

Spektralanalytische Erfassung kleinster Mengen: „Spurensuche“

Von Professor Dr. WALTHER GERLACH, Physikalisches Institut der Universität München. (Eingeg. 21. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Analytische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. am 8. Juni 1933 zu Würzburg.

Die spektralanalytische Methode beruht auf der für die verschiedenen Elemente typischen Spektralemission. Ihre Empfindlichkeit ist an geeignete Lichtquellen gebunden. Die Form der zu analysierenden Substanz ist dagegen im wesentlichen gleichgültig. Im folgenden behandeln wir ausschließlich das Problem der „Spurensuche“ mit dieser Methode.

Von der chemischen Methode ist unsere Methode in den Hauptpunkten grundsätzlich verschieden. Die chemische Analyse kann man in folgende Arbeitsgänge zerlegen: 1. Die Überführung der Substanz in eine reaktionsfähige Form; 2. die Ausfällung der Grundsubstanz; 3. die Trennung der in der Restlösung verbliebenen Elemente; 4. die Durchführung spezifischer Erkennungsreaktionen; 5. die eventuelle quantitative Bestimmung der gefundenen Elemente. Ihr Ergebnis ist die Feststellung der mittleren Reinheit einer größeren Menge.

Die Überführung in die reaktionsfähige Form geschieht bei der Spektralanalyse in der Lichtquelle. Ausfällung und Trennungen werden gewissermaßen automatisch durch die Dispersion des Spektrographen ausgeführt, und die spezifische Reaktion besteht in dem Auftreten bestimmter Spektrallinien. Die physikalische „spektralanalytische Reaktion“ ist immer spezifisch. Sämtliche chemischen Arbeitsgänge sind in einen einzigen zusammengezogen. Auch ganz unerwartete Elemente werden genau so eindeutig, so spezifisch erkannt wie die Stoffe, die man sucht. Dies ist vielleicht der größte Vorteil bei der Spurensuche.

Die spektralanalytische Methode benötigt weiterhin nur kleine Substanzmengen. Das ist ein Vorteil und ein Nachteil: das Analysenergebnis gilt nur für die untersuchte Stelle; dafür ist aber die Analyse einer Probe von Ort zu Ort möglich, kleine Einschlüsse können für sich analysiert werden, die ungleichmäßige Verteilung einer Verunreinigung kommt bei der Serienuntersuchung vieler Teile zur Geltung, und eine solche ist wiederum möglich, weil eine Analysenaufnahme in 2 oder 3 min erledigt ist. Die für den physikalischen Nachweis erforderliche Menge eines Elementes liegt für die Metalle in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-10} g, für die Metalloide As und Te bei 10^{-7} g.

I. Methodisches¹⁾.

Die Lichtquelle erhält für die verschiedenen Substanzformen verschiedene Gestalt. Die Funkenentladung für feste Elektroden, der Flammenbogen für Flüssigkeitsuntersuchungen, die Hochspannungsentladung eines Induktors von einer Metallelektrode zu der Flüssigkeit sind aus früheren Untersuchungen bekannt. Als wesentlich geeigneter für die Spurensuche in Metallen erwies sich für die meisten Fälle die Bogenentladung. Besonders empfehlenswert ist der sogenannte Abreißbogen²⁾ (Abb. 1): Eine Spannung von 80 bis 120 V wird an die beiden

¹⁾ Dieser Teil ist hier gekürzt, weil Einzelheiten in dem soeben erschienenen Buch von Wa. Gerlach und We. Gerlach, Die chemische Spektralanalyse, Teil II, Leopold Voß, Leipzig 1933, enthalten sind.

²⁾ Die Transformatoren- und Apparate-Fabrik Nürnberg stellt solche Vorrichtungen nach unseren Angaben her (D.R.P.a.).

Elektroden H₁, H₂ angelegt, die obere wird durch einen periodisch wirkenden Mechanismus MAES etwa 300mal pro Minute mit der unteren in Berührung gebracht und wieder abgerissen. Hierbei entsteht eine kurzdauernde Bogenentladung, welche ein besonders einfaches und für geringste Verunreinigungen besonders empfindliches Spektrum liefert. Für die Analyse von organischen Substanzen, besonders von tierischen, menschlichen und pflanzlichen Organen, aber auch von Stoffen, anorganischen Pulvern und dgl. ist keine der eben behandelten Methoden brauchbar, weil sie verlangen, daß die Elektroden aus Elektrizitätsleitern bestehen. Für solche Stoffe haben wir die Hochfrequenzmethode ausgearbeitet, da diese hochfrequenten Schwingungen fast ohne Energieverlust durch eine Kapazität gehen, also auch durch einen Isolator. Die durch die Tastschaltung vorgenommene Trennung von niederfrequenter Anregung und hochfrequenter Nutzschwingung ermöglicht daher, in den Analysenfunkenkreis ein organisches Präparat, auf einer Glasplatte ausgebreitet, zu setzen, im Funken zu verdampfen und so in gleicher Weise wie ein Metall zu analysieren.

Man kann nicht eine Aussage derart machen, daß eine Lichtanregungsmethode ganz besonders geeignet für spektralanalytische Untersuchungen ist. Man kann nur sagen, daß für die Spurensuche in Metallen in den allermeisten Fällen der Abreißbogen, für die Organanalysen der Hochfrequenzfunk am empfindlichsten und einwandfreiesten ist. Der große Vorteil des Abreißbogens besteht darin, daß er die einfachsten, linien- und bandenarmen³⁾ Spektren liefert, und daß die für den Nachweis von Spuren besonders geeigneten Grundlinien des Bogenspektrums besonders stark in ihm erscheinen. Wieviel die richtige Lichtquelle ausmacht, erkennt man aus Abb. 2. In ihr ist das Aluminiumspektrum dargestellt bei Anregung mit dem kondensierten Funken ohne Selbstinduktion (a), mit viel Selbstinduktion (b) und mit dem Abreißbogen (c). Man erkennt nicht nur, daß letzteres Spektrum viel linienärmer und klarer ist, sondern daß auch die Linien der in dem Aluminium enthaltenen Verunreinigungen wesentlich stärker erscheinen.

Die Nachweisempfindlichkeit dieser spektralanalytischen Methoden liegt für fast alle Elemente unter $\frac{1}{1000}$ At.-%. Man kann diese Nachweisempfindlichkeit bei Metallen in bestimmten Fällen aber noch wesentlich steigern. Soll eine Grundsubstanz auf eine Verunreinigung mit höherem Dampfdruck untersucht werden, z. B. Platin oder Gold oder Aluminium auf Blei, so macht man die Bogenentladung so stark, daß die Kuppen der Elektroden heiß werden und möglichst abschmelzen. Dann wird die Verunreinigung mit niedrigem Dampfdruck bevorzugt verdampfen, es tritt eine fraktionierte Destillation ein. Der leuchtende Dampf hat also eine andere Zusammensetzung als die Substanz, sein Spektrum ist für die quan-

³⁾ Anmerkung bei der Drucklegung, veranlaßt durch Anfragen in der Diskussion: Selbstverständlich emittiert der Abreißbogen auch Banden, denn in ihm kommen ebensowohl die Luftmoleküle wie auch Moleküle aus der Elektrodensubstanz mit den Luftgasen (Oxyde und Nitride) zum Leuchten. Wenn ich von „bandenarmen Spektren“ spreche, so heißt dies, daß das Verhältnis von Linien- zu Bandenintensität besonders günstig ist. Die Intensität der Linien hängt in erster Linie von der Menge der verdampften Elektrodensubstanz ab. Je günstiger das Verhältnis Linien zu Banden durch die Art der Anregung gemacht ist, desto größer ist die Menge der Grundsubstanz, die durch Verlängerung der Belichtungszeit verdampft werden kann, desto leichter ist eine sehr schwache Verunreinigungsline im Untergrund zu erkennen.

titative Analyse nicht mehr brauchbar, für die qualitative Spurensuche aber von wesentlich erhöhter Empfindlichkeit. Abb. 3 zeigt drei Spektrogramme derselben Platin-Elektroden. Spektrum a ist eine normale Aufnahme; man vergleiche die Intensität der markierten Blei-Linie 4057,8 mit der benachbarten Platin-Linie 4054,9. Spektrum b ist unter starker Erhitzung der Elektroden aufgenommen; die Blei-Linie ist ganz wesentlich intensiver als die Platin-Linie. Sr 4077,7 zeigt das gleiche Verhalten. Und daß wirklich diese fraktionierte Destillation hierfür verantwortlich ist, erkennt man am Spektrum c, welches nach der Erhitzungsaufnahme wieder unter den gleichen Bedingungen der Aufnahme a hergestellt wurde: jetzt ist die Blei-Linie nur noch ganz schwach, weil aus den Elektrodenenden das Blei herausgedampft ist. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis einer systematischen Untersuchung über die Empfindlichkeitssteigerung bei der Erhitzungsmethode: Au + n% Pb.

Tabelle 1. Empfindlichkeitssteigerung bei der Erhitzungsmethode: Au + n% Pb.

wahrer Pb-Gehalt	scheinbarer Pb-Gehalt
0,021%	3%
0,00035%	0,6%
0,0002%	0,02%

matischen Untersuchung über die Empfindlichkeitssteigerung durch die Erhitzungsanalysen: Bei einem wahren Bleigehalt von z. B. 0,0002% wird bei der Erhitzungsaufnahme die Blei-Linienintensität so stark, als ob 0,02% Pb in dem Metall enthalten wären.

II. Spezielle Beispiele.

Zur Demonstration der Bedeutung der spektrographisch-analytischen Methoden behandeln wir eine Reihe von Beispielen, welche diese besonders deutlich zeigen. Als erstes Beispiel die Reinheitsuntersuchung von Platin. Handelsübliche Sorten sind technisch, chemisch und physikalisch reines Platin nach *Mylius*, Stufe III ($\Delta = \frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ %), Stufe IV ($\Delta = \frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100}$ %), Stufe V ($\Delta = < \frac{1}{1000}$ %). Abb. 4 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Platinspektrum, in welchem zahlreiche Verunreinigungen (Cu, Ag, Pd, Rh, Ni) am empfindlichsten erkannt werden. (Wellenlänge 3200–3500). Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind auf dem Spektrum des technisch-reinen Platins bezeichnet. Das chemisch-reine Pt zeigt noch alle Verunreinigungen, zum Teil schwächer, das physikalisch-reine zeigt noch Cu, Ag, Pd gerade erkennbar, und in anderen Bereichen des Spektrums noch Ir und Pb, manchmal auch Fe und immer Ca. Das vierte Spektrum stammt von einem Platin, welches *Heraeus* für wissenschaftliche Zwecke ganz besonders und, wie man sieht, auch mit gutem Erfolg gereinigt hat. Außer sehr wenig Cu, Spuren von Pb und Ca, die im nicht-reproduzierten Bereich liegen, ist nichts mehr darin nachzuweisen. Es ist dies wahrscheinlich eines der reinsten Metalle, welche bisher überhaupt existieren, was auch von *Meißner* durch Widerstandsmessungen in der Nähe des absoluten Nullpunktes bestätigt wurde.

Eine besondere Diskussion erfordert die Frage nach dem Calciumgehalt der Metalle. Calcium und im gewissen Maße auch die anderen Erdalkalien (auch Magnesium, Silicium, die Alkalien, Kohlenstoff und in einem physikalischen Laboratorium stets auch Quecksilber) kommen aus dem Staub der Luft und durch die Berührung auf die Proben. Es ergab sich aber, daß ihre Bestimmung in den Metallen von großer Wichtigkeit sein kann, und es entstand die Frage, ob man die äußere Verunreinigung von der inneren Verunreinigung trennen kann. Erstere sind zwar nie vermeidbar, aber die in ihnen liegende Fehlerquelle ist viel geringer, als man

zuerst fürchtete. Es hat sich nämlich gezeigt, daß diese Mengen schnell durch die Entladung von den Proben entfernt werden. Abb. 5 zeigt die Intensität der Calciumlinie in dem reinsten Platin bei einer ersten, zweiten und dritten Aufnahme des gleichen Stückes hintereinander (Spektren a–c). Auf der dritten Aufnahme ist das Ca kaum mehr zu erkennen. Das vierte Spektrum d stammt von einem Pt, das genau so gereinigt ist wie die mit IV bezeichnete Platinprobe, aber aus anderer Schmelze stammt. Sie zeigt auf allen Aufnahmen die gleiche starke Intensität des Ca, ferner Al und in anderen Bereichen auch Sr und Pb. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß die meisten sorgfältig rein hergestellten Metalle beim Umschmelzen und Bearbeiten wieder gründlich verunreinigt werden.

Als zweites Beispiel dienen Aufnahmen von Zinkpräparaten. Die New Jersey Company stellt seit einigen Jahren laboratoriumsmäßig ein Zink her, welches 99,9996% Zn, und eine Handelsware, welche 99,994% Zn enthalten soll, also Produkte von der Reinheitsstufe V und IV. Abb. 6 zeigt einige Aufnahmen von reinen Zinksorten. Die erste Aufnahme a Norzink-Elektro läßt Cu, Cd, Ag und Pb erkennen. Außerdem enthält sie etwas Fe. Das reinsteste Zink von Merck (b) und Kahlbaum (c) zeigt die gleichen Elemente, aber in anderer Menge. Die Aufnahme d ist das technische New-Jersey-Zink, welches auch auf der Reproduktion noch Pb, Cd und Cu zeigt. Aufnahme e stammt von dem reinsten Zink; sie zeigt nur noch auf dem Original Pb, dagegen keine Spur von Cd mehr und auf der Reproduktion noch deutlich das Cu. Interessant ist ein Vergleich mit der chemischen Analyse: die recht beträchtlichen Verunreinigungsintensitäten in dem ersten und dritten Spektrum entsprechen analytisch bestimmten Mengen, die in der folgenden Tabelle gegeben sind. Man kann also leicht

Tabelle 2. Chemische Analysen (Gewichts-%).

	Norzink	New-Jersey-Zink, techn.
Cu	0,002	0,0004
Pb	0,003	0,0009
Cd	0,004	0,0008
Fe	0,001	0,0040
Zn	99,991%	99,991%

extrapolieren, daß von all diesen Verunreinigungen auch noch der zehnte Teil, d. h. 10^{-4} bis 10^{-5} At.-% nachweisbar sind. Beachtenswert ist das Ergebnis über den Fe-Befund in dem New-Jersey-Zink. Die stärksten Fe-Linien liegen in dem nicht-reproduzierten Spektralbereich. Es ergab sich, daß in der Gußplatte die Eisenverunreinigung an verschiedenen Stellen ganz außerordentlich verschieden stark war. Es ist also keine Frage, daß sich in der Gußplatte das Fe sehr ungleichmäßig verteilt ausscheidet⁴⁾. Dies scheint wegen des großen Einflusses von Fe auf die Korrosionsbeständigkeit des Zinkes von ganz erheblicher technischer Bedeutung zu sein. Wir fanden in den reinsten Elektrozinken auch häufig Zinn, welches ebenfalls ungleichmäßig verteilt war und wahrscheinlich ebenfalls recht schädlich ist.

Als drittes Beispiel wird ein Spektrum von einer Bleisorte gezeigt, welche als „silberfrei“ zur Analyse bezeichnet war. Die spektralanalytische Prüfung (Abb. 7) liefert Cu, Ag, Cd und Bi. Es ist denkbar, daß es für den analytischen Chemiker von Bedeutung ist, zu wissen, daß auch „silberfreie“ Präparate noch viel Ag enthalten können, und daß es für die chemischen Firmen wichtig ist,

⁴⁾ Näheres siehe W. Gerlach u. E. Riedl, Metallwirtschaft 1933 (im Druck).

dass sie mit dieser Methode laufend ohne Mühe ihre Präparate auch prüfen können.

Als viertes Beispiel nehmen wir Aluminium. Es gehört zu den unreinsten Metallen. Abb. 8 zeigt eine Sorte von Handelsaluminium. Von all den zahlreichen Spektrallinien gehören überhaupt nur die zwei starken unten zum Aluminium, alle anderen stammen von Verunreinigungen. In den reproduzierten und in anderen Spektralbereichen ist fast in allen Sorten — allerdings in stark wechselnden Intensitätsverhältnissen — nachweisbar: Ag, Cd, Cu, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn. Bemerkenswert ist der ganz hohe Galliumgehalt, der in allen deutschen Aluminiumsorten vorhanden ist. Abb. 9 zeigt drei besonders interessante Al-Sorten: a) Amerikanisches Al mit Scandium als Verunreinigung, b) italienisches Al mit sehr wenig Ga, aber auffällig viel Ti und c) reinstes Bitterfelder Al (99,85%), welches zwar viel Ga enthält, aber sonst sehr rein ist. Es enthält speziell wenig Cu, während z. B. das amerikanische Al von allen untersuchten Sorten am meisten Cu enthält.

Von großer Bedeutung erwies sich die spektralanalytische Methode bei der Prüfung der Reinheit von Atomgewichtsstoffen, worüber wir seit einigen Jahren mit Herrn Hönigschmid arbeiten. Ein interessanter Fall sei erwähnt: Eine Calciumsorte hatte ein merklich erhöhtes Atomgewicht ergeben, so dass der Verdacht auf ein verändertes Isotopenverhältnis nahelag. Die spektrographische Prüfung zeigte trotz der sorgfältigen Reinigung, die allerdings durch Materialmangel erschwert war, einen merklichen Strontiumgehalt. Dieser wurde von uns quantitativ bestimmt. Wir rechneten darauf aus dem spektralanalytisch gefundenen Sr-Gehalt und dem normalen Atomgewicht das scheinbare Atomgewicht der Hönigschmid'schen Proben aus. Die folgende Tabelle 3 gibt die von uns berechneten und die von

Tabelle 3 (nach K. Ruthardt).

	Probe I	Probe II	Probe III
At.-Gew., berechnet nach spektraler Analyse von Ca : Sr . .	40,199	40,222	40,091
At.-Gew., chem., nach Hönigschmid	40,195	40,226	40,093

Hönigschmid gefundenen Zahlen. Die ersichtlich sehr gute Übereinstimmung zeigt, dass die spektralanalytische Methode den Sr-Gehalt sicher richtig bestimmt hatte. Darauf arbeitete Hönigschmid andere Reinigungsverfahren aus, wobei wir den wirklichen Erfolg derselben dauernd spektralanalytisch prüften. Es sei besonders betont, dass diese Zusammenarbeit — spektralanalytische Prüfung der Wirksamkeit einer chemischen Reinigung — sich außerordentlich bewährt hat und viel mehr angewendet werden sollte. Auch bei der Neubestimmung des Tellur-Atomgewichtes spielte dieses Verfahren eine wichtige Rolle.

Schließlich einige Beispiele aus der medizinischen Praxis³). Quecksilber lässt sich bis zu einer Grenze von 1–10 γ pro Liter sicher nachweisen. Abb. 10 zeigt a) die Intensität⁴) der Hg-Linie bei Konzentrationen von 10⁻³ und 10⁻⁴% und b) zwei Spektralaufnahmen eines zur Entscheidung einer möglichen Hg-Vergiftung für ein medizinisches Gutachten eingesandten Harns und die Hg-freie Kontrollaufnahme. — Eine bei einer Operation excidierte Cyste zeigte hohen Bi-Gehalt; die Aufnahme lieferte also den Grund für ihre Ent-

³⁾ Dieses Problem behandelte ich gemeinsam mit meinem Bruder, Werner Gerlach.

⁴⁾ Das helle Linienband stammt von der Pt-Gegenelektrode; Flambibogenmethode. Näheres siehe R. Probst, Schmiedebergs Arch. f. Path. u. Pharm. 169, 119 [1933].

stehung (Abb. 11, Spektr. a). Durch spektrographische Aufnahmen des Gewebes der Umgebung konnte die Ausbreitung des Herdes bestimmt werden: Spektr. b zeigt weniger, c fast kein Bi mehr.

Abb. 12 stammt aus einer Untersuchung eines gerichtlich-medizinischen Falles: Die Untersuchung der Verletzung durch einen aus der Nähe abgegebenen Revolverschuß, welcher den Körper durchdrang. Man kann mit Sicherheit Ein- und Ausschuss unterscheiden; auf der Spektralaufnahme eines Stückes des Randes der Einschuss Hautverletzung findet man viel Cu, Ni, Pb, Sn von dem Geschoß. Der Ausschuss zeigt nichts mehr hiervon. In anderen ähnlichen Fällen konnte auch die Art des Geschosses bestimmt werden, besonders Schüsse von Flauberts an dem Quecksilbergehalte. Man sieht aus diesen Beispielen die allgemeine Verwendbarkeit der spektralanalytischen Methode für die experimentelle Pharmakologie und Biochemie: sie leistet insofern mehr als eine andere, als sie die Verteilung von Schwermetallen in kranken und gesunden Organen von Stelle zu Stelle zu bestimmen gestattet. Auch über die Verteilung von Metallen — z. B. Cu, Mn, B — in Früchten haben wir schon Ergebnisse vorliegen, deren Auswertung nicht nur für die Biochemie, sondern auch für Fragen der Ernährung und der Agrikultur aussichtsreich erscheint.

Schließlich noch ein Beispiel aus der kriminellen Praxis. Es sollte festgestellt werden, ob eine Import-Zigarre echt oder gefälscht war. Hierzu sollte der „Goldaufdruck“ des Zigarrenbändchens analysiert und mit der Zusammensetzung des Bändchens der sicher echten Zigarre verglichen werden. Für die Aufnahmen wurde weniger als ein Milligramm des Bändchens benutzt. Tabelle 4 gibt den Vergleich unserer Analyse mit der chemischen von dem 14 Milligramm wiegenden Bändchen: die spektralanalytische Methode reichte wesentlich weiter als die chemische, obwohl sie weniger als den 20. Teil des Materials verbrauchte.

Tabelle 4.

„La Corona“		„Graciosas“	
Spektral-analyse	Chemische Analyse	Spektral-analyse	Chemische Analyse
Cu	Cu	Cu	Cu
Al	Al. Spur	Al	—
Zn	—	Zn	Zn
Pb	—	Pb	—
Si	—	Si	—
		Ba	—

III. Schlussbemerkung.

Der Chemiker will zur Beurteilung einer neuen Analysenmethode immer wissen, welches die geringsten Mengen sind, die sie noch sicher anzeigt, und ob dieser Nachweis mit einer quantitativen Bewertung zu versehen ist. Beide Fragen kann ich nicht genau beantworten — und zwar in vielen Fällen wegen des Versagens der chemischen Analysenmethoden. Zu einer etwaigen Auswertung eines Spektrogrammes wären nämlich zuverlässige Analysen der genannten kleinsten Mengen von 10⁻³ bis 10⁻⁵ At.-% erforderlich. Immerhin glaube ich, dass unsere Nachweisempfindlichkeit in einigen Fällen sicher diese niedrige Grenze erreicht: weil nämlich in einzelnen Fällen wiederholte chemische Mittelwertsanalysen vorliegen und die von uns erhaltenen Intensitäten der Nachweislinien noch bemerkenswert groß waren, wenn erstere Beträge der Größenordnung 10⁻⁴% geliefert hatten. Zu diesen Fällen gehört der Nachweis von Pb, Cd, Bi, Cu, Ag, Fe, Ni, Sn in zahlreichen Grundsubstanzen, von denen als technisch besonders wichtig

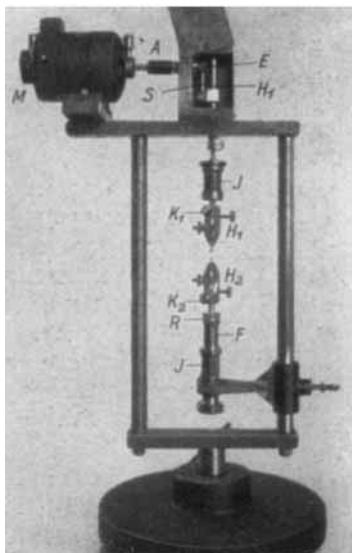


Abb. 1. Abreißbogenstativ.

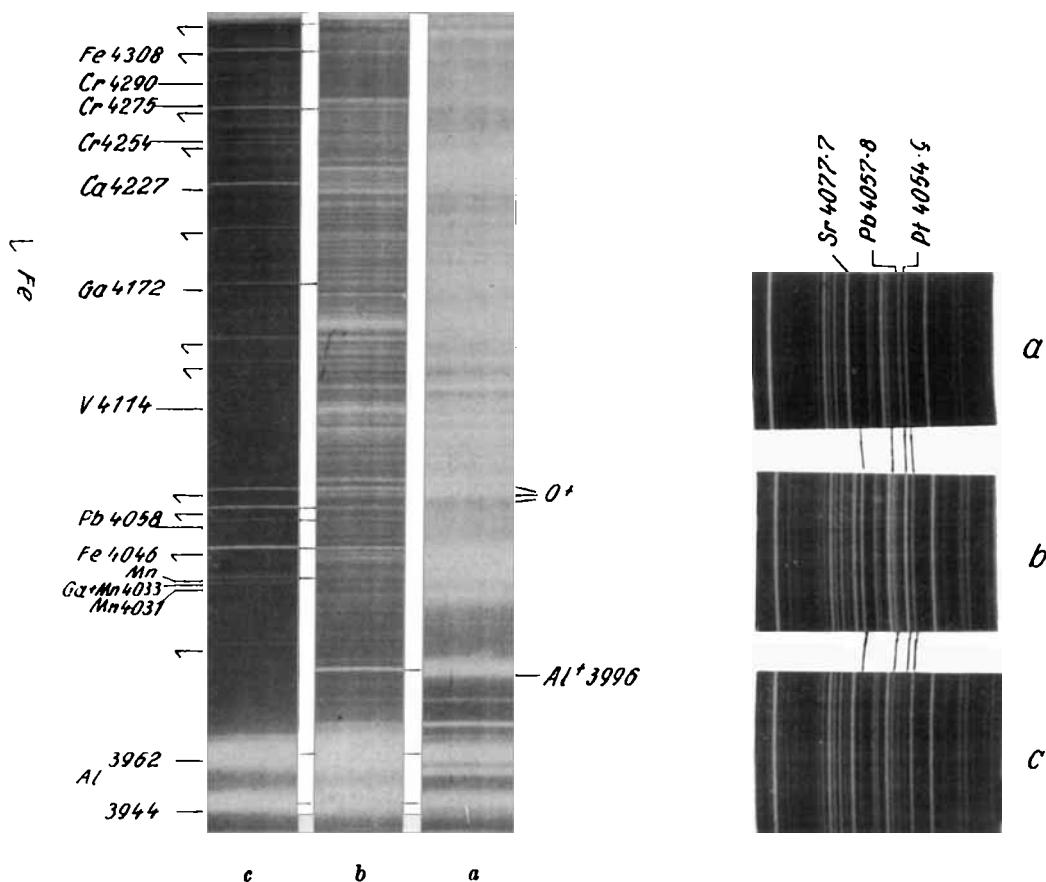


Abb. 2. Aluminium. Verschiedene Entladungsarten.

Abb. 3.

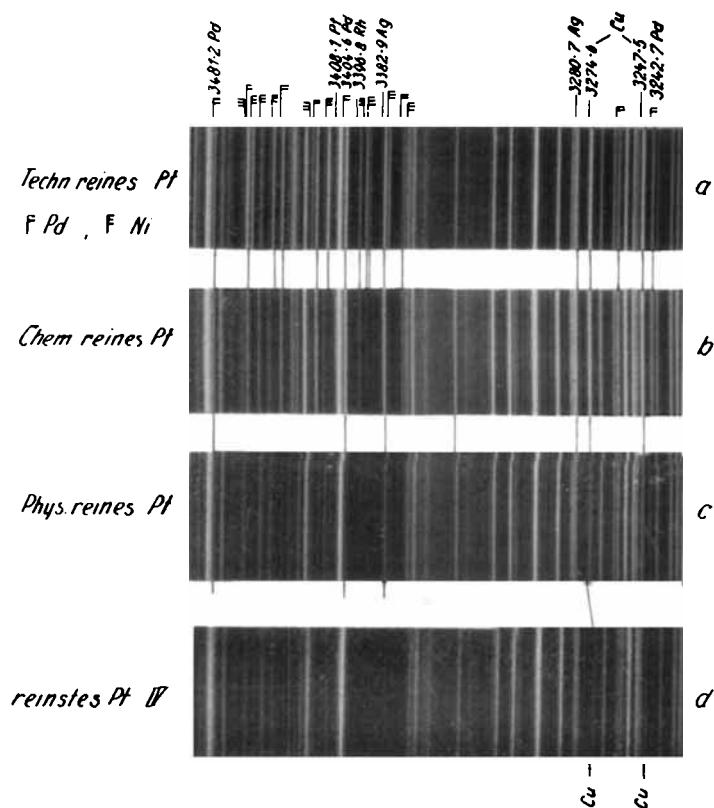


Abb. 4.

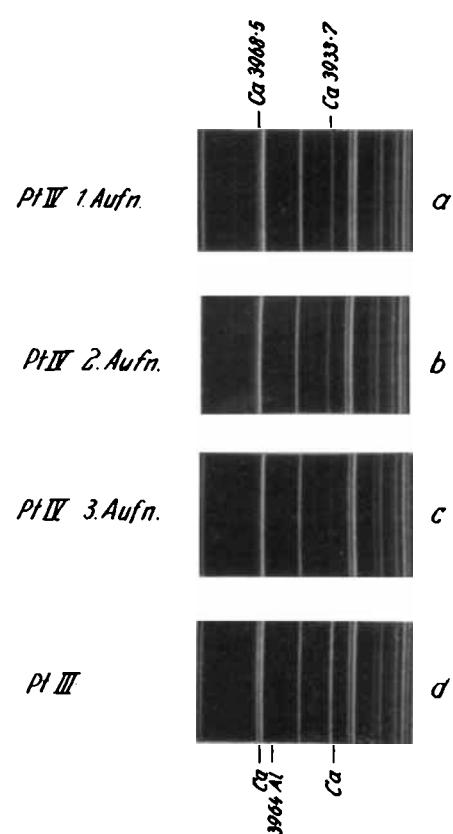
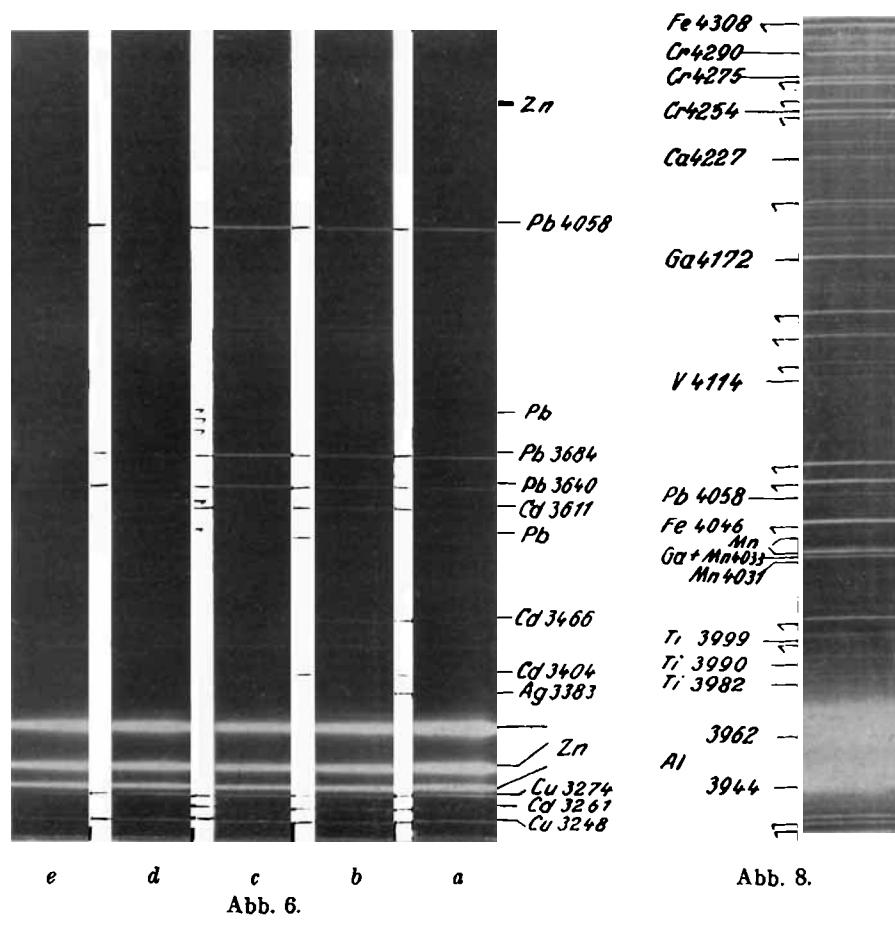
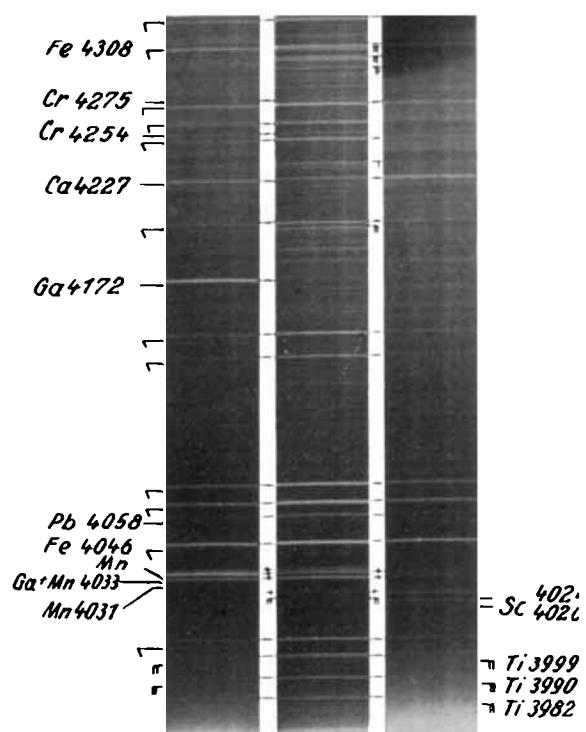


Abb. 5.



e d c b a

Abb. 6.



c b a

Abb. 8.

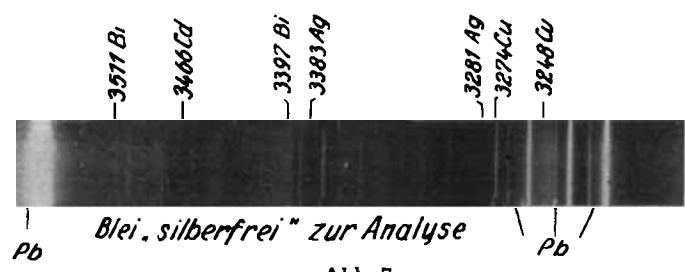
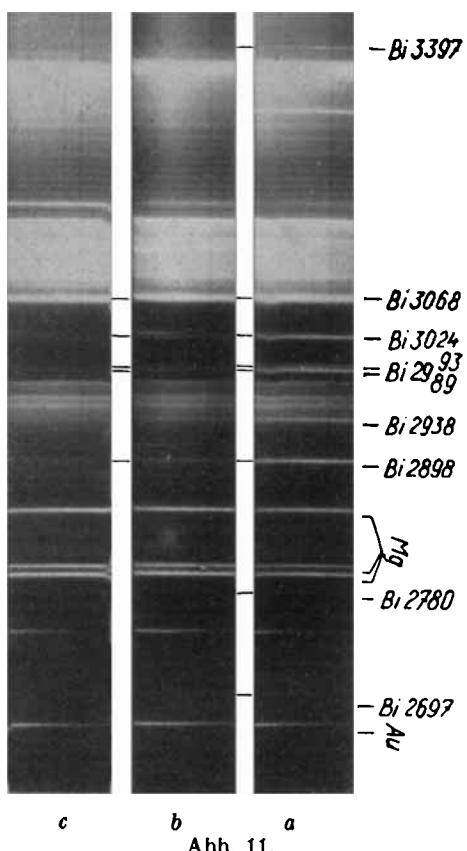


Abb. 7.



c b a

Abb. 11.

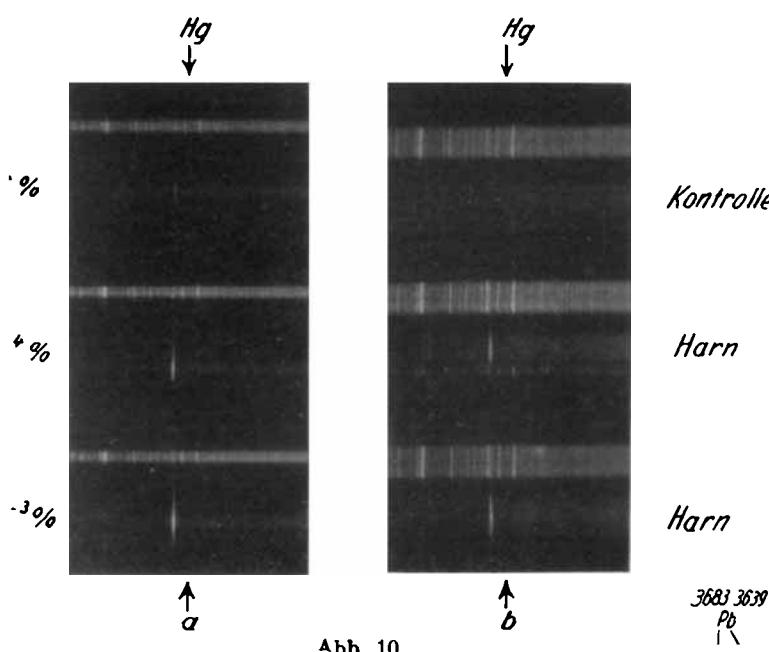


Abb. 10.

3683 3639 3274 3247 Sn 3262
Pb Cu Sn
Ni 3051 Fe 3020-21 Sn 2863 Pb 2833 Sn 2706

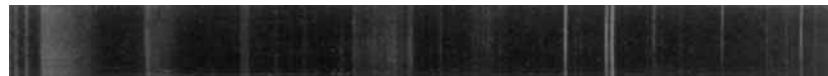


Abb. 12.

der Nachweis von Bi in Pb genannt sei, weil Bi der größte Schädling für die Akkumulatoren zu sein scheint. Und noch aus einem zweiten Grund halte ich diese Nachweisempfindlichkeit für vorhanden: weil wir in Metallen der Reinheitsstufe V ($\Delta = < 10^{-3}\%$) noch stets mit Leichtigkeit Verunreinigungen finden konnten.

Aber dieser Punkt der spektralanalytischen Methode scheint mir nicht einmal der wichtigste zu sein, zumal es vorerst noch an Anhaltspunkten fehlt, welche Mengen von Zusätzen etwa für die Metalltechnik schädlich sind, während man allerdings den großen Einfluß geringster Spuren auf den Verlauf katalytischer Reaktionen und auf die physikalisch-theoretisch wichtige Supraleitfähigkeit wenigstens qualitativ kennt. Für den analytischen Chemiker möchte ich ihre besondere Bedeutung⁷⁾ in folgender Regelung des Arbeitsganges sehen:

Man macht vor jeder chemischen Analyse von der auf Metalle und Metalloide zu analysierenden Substanz — gleichgültig in welcher Form sie vorliegt — eine

⁷⁾ Ich sehe dabei ab von den speziellen quantitativen spektralanalytischen Untersuchungen (vgl. Vortrag Feußner).

Spektralaufnahme im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Man weiß dann aus dieser Aufnahme mit einem Schlag, welche Elemente überhaupt in der Probe enthalten sind; man weiß auch, wenn man einmal etwas Erfahrung hat, die Größenordnung ihrer Mengen, besonders wenn es sich um kleine Mengen handelt. Man weiß schließlich, welche Elemente vielleicht vermutet waren, aber nicht in spektralanalytisch nachweisbaren Beträgen vorhanden sind. Der Chemiker kann also über den einzuschlagenden Arbeitsgang disponieren, da er ja weiß, worauf er zu achten, worauf er nicht zu achten hat. Er wird im besonderen ganz unerwartete Elemente finden. Auch bei der weiteren Durchführung der chemischen Analyse bewährt sich eine eingeschaltete spektrographische Prüfung bei der Feststellung, ob eine Substanz vollständig ausgefällt ist, ob bei einer Fällung eine andere Substanz mitgerissen wurde. Der so sehr geringe Zeitaufwand einer solchen spektralanalytischen Prüfung kommt bei wichtigen Analysen gar nicht in Betracht, im Gegenteil dürfte die spektralanalytische Prüfung sehr langwierige chemische Arbeitsgänge ganz unnötig machen.

[A. 65.]

Die galvanische Versilberung von phosphorhaltigem Grundmetall.

Ein Beitrag zur Frage der elektrolytischen Entfettung.

(Eingeg. 25. April 1933.)

Von Bergrat Dr. MOSER, Dr. K. W. FRÖHLICH und Dr. E. RAUB; Schwäb. Gmünd, Forschungsinstitut für Edelmetalle. Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Unserem Institut werden von Zeit zu Zeit aus Silber-Kupfer-Legierung hergestellte Gegenstände zur Untersuchung eingeschickt, die beim galvanischen Überziehen mit einer Feinsilberschicht streifenweise teils mit zahllosen Poren, teils auch mit Warzen besetzt dem Silberbad entnommen worden sind und bei der darauffolgenden Nachbehandlung (Kratzen, Polieren) entsprechende, meist streifig orientierte Fehler behalten haben (Abb. 1). Da verschiedentlich nachgewiesen werden konnte, daß die für das Versilbern erforderlichen Arbeitsbedingungen eingehalten worden waren und daß auch das betreffende galvanische Bad die vorschriftsmäßige Zusammensetzung und Temperatur gehabt hatte, blieb nichts anderes übrig, als die Ursache für die mißratene Versilberung in der Beschaffenheit des Grundmetalls zu suchen. Dieses, meist aus 80 oder 83,5% Silber, Rest Kupfer bestehend, unterschied sich bei den beanstandeten Stücken äußerlich in keiner Weise von solchen mit gesunder Versilberung; wohl aber brachte die mikroskopische und noch mehr die chemische Analyse das auffallende Ergebnis, daß gerade bei allen mit dem charakteristischen Fehler behafteten Stücken das Grundmetall mehr oder weniger geringe Mengen von Phosphor enthielt. An sich ist die häufige Anwesenheit von Phosphor in solchen Legierungen erklärlich, da die Silberwarenindustrie wie kaum eine andere auf die Wiederverwendung ihrer Abfälle bedacht sein muß und demzufolge ihren Schmelzen zwecks Desoxydation Phosphorkupfer zusetzt. Aber es lag nahe, die hierbei häufig zurückbleibenden überschüssigen Phosphorgehalte, zwischen 0,008 und 0,2% gefunden, für das Zustandekommen der oben geschilderten Fehlererscheinung verantwortlich zu machen. In der Tat ergab eine Reihe von Versilberungsversuchen, die mit teils phosphorfreien, teils phosphorhaltigen Probeblechen vorgenommen wurden, das Auftreten der nämlichen Fehler bei den letzteren. Allerdings wurden auch bei den nicht mit Phosphor legierten Silberblechen mitunter zwar nicht die gleichen, aber doch ähnlich mißratene Versilberungen erzielt. Im folgenden wird gezeigt werden,

dass in beiden Fällen ein ursächlicher Zusammenhang besteht und dass es bei Anwesenheit von Phosphor oder aber auch von nennenswerten Mengen Kupferoxydul im Grundmetall für das Ausfallen der Versilberung von entscheidender Bedeutung ist, wie der betreffende Gegenstand vor der Versilberung vorbehandelt wurde.

Die Vorbehandlung besteht allgemein in der Herstellung einer sauberen glatten Oberfläche durch Schleifen mit Bimsmehl, Vorpöltern und darauffolgendes Entfetten; mitunter wird auch noch ein Beizen mit sauren oder cyankalischen Lösungen zwischengeschaltet. Das Entfetten geschieht durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln, durch Abbürsten mit Kalk, Abköchern mit alkalisch reagierenden Lösungen oder schließlich, indem man den betreffenden Gegenstand in einem alkalischen Bad als Kathode schaltet. Letztere sehr häufig angewandte Methode nutzt neben der verseifenden Wirkung des kathodisch gebildeten konzentrierten Alkalis noch die mechanische, abhebende Wirkung des zweckmäßig unter hoher Stromdichte entwickelten Wasserstoffs aus.

Gerade diese zuletzt beschriebene Art der elektrolytischen Entfettung ist es aber, die, wie mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, beim Vorliegen eines phosphorhaltigen, unter Umständen auch kupferoxydulhaltigen Werkstoffes die Voraussetzungen für ein Mißlingen der nachfolgenden Versilberung schafft. In den in Frage kommenden Legierungen (Ag-Cu) tritt der Phosphor immer als Verbindung Cu₃P (3-Kupfer-Phosphid) auf¹⁾. Obschon diese Verbindung recht stabil ist und von molekularem Wasserstoff selbst bei 900° noch nicht, geschweige denn bei Zimmertemperatur zersetzt wird, unterliegt sie doch dem Angriff von kathodisch entwickelten Wasserstoffatomen. Hängt man z. B. handelsübliches 14%iges Phosphorkupfer, dessen Zusammensetzung annähernd der Verbindung Cu₃P entspricht, als Kathode in eine Sodalösung, so tritt ein starker Geruch nach Phosphin auf, während ein dunkler

¹⁾ Moser, Fröhlich u. Raub, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 225 [1932].