunreinigungen in der Höhe von 0,005%  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Ausgangsmaterial mußte angebracht werden. In gleicher Weise gingen wir bei

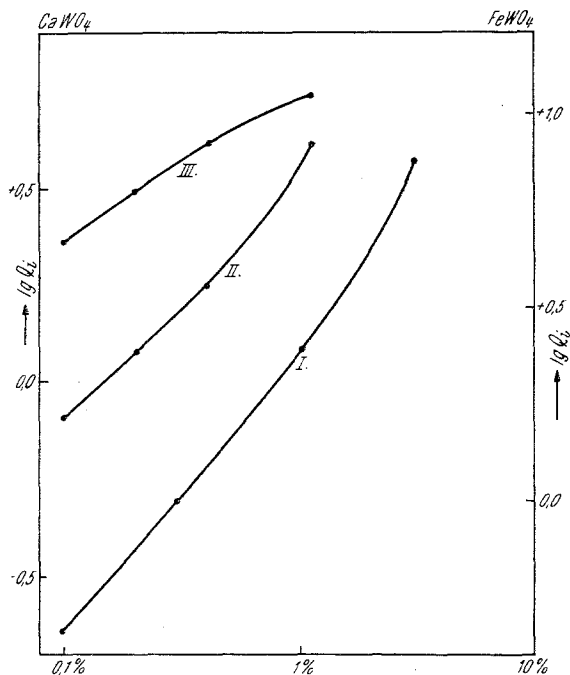


Abb. 7. Kurve I:  $P_2O_5$  in  $Al_2O_3$  synth.  
Kurve II:  $P_2O_5$  in Wolframit  
Kurve III:  $P_2O_5$  in Scheelit

Scheelit vor (Kurve III), die Korrektur war hier ebenso hoch wie bei Wolframit. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 kurz zusammengestellt (die Zahlen sind Mittelwerte aus allen Proben):

Tabelle 6

	I Ga 2500,71	Fehler von $Q_i$	I Al	mg
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (I).....	2,45	6,0%	6,3	10
Wolframit (II) .....	1,35	6,6%	2,9	12,5
Scheelit (III).....	1,13	2,7%	2,2	13,0

Hieraus geht hervor, weshalb die Kurven I und II parallel verschoben sind: da die P-Intensität praktisch gleich blieb, war es die veränderte Intensität des Galliums, welche die Verschiebung bewirkte. Da die

Intensitätsverminderung des Galliums mit einer ebensolchen des Aluminiums verknüpft ist, vermuten wir, daß die durch den Aufschluß eingeschleppten Alkalispuren die Struktur des schließlich gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so veränderten, daß die Flüchtigkeit des Aluminiums und die des mit ihm isomorphen Galliums vermindert wird. Die Kurve für Scheelit (III) zeigt eine geringere Neigung als die für Wolframit; Selbstabsorption tritt früh auf, daher ist der obere Teil der Kurve wenig sicher. Bei Scheelit ist die Reproduzierbarkeit besser als bei Wolframit, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der direkten Spektralanalyse dieser Minerale. Unter den gewählten Anreicherungsverhältnissen sind noch etwa 0,003%  $\text{P}_2\text{O}_5$  erfaßbar.

### Beleganalysen

Da natürliche Mineralien mit chemisch genau bestimmten Phosphor nicht erhältlich waren, wendeten wir zur Prüfung der Methode das Zuzugmischverfahren an. Je einem natürlichen Wolframit und Scheelit wurden mit Hilfe der entsprechenden Menge  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  0,01 und 0,03%  $\text{P}_2\text{O}_5$  zugemischt und die so erhaltenen vier Proben zusammen mit den beiden ursprünglichen Mineralien je zweimal aufgeschlossen, der Anreicherung unterworfen und das erhaltene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der beschriebenen Weise aufgenommen (Tab. 7).

Tabelle 7

Probe %	$\text{P}_2\text{O}_5$ gefunden	Zusatz gefunden	Zusatz berechnet
Wolframit natur.....	0,013	—	—
Wolframit + 0,01% $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	0,024	0,011	0,01
Wolframit + 0,03% $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	0,043	0,030	0,03
Scheelit natur.....	0,008	—	—
Scheelit + 0,01% $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	0,019	0,011	0,01
Scheelit + 0,03% $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	(0,041)	(0,033)	0,03

Die Übereinstimmung ist also befriedigend, doch konnte der richtige Wert für die letzte Zeile nur erhalten werden, wenn man die Eichkurve geradlinig extrapolierte. Der mittlere Fehler der Intensitätsquotienten betrug bei Wolframit 2,6 und bei Scheelit 2,3%. Versuche zeigten, daß die ausgearbeitete Phosphorbestimmung auch für Ferrowolfram anwendbar ist, doch wäre hierfür die Aufstellung einer eigenen Eichkurve angebracht.

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