

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 13. Oktober 1955

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1955, Nr. 11

(Seite 192 bis 196)

Das wirkl. Mitglied Machatschki legt eine kurze Mitteilung vor, und zwar:

„Ein empfindlicher spektrochemischer Nachweis von Selen in Erzen.“ Von W. Rockenbauer und E. Schroll (Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal und Mineralogisches Institut der Universität Wien).

Es ist bisher keine spektrochemische Methode bekanntgeworden, welche es mit einer hinreichenden Nachweisempfindlichkeit gestattet hätte, Selenspuren in Erzmineralien zu bestimmen.

Die üblichen spektrochemischen Anregungsmethoden mit Hilfe des Hochspannungsfunkens, des Wechsel- oder Gleichstrombogens versagen bei der Erfassung der leichtflüchtigen und schwer anregbaren Nichtmetalle Cl, Br, J, S und Se. K. Pfeilsticker [1] konnte unter Verwendung eines Niederspannungsfunkens in einer Vakuumküvette bei einem Druck von 10 mm Hg diese Nichtmetalle in Lösungen nachweisen. Bei Se gelang dies bis zu Größenordnungen von einigen Zehntelprozenten. A. Gatterer/V. Frodel [2], [3] entwickelten eine leistungsfähigere Methode durch Verdampfen und Anregung einer festen Probe mit Hilfe der Energie eines Ultrakurzwellengenerators im Hochvakuum bei 10^{-3} mm Hg. E. Salpeter [4] hat diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Chlorgehaltes in Meteoriten angewandt.

Die von den Verfassern eingeschlagene Methode zum Nachweis von Selen hat die Arbeiten von A. Gatterer/V. Frodel [2], [3] und E. Salpeter [4] zur Grundlage genommen. Die apparative Anordnung ist ähnlich:

Von einem Vakuumpumpstand, welcher mit einer zweistufigen Röntgen-Ölluftpumpe (Fa. Leybold, Modell D 5) be-

trieben wird, ist eine Glasleitung zur optischen Bank des Spektrographen gelegt. Als Generator steht das für therapeutische Zwecke gebaute Ultrakurzwellengerät „Ulthrathem“ (Fa. Siemens-Reininger A. G.) mit einer Wellenlänge von 6 m und einer Leistung von 300 W zur Verfügung. Vom Generator führt eine Leitung aus Kupferstäben in einer Länge von $\lambda/4$ zu einer mit zehn Windungen versehenen Spule aus Silberrohr (\varnothing 5 mm), in die eine Entladungsröhre (210 mm lang und \varnothing 25 mm) eingeschoben werden kann. Die genannten Abmessungen entsprechen den von A. Gatterer verwendeten Röhren. Die Entladungsröhren sind aus Quarzglas gefertigt.

Röhren aus Hartglas erwiesen sich bei den Versuchsdurchführungen auftretenden Temperaturen nicht gewachsen. Bei längerer Betriebsdauer mit Vollbelastung tritt Erweichung und Deformation durch Luftdruck ein.

Die Probe wird in einem Quarzschiffchen ($40 \times 10 \times 3$ mm) in die Entladungsröhre eingeschoben, welche dann durch einen Normalschliff mit der Zuleitung der Hochvakuumapparatur verbunden wird. Die Anregung der Probe wird nach Erreichen des Hochvakuums zunächst durch Einschalten und Abstimmen des Generators auf die minimale Heizspannung von 16 V und danach folgender Steigerung auf die Höchstleistung von 22 V vorgenommen. Die dabei auftretenden sehr hellen Leuchterscheinungen werden mit Hilfe einer Kondensorlinse in schwacher Vergrößerung auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Diese in groben Zügen skizzierte Methode sollte zum Nachweis von Selen in Schwefelkieserzen verwendet werden.

Versuche, gepulverte Pyrite in der Entladungsröhre zu zersetzen und anzuregen, verliefen nicht sehr erfolgversprechend. Im sichtbaren Teil des Spektrums (Bereich 4800—5300 Å) traten starke Banden auf, welche bei geringen Gehalten die letzten Linien des Selen stören. Im Ultraviolett (Bereich 2000 bis 2100 Å) erschien die Nachweisgrenze erheblich herabgesetzt, wie Testreihen von Gemischen Se-freier Pyrite mit Umangit (Cu_3Se_2) zeigten.

Es wurde daher dazu übergegangen, die Schwefelkiesproben im Quarzschiffchen selbst mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure in Sulfate bzw. Selenite überzuführen. Die gelösten Proben wurden sodann bei 110° C im Schiffchen eingetrocknet. Diese einfache Vorbereitungsmethode hat überdies den Vorteil, daß die Bedingung der Gleichartigkeit von Eich- und Probestanz leicht hergestellt werden kann. Als Eichproben dienen entweder Eisensulfat oder besser Se-freier Pyrit, welcher mit

dosierte Selenit-Lösungen (1, 3, 10, 30, 100 γ /100 mg Se) versetzt und ebenso mit rauchender Salpetersäure behandelt wird.

Für die spektrographischen Aufnahmen wurden zuerst der Universal-Dreiprismen-Glasspektrograph GH-Steinheil mit einer Kamerabrennweite $f = 640 \text{ mm}$ verwendet. Als Analysenlinien wurden Se 5175,98 und 5227,51 benützt. Durch das stetige Auftreten störender Banden konnte bei einer Probemenge von nur 40 mg eine Nachweisgrenze von bestenfalls einigen Hundertstelprozenten Selen erreicht werden.

A. Gatterer/V. Frodel [2] geben für den Nachweis von Selen in Alkalihalogeniden bei 10 mg Probesubstanz unter ähnlichen Aufnahmebedingungen eine Grenze von etwa 0,01% an.

Es erwies sich in der Folge günstiger, die Methode auf das UV-Gebiet im Bereich von 2000 bis 2100 Å umzustellen, da dort die etwa gleich starken Se-Linien 2039,85, 2062,79 und 2074,79 weder durch Schwefel-Linien noch durch das Auftreten von Banden gestört sind.

Die Aufnahmebedingungen seien nun in einer kurzen Übersicht zusammengefaßt:

Probe: 0,1 g sulfidisches Erz wird im Quarzschiffchen mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen und bei 110° C eingetrocknet.

Spektrograph: Quarzspektrograph Zeiß Q 24 mit Dreistufenfilter (Durchlässigkeiten 4, 20, 100%).

Spalt: 10/1000 mm. Kamerablende 1/30.

Optische Bank: Direkte Abbildung auf dem Spalt mit Quarzkondensator $f = 80 \text{ mm}$ bei einem Abstand Spalt—Kondensator von 106 mm.

Generator: Ultratherm ($\lambda = 6 \text{ m}$, 300 W).

Aufnahme: Vorwärmen der Probe ohne Belichtung: 30 sec bei einer Heizspannung von 16 bis 18 V.

Belichtung: 4 min bei stufenweiser Steigerung der Röhrenheizspannung von 18 auf 22 V — davon 2 min mit Höchstleistung — unter gleichzeitigem Abstimmen des Schwingkreises.

Bemerkungen: Das Se-Spektrum tritt bei Heizspannungen von 18 bis 19 V auf und wird bei 22 V besonders intensiv.

Es ist notwendig, vor jeder Aufnahme einer Probe ein Leerlaufspektrum der gut gereinigten Entladungsröhre aufzunehmen, um die Selenfreiheit der Apparatur zu überprüfen.

Photographie: Platte: Ilford Q 2 extra dünn.

Entwickeln mit Ilford I. D. 13 2½ min bei 20° C.

Auswertung: Visuell nach der Methode der letzten Linien und durch Abschätzen grober Stufen (0,001, 0,003, 0,01, 0,03 und 0,1% Se).

Es wird versucht, J 2061,4 in einer Zusatzmenge von 1000 γ als Bezugsэлеment für eine photometrische Auswertung zu verwenden.

Mit der oben beschriebenen Methode gelang es, eine relative Nachweisempfindlichkeit von unter 0,001% Se zu erreichen. Durch Erhöhung der Probemenge könnte wahrscheinlich noch 0,0001% nachgewiesen werden.

In einer Tabelle seien die bisher erreichten absoluten Nachweisempfindlichkeiten für Se angegeben.

Art der Anregung	Spektral- linien in Å	Relative Em- pfindlich- keit in γ	Literatur
Niederspannungsfunken (Se)	5156,0	20	[1]
Hochfrequenzanregung (Se in Alkalihalogeniden)	5176,0 5227,5	1—2	[2], [3]
Hochfrequenzanregung (Se in Sulfat)	2039,9 2062,8 2074,8	1—0,5	—

Von den Ergebnissen der Analysen einiger Mineralproben sei folgendes mitgeteilt:

Se-Gehalte wurden bestimmt in Schwefelkiesen von

Nr. 1	Sulitjelma (Norwegen)	0,003% Se
Nr. 2	Rio Tinto (Spanien)	0,005% Se
Nr. 3	Stratoniki (Chalkidike/Griechenland)	0,005% Se
Nr. 4	Böckstein (Hohe Tauern) ¹	< 0,001% Se
Nr. 5	Großfragant (Kärnten)	0,005% Se
Nr. 6	Agordo (Cima d'Asta/Italien)	0,01 % Se

¹ Anmerkung: Pyritschlich der Gewerkschaft Radhausberg.

Im Bournonit vom Eichberg (Gloggnitz/Niederösterreich), in dem E. Schroll [4] in einer Probe einen höheren Te-Gehalt festgestellt hat, wurden auch starke Spektrallinien von Se (zirka 0,1—1%) gefunden.

Der eine der Verfasser, W. Rockenbauer, wird in der Folge versuchen, die angegebene spektrographische halbquantitative Nachweismethode für Se zu einer quantitativen Bestimmung auszubauen und wird über die Analysenergebnisse im Rahmen einer geochemischen Arbeit, die insbesondere die Se-Gehalte in ost-alpinen Schwefelkiesen betreffen soll, berichten.

Neben dem Se ist es auch gleichzeitig möglich, andere leicht flüchtige Spurenelemente wie Te, Tl, As, Sb, Zn, Cd und P zu erfassen. In folgenden Arbeiten der Verfasser sollen weitere Möglichkeiten hinsichtlich der Benützbarkeit dieser elektrodenlosen spektrochemischen Methode für andere mineralchemische Spurenanalysen untersucht werden.

Für die Überlassung von Pyritproben sei Herrn Prof. Dr. W. F. Petraschek und Doz. W. Siegl (Leoben), sowie Herrn Dr. W. Neubauer (Athen) und Prof. Dr. H. Haberlandt (Wien) gedankt. Der österr. Akademie der Wissenschaften ist der eine der Verfasser, E. Schroll, für die Gewährung einer Subvention aus den Mitteln der Dr. Karl Renner-Stiftung zu Dank verpflichtet.

Literatur:

- [1] K. Pfeilsticker: *Spectrochim. Acta* 1 (1940), 424—436.
 - [2] A. Gatterer/V. Frodel: *Ricerche spetttr. (Specola Vaticana)* 1 (1946), 201—244.
 - [3] A. Gatterer/V. Frodel: *Spectrochim. Acta* 3 (1942), 214—232.
 - [4] E. Salpeter: *Ricerche spetttr. (Specola Vaticana)* 2 (1952), 1—63.
 - [5] E. Schroll: *Tschermaks. min. u. petr. Mitt.* 5 (1955), 183—208.
-