

# Maden Cevheri ile Sahrelerdeki Kimyevî Elemanların Teşhisinde ve Maden Cinslerinin Tayininde Spektral Analizin Tatbiki

Yazan: Dr. A. Schröder

## MUKADDEME

Kimyevî spektral analiz (tayf tahlili) usulü, geçen asrın ortalarında Robert W. Binişen ve Gustav, Kirchhoff tarafından elde edilen bilgilerle başlamıştır. Bu zevat, esas olarak, herhangi bir buharın kimyevî terkinin tebahhur spektrumundan (tayfindan) belli olduğuna işaret etmişlerdir. Spektrumda Spektral hatların peyda olması, buharda anasır atomlarının mevcut olduğuna işaret eder. Her hangi bir atom cinci için spektrum, açıkça tezahür eden ve muhtelif fakat sabit ihtizaz sayılarını muhtevi Spektral hatları arzeder. Tatbikatta ise, ihtizaz sayıları yerine işaretli dalga uzunluğu vasfı mümeyyiz olarak kullanılabilir. Kimyevî elemanların büyük bir kısmı için, bunların Spektral hatları ve dalga uzunlukları ile kesafet dereceleri müteaddit spektroskopi eserlerinde mün-teşirdir. Her elemanın, mevzubahs dalga uzunluğu dahilinde muayyen bir miktar kesif Spektral hattı ihtiva ettiği tecrübe ile sabittir. Aranılan elemana ait en kesif hatların her hangi bir spektrumda tesbit edilmesi ile elemanın mevcudiyeti tayin edilmiş olur. Herhalde ikinci bir elemana ait hatlarla aynı yerde zuhur etmiyen bir kimyevî elemana ait müteaddit hatlar görülebilir. Bundan dolayı atom cinsi tebahhur etmiş olsa bile elverişli ikaz şeraiti kullanılarak keyfiyetin ispatına imkân mevcuttur.

Müşahede olunan Spektral hatlarının kesafet derecelerinden atom cinslerinin

temerküzü hakkında da bir fikir edinmek kabildir zira şimdiye kadar elde edilen tecrübelerle istinaden aşağıdaki neticelere varılmıştır: 1) Bir Spektral hattının kesafeti diğer hususat meyanında tenvir membaı karşısında ışıldıyan atom sayılarına bağlı olup, bu meyanda parlıyan atomların miktarı, mevzubahs atom cinsindeki umum yekûnla mütenasip olur. 2) Aynı zamanda ziyalandırılan atom cinsleri müteakabil tersi altında kalmazlar.

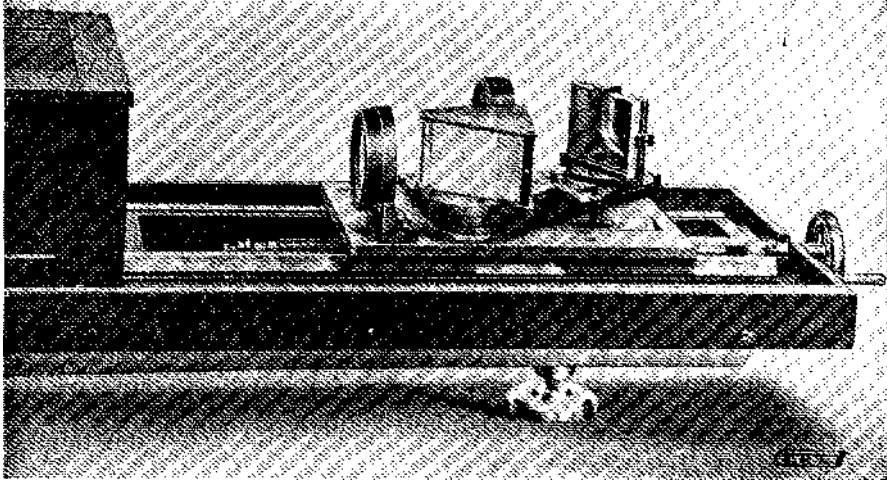
Spektral tahlil sayesinde muhteva miktarının mutlak surette tesbiti yenilmez güçlüklerle karşılaştığı halde, *nisbî kemiyet* tahlili kabildir. Meselâ iki atom cinsinden ibaret bir halitada rüknün biri diğeri lehine azaltılmakta berdevam ise, bu atomun Spektral hatları gittikçe zayıflar, halbuki diğer terkibe ait hatların entansitesi tedricen muayyen azamî kıymete yaklaşır. Büyük miktarda takriben %95 den fazla tezahür eden terkibi teşkil eden atom cinsine esas madde «G» ve cüz'î miktardaki atoma, maddeyi munzamme «Z» adı verilir. Bu suretle munzam maddeye ait Spektral hatların entansite dereceleri, esas madde hatlarının kesafeti ile mukayese edilebilir. Z muhtevaları belli bulunan aynı esas maddede mukayeseye tâbi elemanlar mevcut ise, meçhul Z tenörlerinin nisbî miktarları Spektral hatların enterpolasyon mukayesesi ile tesbit olunur.

Burada, kalite ve miktar tahlili ile yarı kemmî analizin mineraloji laboratuvarımızda her zaman mevzubahs meselelerinin



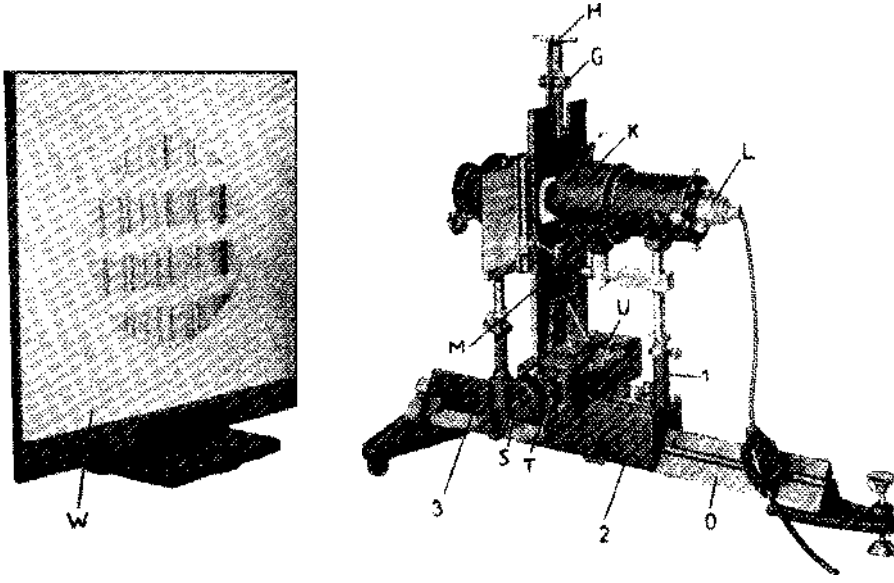
**Şekil 1.**  
Bernhard (Halle) firmasının prizmalı spektroğraf cihazı, 19 defa küçültülmüştür.

**Abb. 1.**  
Prismenspektrograph der Firma Bernhard, Halle, in 19 facher Verkleinerung.



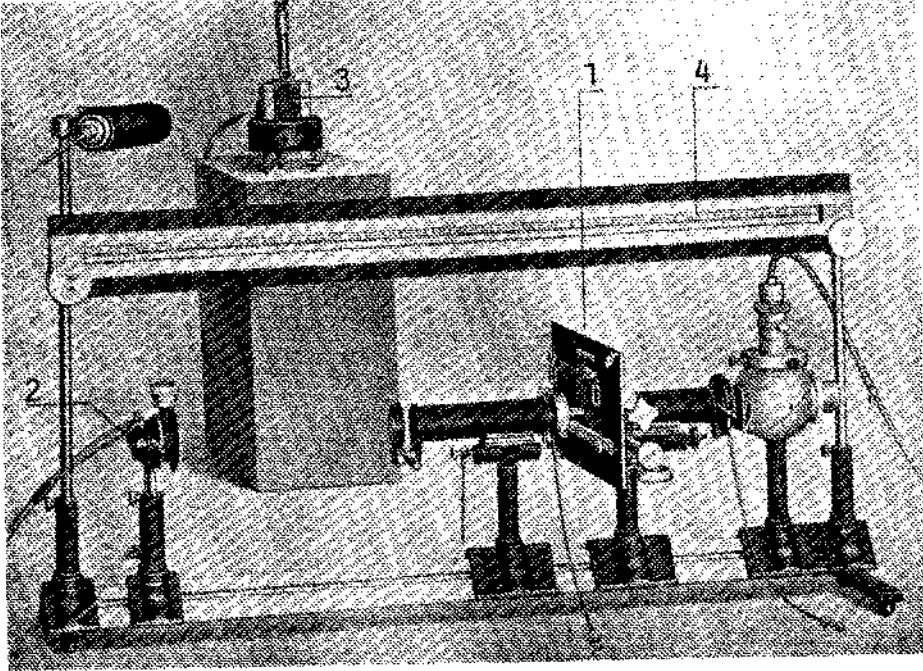
**Şekil 2.**  
Spektrograf cihazının kızaklı mekanizma üzerindeki prizma kısmı,  
7 defa küçültülmüştür.

**Abb. 2**  
Prismenteil des Spektrographen mit dem Schlittenmechanismus,  
in 7 facher Verkleinerung.



**Şekil 4.**  
Fuess firması (Berlin) tarafından imâl olunan Scheibe spektrojektörlü.

**Abb, 4.**  
Scheibe'scher Spektrenprojektor der Firma Fuess, Berlin.



**Şekil 5.**  
Zeiss firması spektral hatları fotometresi.

**Abb. 5.**  
Das Spektrallinienphotometer der Firma Zeiss.

hailinde tatbik olunan usulleri kısaca tasvir etmek isterim. Bu vesile ile kullanılmakta bulunan alâtin ayarı ile mütemmim teçhizat hakkında da bir fikir vermeyi faydalı buluyorum.

### A. SPEKTOGRAF CİHAZI VE AYARLANMASI

Enstitüde bulunan spektograf cihazı (1 ve 2 No. lu resimlere bakınız), Bernhard Halle firmasının (Berlin) Kuvarzdan mamul prizmalı spektrograf âletidir. Bu cihaz gözüken spektrum ve gözükmiyen Ultra viole spektrumlar için kullanılabilir bir vaziyettedir. Âletin Kollimatör kuvarz kromatı ile kamera kuvarz kromatı sarı natriyum ışığı için 1500 mm. lik bir buudü mihraka maliktir. Bütün Ultra viole şua sahası 3 ayarla elde edilir.

Daimî ve serî çalışmayı temin maksadile spektrograf cihazı 3300 A°E ilâ 2350 A°E Spektral sahası aralarında sabit tanzim olunur. \*) Böylece yüksek derecede hassasiyet talep eden kalevi metallere ile diğer mahdut miktardaki elemanların ispatı için lâzımgelen inceliklerden bile sarfinazar olunur. Cihazın ayarı Karbonil demir ile temin edilmiştir. Demir (Fe) hatlarının teşhisi için Dr. G. Scheibe tarafından tanzim olunan demir spektrumu cetvelleri fevkalâde işe yaramıştır. Bu cetvellere istinaden çizilen dispersyon münhanisi (3 No. lu resme bakınız) noktaların cm. kordinat mihverine olan irtisamı ile bir ayar eşelini teşkil eder. Bu eşelden münferit elemanlara ait şua hatları arasındaki mesafe spektrumun kısa dalgalı (sağ) ucunda 3,8 mm. ve uzun dalgalı (sol) ucunda ise 1,4 mm. 10 A°E ye tetabuk ettiği görülür. Mevzubahs taksimat eşelinin yardımile mütemmim vasıtalarla başvur-

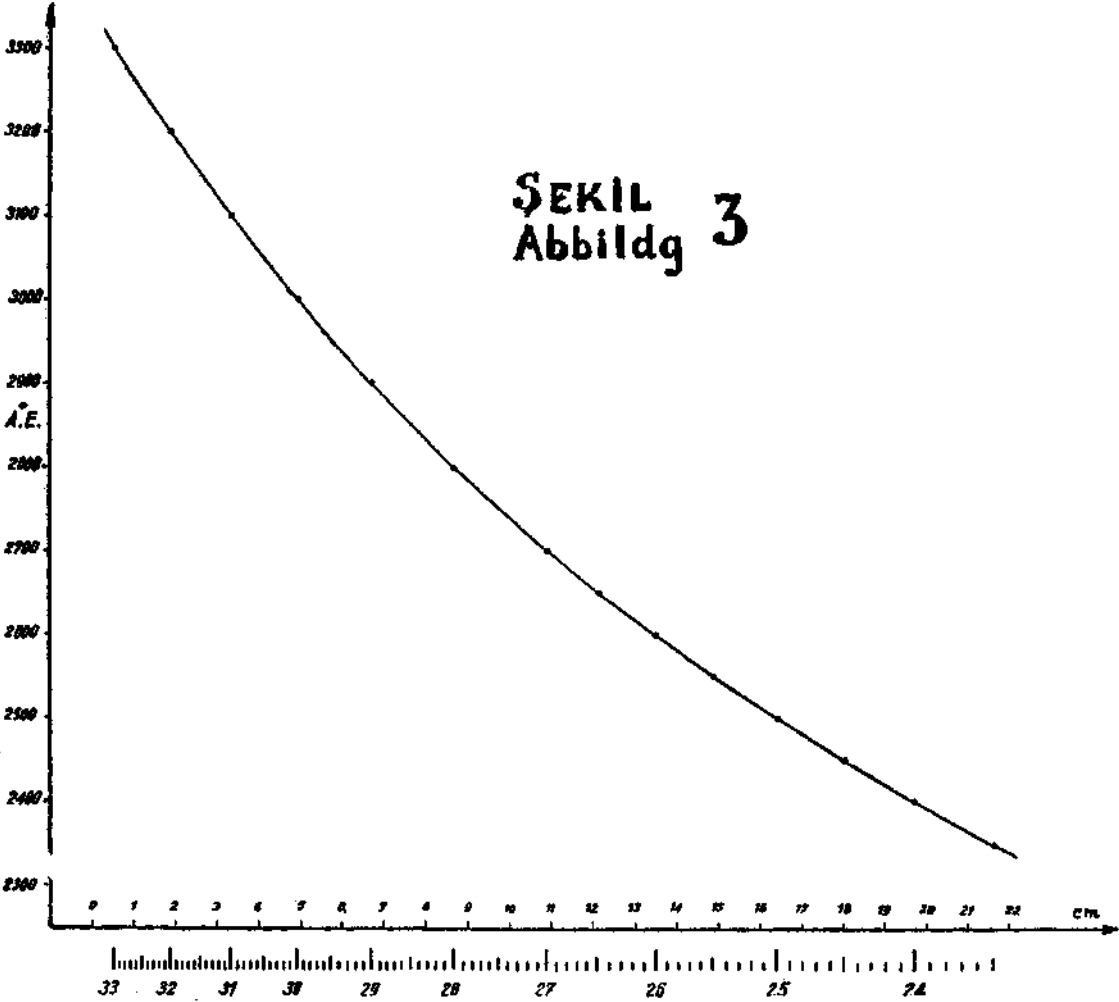
\* A°E Angstrom vahidi mikyasıdır, 1 A°E =  $10^8 \text{ cm}^{-1} / 100.000.000 \text{ cm}^{-1}$  dir.

madan herhangi bir hattın dalga uzunluğu derhal 1 A°E ye kadar tesbit olunabilir. Taksimatlı eşelin spektrum üzerine konulması esnasında sabit nokta olarak iki (B) hattı alınır, bunlar (Ruhstrat, Göttingen firmasının) temizlenmiş Spektral ark kömürleri kullanıldığı takdirde muntazam bir şekilde elektrod olarak tezahür ederler. Hemen hemen bütün vaziyetlerde dalgaların uzunluğunu yakından ölçmeksizin enterpolasyon usulü sayesinde Scheibe'nin mevcut spektro projektörü ile (4 No. lu resme bakınız) iktifa olunabilir. Maamafiş bunun için Spektral sahadaki en ehemmiyetli elemanları ve onların bariz hatlarının tefrikini bilmek lâzımdır. Spektral hatlar bir defa tesbit olunduktan sonra, (I - VIII sayılı Spektral levhalarına ve bunlara ait dalga uzunluğu cetvellerine bakınız) sair meçhul unsurların tayfları bütün ayar spektrleri ile birlikte basit jelatin tabakasının diğer bir jelatin tabakası üzerine konulması ile 6 defa büyüten ve mikrofotografi için kullanılan Leitz Wetzler firmasının pertavsizinden bilistifade mukayese edilir. Arkada, dipte zayıf tezahür eden Fe hatları bile her iki plâkta tam olarak spektrin her kısmında biri diğeri üzerine isabet eder.

### B. MİNERALLERİN TEŞHİSİNDE KALİTATİF SPEKTRAL ANALİZ

Muhtelif minerallerin teşhisi için Spektral analiz mühim bir yardımcı usul olarak kullanılabilir. Mutat kimyevî tahlil metodlarına nazaran icradaki süratle birlikte plâkta mevcut bütün esas unsurların aynı zamanda tecellisine imkân verir. Bundan maada fotoğraf plâkı sabit bir doküman demektir. Herhangi bir mineralin Spektral analiz usulü ile teşhis olunması için, aşağıdaki sıraya dikkat edilmesi şayanı arzudur: Evvel eminde polarizasyon mikroskopu vasitasile mineralin şeffaf veya gayri

### ŞEKİL Abbildg 3

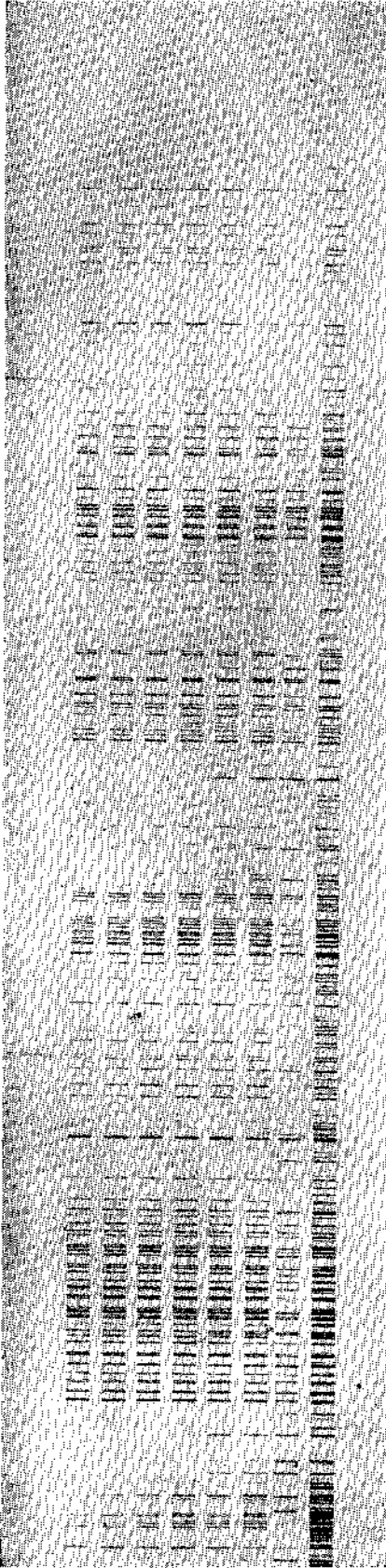


Dr. G. Scheibe tarafından tanzim olunan demir spektr cedveline göre çizilen dispersyon münhanisi.

Dispersionskurve für Eisenspektren, die nach der Tabelle von Dr. Scheibe angefertigt wurde.

şeffaf olduğu tesbit olunur. Gayri şeffaf (opak) bir mineral mevzubahs ise, oksit veya Sülfürlü (kükürtlü) bir terkip olup olmadığı halledilir. Bunun için de diğer bazı maddeler cümlesinden tercihan sodyum asit (asit dö sodyum) ve iyot -iyot kalium mahlülü, iki kıymetli negatif kü-kürt üzerine bir reagent kullanılır. Buna ilâveten yapılan Spektral analiz sayesinde entegrasyona maruz kimyevî eleman tesbit olunur. Müteakiben cevher mikroskopu ile

yapılan muayene ekseri hallerde mineral ve onun talî terkipleri hakkında sahih bir karar vermeyi mümkün kılar. Bahusus bu usulün kayda değer vasıflarından biri de, Spektral analiz sayesinde muhtelif maden cevheri numuneleri arasında (platin, altın gibi) kıymetli metalleri havi olanların sür-atle tefrik olunabilmesidir. Bunun tesbiti için dokimatik usullerde olduğu gibi münferit cevher konsantrelerinin tertibine ihtiyaç yoktur.



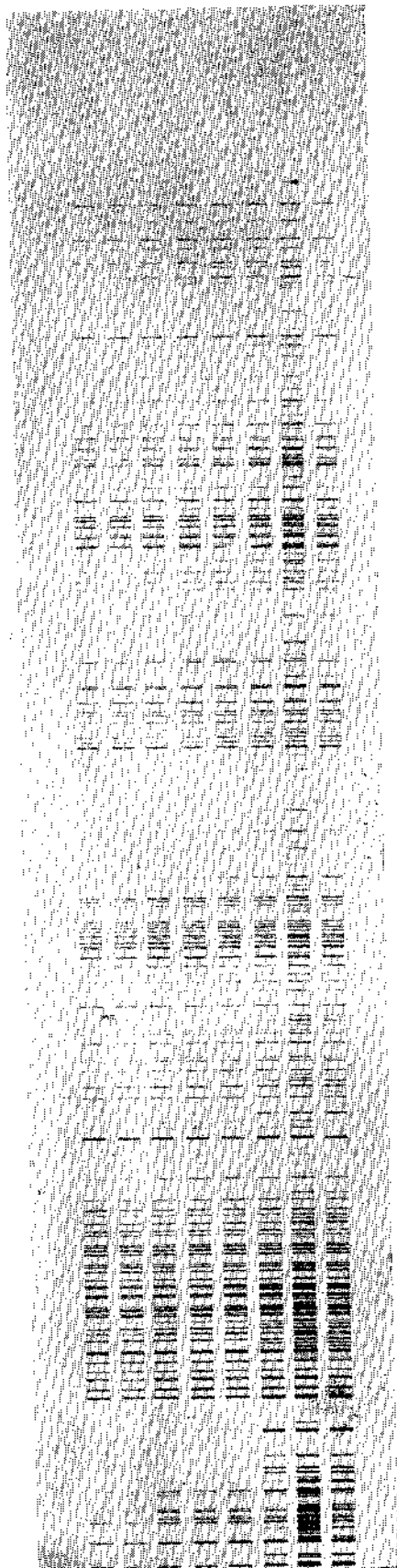
Şekil 6.

P, Ge, Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, Ag, Bi, Sb, As, Te, Mo müttemmim «a» maddelerinin tedricen yükselen kesafetini gösterir spektrler.

Abb. 6.

Spektrn mit zunehmenden Konzentrationen der Zusatzelemente a: P, Ge, Pb, Zn, Cd, Tl, Hg, Ag, Bi, Sb, As, Te, Mo.

1.	Sp. a:	0.0005	%	V	---	Ca	---
2.	Sp. a:	0.001	%	V	0.0001	Ca	0.0002
3.	Sp. a:	0.005	%	V	0.0005	Ca	0.001
4.	Sp. a:	0.01	%	V	0.001	Ca	0.002
5.	Sp. a:	0.05	%	V	0.005	Ca	0.01
6.	Sp. a:	0.1	%	V	0.01	Ca	0.02
7.	Sp. a:	0.5	%	V	0.05	Ca	0.1
8.	Sp. a:	1	%	V	0.1	Ca	0.2



Şekil 7.

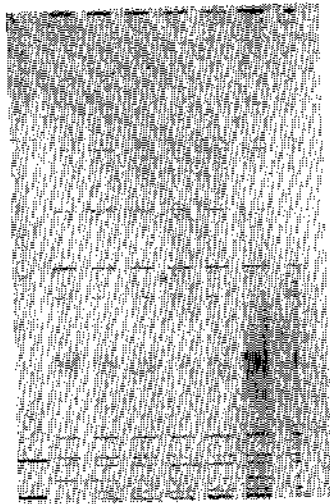
SiO<sub>2</sub> ana elemanı içinde bulunan V, Co, Ni, Mn, Mo, Cu, Sn, mütemmim maddelerinin tedricen yükselen kesafetini gösterir spektrier.

Abb. 7.

Spektrien mit zunehmenden Konzentrationen der Zusatzelemente V, Co, Ni, Mn, Mo, Cu, Sn, in der Grundsubstanz SiO<sub>2</sub>

1. Sp.	0.0005 %	5. Sp.	0.05 %
2. Sp.	0.001 %	6. Sp.	0.1 %
3. Sp.	0.005 %	7. Sp.	0.5 %
4. Sp.	0.01 %	8. Sp.	1 %

Ag Pb



0.0011 % Ag
0.0051 % Ag
0.0104 % Ag
0.050 % Ag
0.099 % Ag
0.992 % Ag

Şekil 8.

Simli kurşun halitalarının ayar spektrileri.

Abb. 8.

Die Eichspektrien der Pb — Ag — Legierung.

*Şeffaf minerallerde* evvel emirde malûm ameliyelerle karbonat veya sülfat olduğu tayin olunur. Yalnız bunu müteakip tezahür eden elemanları gösteren Spektral analiz icra olunur. Optik tayin metodları, polarizasyon mikroskopu kullanarak muayyen ziya inkisarına ait immersyon mahlûl-leri ve Federow masası ile refraktometrik usullerle birlikte başlıca minerallerdeki maden cinslerinin sahih bir şekilde tesbitini mümkün kılmaktadır. Binaenaleyh Spektral analiz, minerallerin teşhisi içinde mutad kemmî tahlil yerine kaim olup, hat-tâ umumiyetle tercih edilmelidir.

C. KEMMÎ VE NİM KEMMÎ TAYF  
TAHLİLİ  
(Kantitatif ve yarı kantitatif Spektral analiz)

Yarı kantitatif Spektral analizin en basiti, muayeneye tâbi tutulan maddenin kömür ark ziyasında tebahhur ettirilerek spektrografisinin çıkarılmasından ibaretir. Mukayese için bu fotoğraf plâkı üzerine diğer spektrler aynı şerait altında çekilir. Son ismi geçen spektrler ise birinci numune de tesbit olunacak elemanlar tedricen azalan ve onda birinin nısfını, yani (%0,10 - 0,05; %0,05 - 0,1 şekilde) gösteren potanslarla ifade olunur. Bu fotoğrafların mukayesesi neticesinde kimyevî unsurların kemiyetini tesbit etmek imkânı hasıl olur. Elde edilen neticeler daha sonradan yapılması icap eden kantitatif kimyevî analiz için istikamet verici bir mahiyettedir. Kemiyet derecelerinin kaydı takriben aşağıdaki şekilde cereyan eder:

Tablo No. 1

E L E M A N L A R	Sübstansın tekevünündeki hisse X
Maddeyi asliye	% 5      veznen < X      veznen
Mühim maddeyi mütemmimime	% 1      » < x < % 5 »
Fazla pislik	% 0,1      » < X < % 1      »
Cüz'î »	% 0,01      » < x < % 0,1 »
Ehemmiyetsiz talî maddeler	% 0,001      » < X < % 0,01 »
Emare veya izler	o/o 0,0001      » < x < % 0,001 »
Fevkalâde cüz'î emareler	x < % 0,001 veznen

Elemanların tenorunu takdir için çıkarılan ve konsantre derecesinin tedricî tezayüdünü gösteren spektro - fotoğraflar takriben 6 ve 7 No. lu resimlerde tebarüz ettirilen şekli alacaklardır.

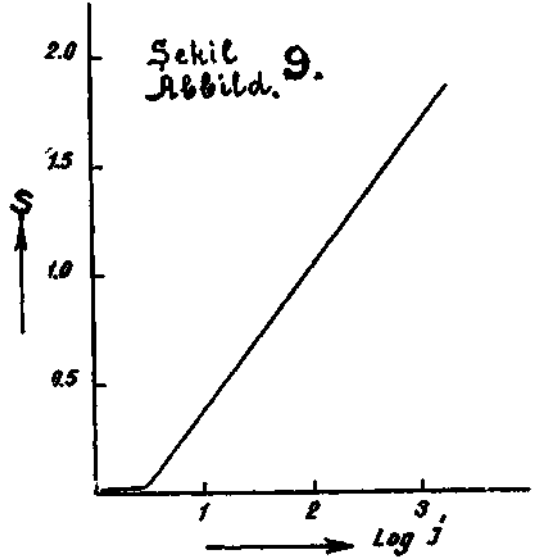
*Kemmî* kimyevî Spektral analiz ile muayeneye tâbi maddeden, tenvir devamını değiştirerek, muhtelif spektro - fotoğraflar çıkarılır ve bunlar aynı plâk üzerine konularak, ayar spektrleriyle mukayese edilir.

Ark ziyasının aynı derecede sabit bırakılması ve elektrodların gölgelendirilmesi sayesinde, esas maddeye ait istinat hatlarının veya çizgilerinin bütün spektrlerde aşağı yukarı müsavi siyahlıkta, yani kıymet derecelerinin 0,7 ile 1,8 arasında kalması temin olunabilir. Bu vaziyet elde edildikten sonra mütemmim maddeye ait hattın karalılık derecesi Zeiss firmasının Spektral çizgi fotometresini (5 No. lu resme bakınız)

kullanmak suretile nisbî hatların siyahlığı ile karşılaştırılır. Teşhisin tam ve sahih olması için mütemmim madde çizgilerinin yüksek derecede hassasiyete malik olmaları zarurîdir. Meselâ mevzubahs vaziyet simli kurşundaki gümüş muhtevasının tesbiti meselesinde mer'îdir. Bu halde 3280,7 A°E dalga uzunluğuna malik gümüş hattının entansite derecesi, dalga uzunluğu 3240,2 A°E olan kurşun hattı ile mukayese edilir. Maamafih Spektral plâkın her nevi setrden ari ve açık olarak ihzarı fotometrik ölçme ameliyesi için iptidaî bir şart olarak telâkki edilir. Bunun için plâklar metol -idrokinon (reçete DIN 4512) ile yıkanır, zira bu kimyevî madde siyah çizgileri sertleştirir. Bütün fotoğraf işleri tercihan grafik plâklar üzerinde yapılmalıdır, çünkü bunlar diğer plâklara nazaran uzun müştekini hat kısımlarındaki siyah münhanilerin sarih çıkmasına müsaittir. Malûm olduğu veçhile fotometrik tayin için Spektral hatların bütün uzunluğu boyunca aynı siyahlıkta tezahür etmesi zarurîdir. Bu şartın elde edilmesi için Carl Zeiss firması aralık tersim usulünü teklif etmektedir. Böyle resimler mevcut spektrograflara uygun bir şekilde tarafımdan çıkarılmıştır. Bunun için buudü mihrak 22sm., 45 ve 55 sm. olan muzaaf muhaddep kuartz objektifleri kullanılır.

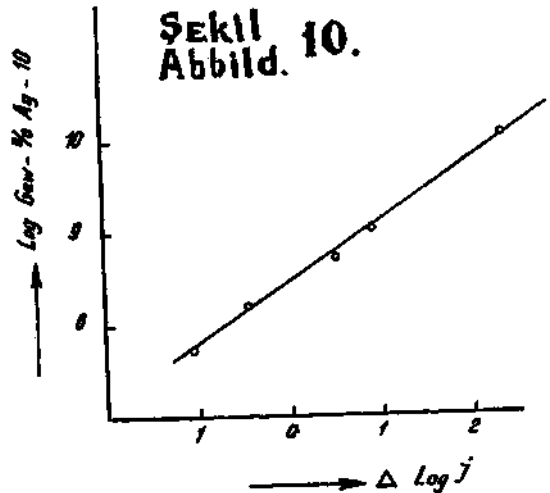
Simli kurşun Ag ve Pb halitalarında gümüş tenörü cüz'î olduğu takdirde ayar münhanilerinin elde edilmesi için halitaların spektro - fotoğrafları gümüş muhtevası malûm olan spektrlerle aynı plâk üzerine çekilir (cüz'î miktarda gümüş ihtiva eden halitalar Hilmi içbay tarafından ihzar olunmuştur). Bu plâkın altına Zeiss firmasının üç safhalı filtresi ile çıkarılan fotoğraf yerleştirilir (8 No. lu resme bakınız). Son ismi geçen tayftan mevzubahs plâkın muayyen bir kısmı için muteber olan ka-

rama münhaniteri çıkarılır (9 No. lu resme bakınız).



Gümüş ve kurşun halitaları tayfalarının yukarıda gösterilen ayar spektrumları ile bu plâkın kararma münhanisi.

Schwaerzungskurve für die Platte mit den oben wiedergegebenen Eichspektren der Ag — Pb — Legierungen.



Simli kurşun halitalarında gümüş tenörünü gösterir ayar münhanisi.

Eichkurve für die Silbergehalte in Ag—Pb—Legierungen.

2 numaralı tabloda gösterilen karar ma kıymetleri yukarıda ismi geçen karar ma münhanisinden istifade edilerek 10 No. lu resimde tasnif olunan ayar münhanisinin tertibine imkân vermiştir. Bu münhaninin ordinatları Ag konsantre logaritmelerinde

(log. K) ve absisleri ise herhangi bir muayyen kesafetli konsantrenin tesire maruz kaldığı ziya miktarının logaritması log I ile mukayesesı neticesinde elde edilen kararmanın logaritmesinden ibarettir.

Tablo No. 2

Gümüş hattının kararması	Kurşun hattı kararması	Gümüş hattı I <sub>1</sub> log.	Kurşun hattı I <sub>2</sub> log.	A log. l	log K - 10
2.158	1.681	3.34	0.98	+ 2.36	10.00
1.418	0.787	3.58	2.90	+ 0.92	9.00
1.614	1.255	2.54	1.62	+ 0.52	8.70
1.028	1.346	2.82	2.30	- 0.45	8.02
0.400	1.137	1.98	2.43	- 1.05	7.71
0.266	1.098	1.09	2.14	- 1.18	7.41

Böyle bir ayar münhanisinden bilistifade enterpolasyon usulü ile meçhul Ag-Pb halitalarındaki gümüş tenorunu tesbit etmek kabildir.

Bu misal üzerinde kemmî teşhisin nasıl yapıldığı tasvir edilmiştir. Maamafih kemmî teşhislere ait çalışma talimatı vaziyete göre değişir. Umumî olarak kantitatif analizler %1 den aşağı, yani cüz'î mütemmim maddeler için bile yapılabilir.

Makalemizde Spektral analiz (tayf tahlili) usulünün mineralojik ve metal teşhislerindeki tatbik sureti umumî bir tarzda tasvir olunmuştur. Bu usul, laboratuvar uhdesine yükseltelen vazifelerin ifasında gerek kemmî, gerekse nim kemmî tahlil ve müşahedelerde fevkalâde elverişli olduğunu ispat etmiştir.

### Bazı kimyevî elemanların dalga uzunlukları ve spektrumdaki kesafet dereceleri

#### Wellenlaengen und Spektrum-Intensitaeten für einige chemische Elemente

Kimyevî eleman	Sıra No.su	Dalga uzunluğu	Spektrumdaki kesafet derecesi	Kimyevî eleman	Sıra No.su	Dalga uzunluğu	Spektrumdaki kesafet derecesi
Element	Lfd. NT;	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogenspektrum	Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogenspektrum
Al	1	3092.9	6	Al	24	2575.4	3
	2	3092.7	10		25	2575.1	10
	3	3082.2	10		26	2568.0	10
	17	2660.3	10		29	2373.4	2
	18	2652.5	10		30	2373.1	8

Kimyevi eleman	Sıra No. su	Dalga uzunluđu	Spektrumdaki kesâfet derecesi	Kimyevi eleman	Sıra No. su	Dalga uzunluđu	Spektrumdaki kesâfet derecesi				
Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum	Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum				
Al	31	2372.1	3	Bi	15	2730.5	5				
	33	2367.1	8		16	2696.8	6				
Ag	4	3280.7	10		23	2400.9	8				
				As	3	3119.6	4	B	1	2497.7	10
14	2898.7	4	2								
16	2860.5	4	Cd	3	3261.1	10					
19	2780.2	8		4	3252.5	8					
20	3745.0	6		5	3250.3						
24	2456.5	4		10	3133.2	2					
27	2381.2	4		17	3065.0						
28	2370.8	4		18	3059.3						
29	2369.7	4		21	2980.6	8					
30	2349.8	10		24	2880.8	8					
Au	8	3122.8		6	26	2862.2	4				
					12	3029.1	6	27	2836.9	8	
			36		2748.3	4	30	2763.9	6		
			41		2676.0	10	Ca	3	3225.8	4	
			52		2428.0	10		4	3215.1	3	
			55		2387.8	5		6	3181.3	4	
Ba	3	3262.4	3	7	3179.3	6					
				4	3222.5	2		8	3158.9	8	
				6	3071.6	8		9	3150.7	4	
Be	3	3131.1	10	10	3009.2	2					
				4	3130.4	10	11	3006.9	4		
				5	2650.9	9	12	3000.9	4		
				6	2650.3	9	13	2999.7	4		
				7	2350.8	6	14	2997.3	3		
Bi	1	3067.7	9	15	2995.0	3					
				3	3024.6	8	C	4	2837.6	4	
				4	2993.3	9		5	2836.7	5	
				5	2989.0	9		11	2478.6	10	
				6	2938.3	10		Co	111	2432.2	3
				7	2898.0	10			112	2424.9	3
				8	2863.8	3	121		2388.9	2	
				10	2809.6	8	122		2386.3	2	
13	2798.7	3	123	2383.4	3						
14	2780.5	7	124	2378.6	3						
				125	2363.8	2					
				126	2353						

Kimyevî eleman	Sıra No-su	Dalga uzunluđu	Spektrumda ki kesafet derecesi	Kimyevî eleman	Sıra No-su	Dalga uzunluđu	Spektrumdaki kesafet derecesi	
Element	Lfd Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum	Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum	
Cu	9	3274.0	10	Mo	11	3194.0	10	
	12	3247.5	10		14	3170.3	10	
	19	3194.1	8		17	3132.6	10	
	29	3063.4	7		26	3023.3		
	30	3036.1	8					
	31	3021.6	4		Na	1	3302.9	8
	32	3010.8	7			2	3302.3	9
	33	2997.4	6		Ni	15	3134.1	10
	35	2861.2	2			18	3101.9	9
	38	2824.4	10			19	3101.6	9
	40	2766.4	10			23	3057.6	10
	47	2618.4	10			24	3054.3	8
	52	2492.2	5			25	3050.8	10
	59	2392.6	7			27	3037.9	9
			29	3012.0		9		
Hg	1	3131.8	8	30	3003.6	9		
	2	3131.6	8	31	3002.5	10		
	3	3125.6	10	P	9	2555.7	8	
	4	3023.5	4		10	2554.0	9	
	5	3021.5	5		11	2536.4	10	
	6	2967.3	10		12	2534.8	8	
10	2536.5	10	Pt	26	3064.7	6		
K	4	3217.6		4	29	3042.6	4	
	5	3217.6		6	34	2998.0	7	
Li	1	3232.7		8	41	2929.8	8	
	2	2741.3		10	56	2830.3	8	
	3	2562.5		5	60	2794.2	5	
Mg	5	3096.9	10	64	2771.7	4		
	7	3091.8	8	72	2733.9	8		
	15	2848.4	5	74	2719.0	5		
	17	2802.7	10	76	2705.9	5		
	18	2798.0	5	77	2702.4	6		
	21	2783.0	6	81	2659.4	10		
	25	2776.7	6	83	2650.9	4		
Mn	53	2801.8	6	84	2646.9	6		
	54	2798.3	6	87	2628.0	7		
	55	2794.8	6	Pb	7	2873.3	6	
	71	2605.7	8		9	2833.1	6	
	74	2593.7	4		10	2823.2	4	
	78	2576.1	5		11	2802.0	5	
			12		2697.5	4		

Kimyevî eleman	Sıra No-su	Dalga uzunluđu	Spektrumdaki kesafet derecesi	Kimyevî eleman	Sıra No-su	Dalga uzunluđu	Spektrumdaki kesafet derecesi
Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum	Element	Lfd. Nr.	Wellenlaenge	Intensitaet im Bogen-spektrum
Pb	13	2663.2	3	Sb	29	2528.5	3
	15	2628.3	2		35	2445.5	6
	16	2614.2	6	Sr	5	2931.9	3
	18	2577.3	6		6	2569.5	3
	19	2476.4	4		7	2428.1	3
	20	2446.2	4		8	2354.3	1
	21	2443.9	4		Tl	1	3229.8
	25	2393.8	5	3		2921.5	6
Si	3	3149.6		4		2918.3	10
	7	2881.6	10	6		2826.2	8
	11	2528.5	10	7		2767.9	10
	12	2524.1	10	9		2710.7	4
	13	2519.2	8	10		2709.3	8
	14	2516.1	10	13		2609.0	6
	15	2514.3	8	15	2580.2	4	
	16	2506.9	10	Zn	3	3282.3	8
	17	2443.4	3		4	3075.9	8
	18	2438.8	3		5	3072.1	10
	19	2435.2	5		6	3035.8	10
Sn	5	3175.0	10		7	3018.4	6
	7	3034.1	9		11	2800.8	7
	9	3009.1	9		12	2800.0	8
	11	2863.3	8		14	2771.0	6
	13	2840.0	8	15	2771.0	8	
Sb	5	3029.8	8	16	2770.9	8	
	8	2877.9	10	17	2756.4	6	
	12	2769.9	9	18	2712.5	6	
	13	2727.2	6	19	2684.2	6	
	14	2718.9	4	20	2670.6	4	
	15	2692.3	4	21	2608.6	8	
	16	2682.8	3	22	2582.5	8	
	17	2670.7	4	28	2515.9	6	
	19	2652.6	3	33	2463.5	3	
	22	2612.3	3	35	2439.9	3	
	23	2598.1	6				
	25	2574.1	3				

# Die Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf die Spurensuche von chemischen Elementen in den Erzen und Gesteinen und als Zusatzmethode bei dem Erkennen von Mineralien.

von Dr. ALFRED SCHRÖDER

## EINLEITUNG

Die chemische Spektralanalyse nahm ihren Ausgang von den Erkenntnissen, die schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Robert W. Bunsen und Gustav Kirchhoff mitteilten. Als Grundtatsache gaben sie an, dass man die chemische Zusammensetzung eines Dampfes an seinem Emissionsspektrum erkennen kann. Treten in dem Spektrum Spektrallinien auf, so sind in dem Dampf Atome von Elementen vorhanden. Für irgend eine herausgegriffene Atomart zeigt das Spektrum wohldefinierte Spektrallinien mit verschiedenen aber konstanten Schwingungszahlen. An Stelle der Schwingungszahlen lässt sich in der Praxis die Wellenlänge als Kennzeichen verwenden. Für die grösste Zahl der chemischen Elemente sind ihre Spektrallinien mit Angabe der Wellenlängen und ihrer Intensitäten in umfangreichen Handbüchern der Spektroskopie zusammengefasst. Jedes Element besitzt erfahrungsgemäss eine bestimmte Anzahl von intensiven Spektrallinien in einem Wellenlängenbereich. Sind einige der intensivsten Linien des Elementes in einem Spektrum nachgewiesen, so ist damit die Anwesenheit des Elementes sichergestellt. In jedem Fall lassen sich mehrere Linien eines Elementes auffinden, die nicht mit den Linien eines zweiten Elementes koinzidieren. Deshalb ist der qualitative Nachweis durchführbar, wenn durch An-

Wendung geeigneter Anregungsbedingungen die Atomart auch verdampft ist.

Aus der Intensität der beobachteten Spektrallinien kann man ausserdem Rückschlüsse auf die Konzentration der Atomart ziehen, denn nach den bisherigen Erfahrungen kann man annehmen, dass 1.) die Intensität einer Spektrallinie unter anderem von der Anzahl der leuchtenden Atome in der Lichtquelle abhängt, wobei die Zahl der leuchtenden Atome der Gesamtzahl dieser Atomart proportional ist, dass 2.) gegenseitige Beeinflussungen der gleichzeitig zum Leuchten gebrachten Atomarten nicht auftreten.

Will man *absolut - quantitative* Gehaltsbestimmungen mit der Spektralanalyse durchführen, so steht man unüberwindlichen Schwierigkeiten gegenüber, während eine *relativ - quantitative* Analyse möglich ist. Wird z.B. in einer Mischung von 2 Atomarten der eine Bestandteil zu Gunsten des ändern immer mehr vermindert, so werden seine Spektrallinien schwächer und schwächer werden, während die Intensität der Linien des anderen sich langsam bestimmten Grenzwerten nähert. Die in grosser Menge, etwa mit mehr als 95%, auftretende Atomart nennt man die Grundsubstanz G, während die in geringer Menge auftretende Atomart die Zusatzsubstanz Z heisst. Die Intensität einer Spektrallinie der Zusatzsubstanz lässt sich dann vergleichen mit der Intensität einer

Spektrallinie der Grundsubstanz. Sind ausserdem Vergleichssubstanzen vorhanden mit bekannten Z - Gehalten in der gleichen Grundsubstanz, so lassen sich die unbekanntes Z - Gehalte durch Vergleichen der Intensitäten der Spektrallinien interpolatorisch und in dieser Weise relativ - quantitativ bestimmen.

Die qualitative Spektralanalyse zusammen mit der halbquantitativen und quantitativen Analyse soll im folgenden in ihrer Anwendung bei der Lösung der im hiesigen mineralogischen Laboratorium immer wiederkehrenden Aufgaben skizziert werden. Dabei sollen die Eichungen der Apparate und ihre Zusatzeinrichtungen besprochen werden.

#### A. DER SPEKTROGRAPH UND SEINE EICHUNG.

Der im Institut vorhandene Spektrograph (siehe die Abbildungen 1 und 2) ist ein Quarz - Prismenspektrograph der Firma Bernhard Halle, Berlin, welcher sowohl für das sichtbare als auch für das ultraviolette Spektrum verwendet werden kann. Das Kollimatorquarzchromat und das Kameraquarzchromat haben je eine Brennweite für gelbes Natriumlicht von 1500 mm. Der ganze ultraviolette Bereich wird durch 3 Einstellungen erfasst.

Um stets ein schnelles Arbeiten zu ermöglichen, bleibt der Spektrograph für den Spektralbereich von 3300 Å.S. bis 2350 Å.E. fest eingestellt. Es wird damit auf hochempfindliche Nachweise für die Alkalimetalle und wenige andere Elemente bewusst verzichtet. Seine Eichung ist unter Verwendung von Carbonyleisen durchgeführt worden. Für die Identifizierung der Fe - Linien haben die Tabellen des Eisenspektrums von Dr. G. Scheibe vortreffliche Dienste geleistet. Es hat sich auf

diese Weise eine Dispersionskurve (Abbildung 3) zeichnen lassen, die auf die cm - Koordinatenachse projiziert eine Eichskala ergibt. Aus ihr kann man ersehen; dass am kurzwelligen Ende des Spektrums 3,8 mm, "am langwelligen Ende 1,4 mm 10 Å.E. entsprechen. Mit Hilfe der Skala lässt sich also stets die Wellenlänge einer Linie ohne besondere Hilfsmittel sofort auf 1 Å.E. ablesen. Als Fixpunkte für das Auflegen der Skala dienen dabei die beiden B - Linien, die bei Anwendung gereinigter Spektralkohlen (Firma Ruhstrat, Göttingen) als Elektroden stets auftreten. Fast in allen Fällen kann man ohne eine genaue Messung der Wellenlängen, wie sie mit Hilfe des vorhandenen Scheibe sehen Spektrenprojektors (Abbildung 4) nach dem Interpolationsverfahren möglich ist, auskommen. Dafür ist es jedoch nötig, dass man die wichtigsten Elemente mit ihren stärksten Linien in dem vorgegebenen Spektralbereich kennt. Sind die Spektren erst einmal bekannt (siehe die Spektrentafeln I bis VIII mit den zugehörigen Wellenlängentabellen)\*), so lässt sich das Spektrum einer unbekanntes Substanz mit allen Eichspektren durch einfaches Gelatineschicht auf Gelatineschicht Legen mit Hilfe der 6 fach vergrößernden Lupe für Mikrophotographie der Firma Leitz Wetzlar vergleichen. Die im Untergrund schwach auftretenden Fe - Linien erlauben in allen Teilen des Spektrums ein genaues zur Deckung Bringen der beiden Platten.

#### B. QUALITATIVE SPEKTRALANALYSE ALS HILFSMITTEL BEIM MINERALBESTIMMEN.

Beim Erkennen der Mineralien kann die Spektralanalyse als eine sehr wichtige Zusatzmethode benutzt werden. Sie zeigt gegenüber den üblichen chemischen Verfahren ausser der Schnelligkeit in der Aus-

\*) Siehe S. S. 617-620.

führung den Vorteil, dass gleich alle anwesenden Elemente auf der Platte erscheinen. Ausserdem stellt die photographische Platte ein Dauerprotokoll dar. Etwa folgende Reihenfolge würde man unter Mit-anwendung der Spektralanalyse bei einer Mineralbestimmung inne halten: Unter dem Polarisationsmikroskop entscheidet man zunächst ob ein opakes, oder ein durchsichtiges Mineral vorliegt. Im Falle eines *opaken* Minerals würde man dann feststellen, ob es ein Oxyd oder eine Schwefelverbindung ist. Hierzu verwendet man unter anderm mit Vorteil eine Natriumazid, Iod-Iod-Kalium Lösung, ein Reagens auf zweiwertig negativen Schwefel. Die anschliessend ausgeführte Spektralanalyse würde dann die integrierenden chemischen Elemente aufzeigen. Eine weitere erzmikroskopische Prüfung lässt in den meisten Fällen eine sichere Entscheidung über das Erzmineral und seine Begleiter zu. Besonders hervorgehoben sei, dass man mit Hilfe der Spektralanalyse auf schnelle Weise feststellen kann, in welchen Erzmineralien einer Erzprobe die Edelmetalle angereichert worden sind. Für diesen Nachweis braucht man nicht erst Konzentrate der einzelnen Erzmineralien herzustellen, wie es für eine Entscheidung durch dokymastische Methoden unerlässlich ist. Bei den *durchsichtigen* Mineralien würde man zunächst in der bekannten Weise prüfen, ob ein Karbonat oder ein Sulfat vorliegt. Erst dann würde man eine Spektral-

analyse ausführen, die die auftretenden Elemente angibt. Optische Bestimmungsmethoden mit Hilfe des Polarisationsmikroskops unter Anwendung von Immersionsflüssigkeiten bekannter Lichtbrechung verbunden mit einer Bestimmung mit dem Fedorowschen Drehtisch und mit refraktometrischen Bestimmungen lassen die im Mineralreich bekannten Mineralien dann auch sicher erkennen. Die Spektralanalyse ersetzt also bei der Mineraldiagnostik die übliche qualitative chemische Analyse und sie ist ihr sogar im allgemeinen vorzuziehen.

### C. QUANTITATIVE UND HALBQUANTITATIVE SPEKTRALANALYSE.

Bei der *halbquantitativen Spektralanalyse* geht man am einfachsten in der Weise vor, dass man die zu untersuchende Substanz im Kohlebogenlicht verdampft. Zum Vergleich lassen sich dann auf dieselbe photographische Platte andere Spektren unter denselben Bedingungen aufnehmen, bei denen die Gehalte an den in der 1. Probe nachzuweisenden Elementen nach abnehmenden halben Zehnerpotenzen bekannt sind. Durch Vergleich der Aufnahmen kann man dann die Gehalte an den Elementen der Grössenordnung nach angeben. Diese Ergebnisse geben eine zuverlässige Orientierung für eine später auszuführende quantitative chemische Analyse. Die Angabe der Grössenordnung würde etwa in folgender Form erfolgen:

**Tabelle I**

E L E M E N T E	Anteil x am Aufbau der Substanz
Hauptbestandteil	5 Gew.— % < x
wichtiger Nebenbestandteil	1 Gew.— % < X < 5 Gew. %
starke Verunreinigung	0.1 Gew.— % < X < 1 Gew.— %
schwache Verunreinigung	0.01 Gew.— % < x < 0.1 Gew.— %
unwesentlicher Bestandteil	0.001 Gew.— % < x < 0.01 Gew.— %
Spuren	0.0001 Gew.— % < x < 0.001 Gew.— %
extrem geringe Spuren	x < 0.0001 Gew.— %

Die für die Schätzungen der Gehalte an Elementen aufgenommenen Spektren mit zunehmenden Konzentrationen würde das durch die Abbildungen 6 und 7 wiedergegebene Aussehen haben.

Für die Zwecke der *quantitativen* chemischen Spektralanalyse werden von der zu untersuchenden Substanz unter verschiedenen Belichtungszeiten Spektren aufgenommen, die verglichen werden mit den auf dieselbe Photoplatte gesetzten Eichspektren. Unter genauer Innehaltung der Bogenflammengrösse und unter Ausblendung der Elektroden lässt es sich erreichen, dass die Schwärzung der Bezugslinie der Grundsubstanz in allen Spektren nahezu gleich ist und in ihrem Wert zwischen 0.7 und 1.8 liegt. Hat man dies erreicht, so lässt sich im Spektrum die Schwärzung einer Linie der Zusatzsubstanz mit der Schwärzung der Bezugslinie unter Benutzung des vorhandenen Zeiss sehen Spektrallinienphotometers (siehe Abb. 5) vergleichen. Um eine möglichst grosse Genauigkeit in der Bestimmung zu erlangen, muss man von der Linie der Zusatzsubstanz verlangen, dass sie eine hohe Relativempfindlichkeit besitzt. Ein solcher Fall liegt z.B. vor bei der Silbergehaltsbestimmung im Blei. Man vergleicht in diesem Falle die Intensität der Silberlinie von der Wellenlänge 3280.7 Å mit der Intensität der Pb - Linie der Wellenlänge 3240.2 Å. Vorbedingung für photometrische Messungen ist, dass die Spektralplatte schleierfrei entwickelt wird. Man erreicht es mühelos, wenn man die Platten mit dem Metol - Hydrochinonentwickler Rezept DIN 4512 entwickelt, der eine starke Steilheit der Schwärzungskurve verursacht. Alle Auf-

nahmen werden hier mit graphischen Platten gemacht, da sie gegenüber anderen den Vorzug besitzen, einen langen geradlinigen Teil der Schwärzungskurve aufzuweisen. Für photometrische Messungen ist es unerlässlich, dass die Spektrallinien in ihrer ganzen Länge die gleiche Schwärzung besitzen. Dies erreicht man, wie es die Firma Carl Zeiss angegeben hat, durch eine Zwischenabbildung. Eine für den vorhandenen Spektrographen geeignete Zwischenabbildung habe ich anfertigen lassen. Es werden dazu die bikonvexen Quarzlinzen mit den Brennweiten 22 cm, 45 cm und 55 cm verwendet.

Im einzelnen erfolgt die Aufstellung der Eichkurve für die Ag - Pb - Legierung bei geringen Silbergehalten in der Form, dass man die Spektren mit den bekannten Silbergehalten, (die Legierungen wurden freundlicherweise von Herrn Hilmi İğbay hergestellt) auf eine Platte bringt. Darunter wird eine Aufnahme gesetzt, die mit dem Zeiss-schen Dreistufenfilter aufgenommen worden ist. (siehe Abb. 8). Aus diesem letzten Spektrum kann man die Schwärzungskurve (Abb. 9), die für einen bestimmten Bereich dieser Platte Gültigkeit hat, ableiten. Die in der Tabelle 2 verzeichneten Schwärzungswerte erlauben unter Mitbenutzung der Schwärzungskurve die Aufstellung einer Eichkurve (Abb. 10), deren Ordinate der  $\log$  der Ag - Konzentration ( $\log K$ ) ist und deren Abszisse die jeweils für eine bekannte Konzentration gewonnene Differenz der Logarithmen der einwirkenden Lichtmengen —  $A \log I$  der beiden miteinander zu vergleichenden Linien ist.

**Tabelle 2**

Schwaerzung der Silberlinie	Schwaerzung der Bleilinie	lg J <sub>1</sub> der Silberlinie	lg J <sub>2</sub> der Bleilinie	A log J	log K - 10
2.158	1.681	3.34	0.98	+ 2.36	10.00
1.418	0.787	3.58	2.90	+ 0.92	9.00
1.614	1.255	2.54	1.62	+ 0.52	8.70
1.028	1.346	2.82	2.30	- 0.45	8.02
0.400	1.137	1.98	2.43	- 1.05	7.71
0.266	1.098	1.09	2.14	- 1.18	7.41

Unter Benutzung einer solchen Eichkurve lassen sich die Ag - Gehalte unbekannter Ag - Pb Legierungen durch Interpolation gewinnen.

An einem Beispiel ist damit gezeigt, wie eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden muss. Die Arbeitsvorschrift für quantitative Bestimmungen ändert sich von Fall zu Fall. Im allgemeinen ist eine quantitative Bestimmung durchführbar

für geringe Gehalte (unter 1%) der Zusatzelemente.

In grossen Linien ist damit die Bedeutung der Spektralanalyse für mineralogische und metallkundliche Forschungen aufgezeigt. Sie hat sich als ausserordentlich angenehm für qualitative und halbquantitative Untersuchungen im Rahmen der dem Laboratorium gestellten Aufgaben erwiesen.

