

## Herkunftsuntersuchungen.

Von Dr. IDA NODDACK und Dr. WALTER NODDACK, Berlin.

(Eingeg. 1. September 1934.)

Vor einigen Jahren wurde in zwei Vorträgen<sup>1)</sup> gezeigt, daß die moderne chemische Analyse mit ihren physikalischen Hilfsmitteln durch ihre außerordentliche Empfindlichkeit in der Lage ist, aus der chemischen Zusammensetzung von nahezu beliebigen Substanzen Schlüsse zu ziehen, deren Hauptwert gar nicht mehr auf chemischem Gebiete liegt. Unter den damals gegebenen Beispielen waren mehrere, die den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Herkunft betrafen.

Die damals gegebene Anregung zur weitgehenden Anwendung der chemischen Analysenresultate für die Lösung abseits liegender Probleme ist von vielen Seiten beachtet worden, wie eine Reihe von speziellen Arbeiten und zahlreiche Anfragen beweisen. Da nun das Interesse von Forschern aus den verschiedenen Wissensgebieten an derartigen Anwendungsgebieten der chemischen Analyse immer mehr zunimmt, wollen wir hier untersuchen, inwieweit sich für den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Herkunft schon heute allgemeine Gesichtspunkte aufstellen lassen. Weiterhin sollen einige Beispiele auf neue Anwendungsgebiete hinweisen.

### I. Problemstellung.

Wenn man die Herkunft von irgendeinem Stoff ermitteln will, so muß man an ihm Eigenschaften feststellen, die ihm aus seiner Vergangenheit her „anhaften“. Von derartigen Eigenschaften lassen sich sehr viele namhaft machen. Der Chemiker wird zuerst an die chemische Zusammensetzung denken. Weiterhin muß man sich darüber klar sein, was man eigentlich als Herkunft bezeichnen will. Letzten Ursprungs stammen alle Produkte auf unserm Planeten (mit Ausnahme des meteorischen Materials) aus den Substanzen der Erdrinde. In vielen Fällen wird man wirklich nach der ersten „mineralischen“ Herkunft fragen und damit entweder einen Ort oder ein Mineral der Erdoberfläche meinen. Manchmal will man aber nur wissen, wo ein Gegenstand hergestellt wurde oder welche technischen Verfahren zu seiner Darstellung verwandt wurden. Ein andermal ist man zufrieden, wenn man von mehreren gleichartigen Dingen angeben kann, ob sie vom selben Ort oder aus demselben Rohstoff stammen, ohne daß die nähere Erkenntnis des Ortes oder des Ausgangsstoffes notwendig ist. Bei biologischen Problemen möchte man feststellen, ob eine Reihe von Lebewesen örtlich zusammen vorkam oder man will ergründen, wovon sich ein Tier genährt hat. Alle diese Fragen und noch viele mehr lassen sich unter Umständen aus der chemischen Zusammensetzung beantworten. Allerdings muß man dabei eine ganze Reihe von Gesichtspunkten beachten, auf die wir jetzt näher eingehen wollen.

### II. Haupt- und Nebenbestandteile.

Die meisten Substanzen, die dem Analytiker vorgelegt werden, bestehen aus verhältnismäßig wenigen Hauptbestandteilen. Außer diesen Elementen, deren Prozentsatz durch die quantitative chemische Analyse erfaßt wird, enthalten alle Stoffe Nebenbestandteile. Die Masse dieser Nebenbestandteile ist manchmal sehr klein (z. B. bei reinen Metallen), zuweilen (z. B. bei Mineralien) recht groß. Die Zahl der erkennbaren Nebenbestandteile steigt mit der analytischen Empfindlichkeit. Wir konnten kürzlich zeigen<sup>2)</sup>, daß man bei genügender Empfindlichkeit

in allen Mineralien alle Elemente nachweisen kann, und daß es für jedes chemische Element eine statistische Grenzkonzentration gibt, unterhalb der es „allgegenwärtig“ ist.

Auch in allen bisher in dieser Richtung untersuchten Kunstprodukten und Organismen tauchen immer mehr Nebenbestandteile auf, wenn man die analytische Empfindlichkeit steigert, und wir glauben, daß auch bei diesen Substanzen der Satz von der Allgegenwart aller Elemente gilt.

Worher kommen nun die Nebenbestandteile in alle Materialien? Jeder kleine Teil unserer Erdoberfläche, selbst jeder Kubikzentimeter, enthält alle chemischen Elemente in einer Reihenfolge der Konzentrationen, die erstens durch die absolute Häufigkeit der Elemente und zweitens durch seine geochemische Entwicklungsgeschichte bedingt ist. Diese „Konzentrationsfolge“ ist ein Charakteristikum des Ortes, und man kann zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Kubikzentimeter aus verschiedenen Gegenden der Erdoberfläche genau die gleiche Konzentrationsfolge bei den bekannten 89 Elementen haben, außerordentlich klein ist.

Wenn nun aus einem Teil der Erdrinde anorganische oder organische Produkte entstehen, so bauen sie sich — wie bereits erwähnt — meist aus wenigen elementaren Hauptbestandteilen auf. Außerdem nehmen sie von allen anderen vorhandenen Elementen einen gewissen Betrag mit. Die Größe dieses Betrages hängt von der lokalen Konzentration der einzelnen Elemente ab, vor allem aber von den Gesetzen, die die Entstehung der verschiedenen Produkte regeln. Werden nun aus den „Primärprodukten“ sekundäre Produkte dargestellt, so findet wieder ein Eindringen aller vorhandenen Elemente in die neuen Stoffe statt.

Man erkennt, daß diese kleinen Beimengungen in der Tat eine Eigenschaft sind, die jedem Körper von seiner Vergangenheit her „anhängt“. Wenn es also gelingt, die zur Charakteristik brauchbaren Nebenbestandteile einer Substanz quantitativ zu erfassen, wenn man die gleichen Nebenbestandteile in den möglichen Ausgangsmaterialien und außerdem den Teilungskoeffizienten für jeden Nebenbestandteil bei seinem Übergang vom Ausgangsstoff zum Produkt kennt, so muß es möglich sein, aus der Zusammensetzung der Produkte auf ihre Herkunft zu schließen.

### III. Empfindlichkeit der Analyse.

Unsere modernen analytischen Methoden besitzen z. T. eine recht hohe Empfindlichkeit. Mit chemischen Mikroreaktionen vermag man zuweilen in 1 g noch 0,001 mg einer Beimengung nachzuweisen. Die Röntgenspektroskopie zeigt bei Verwendung von 0,1 mg Substanz 0,01%, d. h.  $10^{-4}$  g, an. Im optischen Spektrum kann man  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  g erkennen. Noch empfindlicher sind die radioaktiven Methoden, mit denen man kurzlebige Radioelemente noch in außerordentlich kleiner Menge nachweisen kann<sup>3)</sup>.

Für den vorliegenden Fall des Herkunftsnachweises kommt man nur selten mit direkten Nachweismethoden aus. Man muß chemische oder physikalische Anreicherungsverfahren anwenden, um die gesuchten Stoffe so weit zu konzentrieren, daß sie nach irgendeiner Methode

<sup>1)</sup> Vgl. W. Noddack, Metall u. Erz 29, 67 [1932], und Ergebn. d. techn. Röntgenkunde III, 67 [1933].

<sup>2)</sup> I. Noddack u. W. Noddack, Svensk kem. Tidskr., September 1934.

<sup>3)</sup> Entsprechende Fortschrittsberichte in dieser Ztschr., z. B. Scheide, Gerlach, Paneth, H. Fischer. Vortragsreihe „Spurensuche“ in Würzburg.

nachweisbar sind. Im Prinzip bestehen die Anreicherungsverfahren, die wir in sehr vielen Fällen für die Analyse benutzten, darin, daß man die Hauptsubstanzen durch eine gemeinsame oder durch mehrere Reaktionen wegschafft. Als Beispiel sei eine Goldprobe gegeben, bei der die kleinen Beimengungen bestimmt werden sollen. Man stellt eine Goldchloridlösung her und führt das  $\text{AuCl}_3$  durch Schütteln mit Äther weitgehend in diesen über. Die kleine im Wasser verbliebene Goldmenge enthält dann die Verunreinigungen angereichert, die nicht in den Äther übergehen. Natürlich muß man bei dem genannten Verfahren die Teilungskoeffizienten Wasser/Äther für die anzureichernden Elemente genau kennen.

Arbeitet man mit Substanzmengen, die leicht zu handhaben sind, d. h. mit etwa 10–50 g, und legt mittlere Anreicherungen von etwa 1000 bis 10 000 zugrunde, so ist man in der Lage, mit den heutigen Nachweismethoden noch Verunreinigungen der Stammsubstanz von  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  sicher quantitativ nachzuweisen.

Man kann selbstverständlich die Empfindlichkeit noch erheblich weiter treiben, indem man, wie wir es beim Rhenium taten, von 1 kg ausgeht und Anreicherungen vom Faktor 1 000 000 erzielt. Es lassen sich in solchen Fällen bei einigen Elementen noch Gehalte der Ausgangssubstanz von  $10^{-11}$  feststellen.

#### IV. Allgemeine Gesichtspunkte.

In den meisten Fällen genügen also die heutigen analytischen Methoden, um alle gesuchten Beimengungen sichtbar zu machen. Es erhebt sich aber die Frage, ob wir die große Empfindlichkeit der Methoden voll ausnutzen können. Wie schon in Abschnitt I angeführt wurde, mehrt sich die Zahl der erkennbaren Verunreinigungen mit wachsender Empfindlichkeit, und es gibt für jedes Element eine „Allgegenwartskonzentration“. Bei einigen häufigen Elementen, wie z. B. O, Si, Mg, Ca und Fe, liegt diese „Allgegenwartskonzentration“ schon bei  $10^{-5}$ , bei einigen anderen, wie Al, S, Cu, Zn, As und Pb, bei  $10^{-6}$ , bei allen übrigen nichtradioaktiven Elementen oberhalb  $10^{-9}$ . Die Kennzeichnung und Herkunftsbestimmung von Produkten durch die Konzentration einzelner Nebenbestandteile hat daher nur einen Sinn, solange man sicher ist, daß die Konzentration der nachgewiesenen Beimengungen merklich oberhalb ihrer Allgegenwartskonzentration liegt.

Man wird daher zur Herkunftsbestimmung nur seltene Elemente benutzen, bei denen die Allgegenwartskonzentration möglichst tief liegt. Aber auch bei derartigen Elementen sind noch einige Einschränkungen zu machen. Es gibt seltene Elemente, die in den meisten Mineralien nur in außerordentlich kleiner Konzentration vorkommen, in einigen wenigen Mineralien aber besondere Höhepunkte der Anreicherung besitzen; zu diesen Elementen gehören Mo, Bi und die Platinmetalle. Diese Elemente sind für die Herkunftsbestimmung gut geeignet. Andere seltene Elemente, wie z. B. Se, Te und Hg, sind mit wenigen Ausnahmen über die ganze Zahl der bekannten Mineralien nahezu gleichmäßig dispergiert. Derartige Grundstoffe sind naturgemäß als Charakteristika nicht zu gebrauchen.

Schließlich soll noch auf zwei bereits erwähnte Schwierigkeiten näher eingegangen werden, die oft eine Herkunftsbestimmung illusorisch machen können: die Änderung der Konzentrationen von Nebenbestandteilen bei der Entstehung eines Produkts und die Einschleppung von Verunreinigungen während der Untersuchung.

Bei der Entstehung eines Produktes aus einem Mineral erfahren die einzelnen Nebenbestandteile des Minerals

oft große und sehr verschiedene Änderungen ihrer Konzentration, wenn sie in das Produkt übergehen. So kann man z. B. aus dem hohen Galliumgehalt einer Aluminiumprobe nicht auf einen besonders galliumreichen Bauxit oder Kryolith schließen, wenn man nicht weiß, aus welchem Stadium der Elektrolyse das Aluminium stammt (Gallium reichert sich in den ersten Anteilen der elektrolytischen Abscheidung an). Ebenso wenig erlaubt der relativ hohe Prozentsatz an Germanium in einer Bronze einen Rückschluß auf besonders germaniumreiche Kupfer- oder Zinnminerale, wenn man nicht nachweisen kann, daß die Legierung nicht zufällig mit einer an Germanium reichen Holzkohle erschmolzen wurde. Aus einem merklichen Silbergehalt von Korallen darf man nicht auf einen besonderen Silberreichtum des Meerwassers in der Umgebung dieser Korallen hoffen, wenn man nicht den Akkumulationsfaktor dieser Lebewesen für das Element Silber kennt.

Diese wenigen Beispiele mögen zeigen, daß es unmöglich ist, allgemeingültige Regeln für den Verteilungskoeffizienten einzelner Elemente zwischen Ausgangsmaterial und Produkt anzugeben.

Bei unseren Untersuchungen über die Herkunft verschiedener mineralischer, pflanzlicher und tierischer Produkte zeigte es sich, daß man oft zu brauchbaren Resultaten gelangt, wenn man nicht die absolute Konzentration einzelner Elemente im Ausgangsstoff und im Produkt als Charakteristikum für die Herkunft wählt, sondern das Verhältnis der Konzentrationen von mehreren einander sehr ähnlichen Nebenbestandteilen. Geeignete Gruppen solcher Elemente sind Nb—Ta, Mo—Re, Co—Ni, die Platinmetalle, Ga—In—Tl, die dreiwertigen Erden. Bei Verwendung dieser Gruppen als Reagens für die Herkunft von Produkten muß man allerdings in Kauf nehmen, daß die einzelnen Glieder einer solchen Gruppe selten so große Konzentrationsunterschiede aufweisen, wie es sonst bei einander wenig verwandten Elementen häufig der Fall ist. Dafür hat man aber den Vorteil, daß derartige Gruppen bei starken Änderungen der Gruppenkonzentration, wie sie beim Schmelzen, Verhüten, beim Lösen oder Auslaugen und bei biologischen Anreicherungsprozessen vorkommen, eine oft erstaunliche Konstanz der Relativkonzentrationen ihrer Glieder bewahren und selbst nach zahlreichen chemischen Umformungen, die mit der Hauptsubstanz vorgenommen wurden, dieser noch deutlich den Stempel ihrer Herkunft aufprägen.

Bei chemischen Untersuchungen mit sehr niedrig liegenden Empfindlichkeitsgrenzen macht sich oft die Einschleppung von Verunreinigungen störend bemerkbar. Aus den Gefäßen und Reagenzien, aus dem Staub der Luft, aus den Trägersubstanzen bei der optischen und bei der Röntgenaufnahme gelangen fremde Verunreinigungen in die Analysesubstanzen und fälschen die Resultate. Auch für die Berücksichtigung dieser Fehlerquellen lassen sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen. Die einzige stets brauchbare Kontrolle ist der unter Einhaltung aller Bedingungen angestellte Blindversuch. Zahlreiche in dieser Richtung unternommene Untersuchungen haben uns gezeigt, daß man bei sorgfältigem Arbeiten für alle Elemente, die keine allzu hohe Allgegenwartskonzentration besitzen, noch herab bis zu  $10^{-7}$  den einwandfreien quantitativen Nachweis führen kann.

#### V. Gesichtspunkte für die Herkunftsbestimmung von metallischen Werkstoffen.

Alle metallischen Werkstoffe werden aus Mineralien und Erzen gewonnen. Bei der Verwendung ihrer Beimengungen zur Herkunftsbestimmung gelten zunächst die

in Abschnitt IV dargelegten Gesichtspunkte. Darüber hinaus müssen aber gerade bei den Metallen noch einige Bedingungen beachtet werden, die die Zahl der zur Charakterisierung brauchbaren Beimengungen einschränken. Alle diese einschränkenden Bedingungen lassen sich wohl am besten an einem Beispiel erkennen.

Es soll z. B. die Herkunft eines Kupfers ermittelt werden, das nicht nach modernen elektrolytischen Verfahren, sondern einfach durch einen Reduktionsprozeß mittels Kohle aus Kupfererzen dargestellt wurde. Wir finden in dem Kupfer 1% Zink. Unter einer Anzahl von Kupfererzproben, die ebenfalls auf ihren Zinkgehalt untersucht werden, finde sich eines, das ebenfalls 1% (vom Cu) Zink besitzt. Dann dürfen wir noch nicht den Schluß ziehen, daß das untersuchte Kupfer aus diesem Erz stammt. Zink findet sich in fast allen Kupfererzen in größerer Konzentration; bei dem Reduktionsprozeß vermindert sich der Zinkgehalt des Kupfers, da Zink als unedles Metall z. T. in die Schlacke geht. Wieviel aber in die Schlacke geht, hängt von den meist unbekannten Reduktionsbedingungen ab. Gleicher Zinkgehalt von Metall und Erz läßt also noch keinen Schluß auf die Herkunft des Metalles zu. Ebenso wenig kann man den gleichen Zinkgehalt zweier Kupferproben als Beweis für ihre gemeinsame Herkunft aus einem Erz benutzen. Jedes Umschmelzen einer Probe und selbst die Bearbeitung in der Hitze ändert den Zinkgehalt. Aus ähnlichen Gründen ist eine Reihe anderer Elemente für Identitäts- und Herkunftsschlüsse beim Kupfer unbrauchbar.

Weiterhin möge das Kupfermetall eine kleine Menge, z. B. 0,02%, Arsen enthalten. Kupfererze enthalten je nach ihrer Zusammensetzung und nach ihrem Fundort sehr verschiedene Arsenkonzentrationen, die von 20 bis 0,01% schwanken. Trotzdem ist Arsen für Herkunftsschlüsse unbrauchbar wegen der in Abschnitt I angeführten zu hohen Allgegenwartskonzentration dieses Elements. Arsen kommt in zahlreichen Mineralien, Erzen, Kohlenaschen und Wässern in Konzentrationen vor, die ähnlich groß sind wie der oben angeführte Wert von 0,02%; es kann bei der Verhüttung, bei der Verarbeitung, beim Gebrauch und beim Lagern in kleiner Menge in das Kupfer gelangen, wodurch eine Bestimmung der Herkunft des Metalls aus seinem Arsengehalt unmöglich gemacht wird.

Eine weitere Einschränkung erfährt die Zahl der für Herkunftsbeweise brauchbaren Elemente durch unsere Untersuchungen über die lokale Schwankung der Gehalte an Nebenbestandteilen. In den Kupfererzen sind kleine Mengen von Silber und Gold vorhanden. Die Konzentrationen dieser Edelmetalle sind außerordentlich stark vom Fundort abhängig, und man könnte daran denken, den Silber- und Goldgehalt, der ja beim Reduktionsprozeß vollständig im Kupfer erhalten bleibt, für die Bestimmung der Herkunft des Kupfermetalls zu benutzen. Leider aber ließ sich zeigen, daß auch in verschiedenen Erzproben, die von demselben Fundort stammen, der Ag- und Au-Gehalt sehr verschieden sein kann, so daß auch diese beiden Metalle für Herkunftsbestimmungen beim Kupfer immer nur mit Vorsicht zu verwenden sind.

Diese Ausführungen zeigen, daß zahlreiche Elemente für Herkunftsbestimmungen ausscheiden. Man erkennt ferner, daß es wegen der chemischen Operationen, die bei der Darstellung des Kupfers aus dem Erz vorgenommen werden, fast immer gewagt ist, aus der Gleichheit der Konzentrationen einer Verunreinigung in Erz und Metall auf gemeinsame Herkunft zu schließen. Will man einen Schluß über die mineralische Herkunft eines Kupfers mit einiger Sicherheit ziehen, so muß man bei

der Auswahl der charakteristischen Nebenbestandteile folgendermaßen vorgehen:

Man sucht sich eine oder mehrere Gruppen von chemischen Elementen, die folgenden Bedingungen genügen:

1. Die einzelnen Glieder der Gruppe müssen einander und auch dem Kupfer geochemisch ähnlich sein, so daß ihr ständiges Vorkommen in Kupfererzen vorausgesetzt werden kann.
2. Die Glieder der Gruppe müssen einander in ihrem Verhalten beim Verhüttungsprozeß so ähnlich sein, daß bei der Kupferdarstellung das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Glieder erhalten bleibt.
3. Die Elemente der Gruppe dürfen in den Kupfererzen nicht stets in großer Konzentration vorkommen, sondern es sollen nach Möglichkeit relativ oder absolut seltene Elemente sein.
4. Die „Allgegenwartskonzentration“ der Elemente der Gruppe muß erheblich niedriger liegen als die im Metall und im Erz nachgewiesene Konzentration.
5. Die relative Häufigkeit der Elemente der Gruppe im Kupfererz muß an einem Fundort möglichst konstant sein.

Natürlich lassen sich, ebenso wie beim Kupfer, auch bei anderen Nutzmanmetallen die für die Herkunftsbestimmung brauchbaren Elemente und Gruppen feststellen. In der Tabelle 1 haben wir auf Grund zahlreicher Untersuchungen, die wir an Metallen bekannter Herkunft und an den dazugehörigen Erzen ausführten, die für die Herkunftsbestimmung brauchbaren und unbrauchbaren Elemente und Gruppen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Werkstoff	Nebenbestandteile für die Herkunftsbestimmung	
	brauchbar	unbrauchbar
Kupfer . .	Mo—Re, Ga—In—Tl, $\Sigma$ Pt	Zn, As, Ag—Au, S—Se—Te
Zinn . . .	Mo—Re, $\Sigma$ Pt	Ti—Zr—Hf—Th, Fe, Ge—Pb, Nb—Ta—W
Zink . . .	Ga—In—Tl, Ag—Au, Cd	Fe—Co—Ni, Cu, As, Mn, Pb
Blei . . .	Ga—In—Tl, $\Sigma$ Pt, Bi	As—Sb, Ag—Au, Zn—Cd, Cu, Sn
Silber . .	Sb—Bi, $\Sigma$ Pt	Cu—Au, Zn—Hg, As, Pb
Gold . . .	Ge—Sn, Bi, $\Sigma$ Pt	Cu—Ag
Eisen . .	Co—Ni, Mo—Re, $\Sigma$ Pt, Ge, W	Si, Mn, Cr, P—As, S—Se—Te
Nickel . .	Mo—Re, $\Sigma$ Pt	Co—Fe, Cu, As, Pb
Aluminium	Be, V, U, Erden	Mg, Si, Fe—Co—Ni, Cu, Zn, Ga, As.

Man wird bei Herkunftsbestimmungen von reinen Metallen die genannten brauchbaren Elemente oder Elementgruppen entweder direkt nachweisen oder sie — bei zu kleiner Konzentration — zuerst chemisch anreichern und dann zum Nachweis bringen.

Bei Untersuchungen von Legierungen aus zwei oder mehr Metallen muß man darauf achten, daß man nur Beimengungen verwendet, die bei allen Einzelmetallen brauchbar sind.

Ähnlich wie bei den metallischen Werkstoffen lassen sich auch bei anderen Körperklassen, z. B. Baustoffen, Farben, Textilien, Organismen usw., brauchbare und unbrauchbare Beimengungen für die Herkunftsbestimmungen angeben. — Auf die Auswahl dieser Beimengungen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Schließlich sei bemerkt, daß unter gewissen Umständen auch Beimengungen, die in der Tabelle I als unbrauchbar angegeben sind, zur Herkunftsbestimmung herangezogen werden können.

## VI. Anwendungsgebiete.

Im folgenden haben wir eine Anzahl von Untersuchungen zusammengestellt, bei denen die quantitative Feststellung der kleinen Beimengungen bereits zu Erfolgen in bezug auf die Ermittlung der Herkunft der Produkte geführt hat. Da es sich in den meisten Fällen um einzelne Prüfungen und nur selten um systematische Reihenuntersuchungen handelte, ist es bei der Vielseitigkeit der Materialien und der Ziele schwer, eine einwandfreie Klassifizierung vorzunehmen. Es wurde hier die Einteilung in die vier Gebiete: Gleiche Herkunft, Entstehungsort, Ausgangsmaterial und Zeitliche Einflüsse gewählt. Bei jedem Gebiet sind ein oder mehrere Beispiele näher ausgeführt.

**1. Gleiche Herkunft.** Da alle irgendwie entstandenen Produkte in ihren kleinen Beimengungen den Stempel ihrer Herkunft tragen, muß es möglich sein, aus dem gleichen Betrag der gleichen Beimengungen bei mehreren äußerlich gleichartigen Produkten auf gleiche Herkunft zu schließen oder aus der Verschiedenheit ihrer Beimengungen den Beweis für verschiedene Herkunft zu führen. Diese Art der Herkunftsbestimmung ist von allen die leichteste und einwandfreieste, da man nur mehrere gleichzeitig vorhandene Substanzen chemisch zu untersuchen und nicht nach Indizien für die Herstellungsart oder nach Ausgangsstoffen zu suchen braucht.

Untersucht wurden bisher: Baumaterialien, Bronzen, Chemikalien, Edelsteine, Erze, Farben, Fossilien, Geschosse, Gläser, Hölzer, Keramiken, Kohlen, Legierungen, Lötmittel, Maschinenteile, Meteoriten, Mineralien, Munition, Münzen, Organismen, Papier, Textilien und Zahnfüllungen.

Beispiele: Bei einer Maschine, deren Konstruktion einem ausländischen Patent unterlag, waren nach Verschleiß einige Gußstahlteile ersetzt worden. Es war die Streitfrage, ob diese Teile unter Patentverletzung im Inlande nachgemacht worden waren. Durch Untersuchung alter und neuer Teile der Maschine ließ sich aus dem Konzentrationsverhältnis der Eisenbeimengungen  $Ni : Co$  und  $Mo : Re$  einwandfrei der Tatbestand ermitteln.

Bei den Farbgläsern eines alten Kirchenfensters zeigte sich an einigen Stellen, die ursprünglich offenbar gleich gefärbt waren, eine verschiedene Verfärbung. Es tauchte die Vermutung auf, daß bei einigen Gläsern ein nachträglicher Ersatz stattgefunden habe. Die Untersuchung der Gläser auf ihre Beimengungen machte es aber wahrscheinlich, daß sie alle aus derselben Zeit stammten.

An einer Reihe von Fleischkonserven ließ sich nicht mehr erkennen, ob sie deutscher oder argentinischer Herkunft waren. Die Proben wurden getrocknet, verascht und die kleinen Beimengungen der Aschen mit denen von bekannter Herkunft verglichen. Es zeigte sich, daß die fraglichen Proben mit großer Wahrscheinlichkeit deutscher Herkunft waren.

**2. Entstehungsort.** Bei vielen Produkten und Gegenständen ist es von Interesse, ihren Entstehungsort kennen zu lernen, da man aus dieser Kenntnis häufig wichtige geologische, kulturgeschichtliche, technische, biologische oder kriminalistische Schlüsse ziehen kann. Wir haben uns aus diesen Gründen seit etwa zehn Jahren mit der systematischen Bearbeitung derartiger Probleme beschäftigt. Die Beantwortung der Frage nach dem Orte der Entstehung eines Gegenstandes ist meist nicht leicht, da man hierfür nicht nur das Produkt selbst, sondern auch die Verhältnisse am Entstehungsort kennen und außerdem wissen muß, daß die Verhältnisse an anderen Orten auch wirklich andere sind. Am einfachsten liegt der Fall noch, wenn sich die Frage nach dem Entstehungsort mit

der unter 3. geschilderten nach dem Ausgangsmaterial deckt, wenn also, um ein Beispiel zu nennen, Erze am Fundort verhüttet wurden und die daraus gewonnenen Werkstoffe ebenfalls in der Nähe des Ortes ihrer Darstellung vorhanden sind. Schwieriger wird das Problem, wenn, um bei dem Metallbeispiel zu bleiben, die fertigen Metallprodukte in eine andere Gegend versandt wurden, oder wenn zwar das Erz am Fundort verhüttet wurde, das gewonnene Metall aber verschickt und an anderen Orten weiterverarbeitet wurde. Dann bleibt nur übrig, alle in Frage kommenden Orte und technischen Anlagen auf ihre Beimengungen zu untersuchen und unter Heranziehung aller anderen außerhalb der Chemie liegenden Schlussfolgerungen die Beantwortung der Herkunftsfragen zu versuchen. Bei der Untersuchung von Produkten, die aus alten Zeiten stammen, in denen es nur wenige kleine Hüttenzentren und wenige Handelswege gab, wird man auf diesem Wege oft zu schönen Resultaten kommen. In unserer Zeit, wo man Erze über die ganze Erde transportiert, Rohprodukte der verschiedenen Länder mischt und die Halb- und Fertigwaren wiederum weit verschickt, wird eine Entscheidung über den Entstehungsort oftmals kaum möglich sein.

Meist wird das Problem für den Chemiker in der Weise gestellt werden, daß schon verschiedene Anhaltspunkte über den Entstehungsort vorliegen, so daß der Analytiker nur zwischen wenigen Möglichkeiten entscheiden soll.

Man erkennt, daß das hier aufgeworfene Problem der Feststellung des Entstehungsortes von Gegenständen außerordentlich vielseitig und schwierig ist. Dafür dürfte es aber auch eines der dankbarsten Gebiete der analytischen Chemie sein, denn es wird auf den verschiedensten Wissensgebieten die Lösung von Fragen möglich machen, deren Beantwortung bisher unmöglich schien.

Wir untersuchten bisher folgende Produkte im Hinblick auf ihren Entstehungsort: Asphalt, Brennstoffe, Bronzen, Eisen, Erze, Gold, Kunststeine, Mineralien, Schleifmittel, Silber, Tantal, Wolfram und Zemente.

Beispiele: Von besonderem kulturgeschichtlichen Interesse dürfte die Untersuchung prähistorischer und antiker Werkstoffe sein, da sie uns eine Erweiterung unserer Erkenntnis von dem Alter, der Ausdehnung und der Höhe früherer Kulturen versprechen und uns Aufschluß geben über die Handelswege und den Verkehr in vergangenen Epochen der Menschheitsgeschichte. Untersucht wurden 82 prähistorische Proben aus Gold, Silber, Kupfer, Bronze und Eisen aus Mitteleuropa, Skandinavien, Italien, Griechenland, Kleinasien, China, Indien und Südamerika.

Bei unseren Mineraluntersuchungen analysierten wir Erze derselben Metalle aus den genannten Gegenden und legten Wert darauf, Proben aus Vorkommen zu erhalten, die schon in ältester Zeit ausgebeutet wurden.

Die Ergebnisse sind noch viel zu unvollständig, um weitergehende Schlüsse zu ziehen. Bei 21 norddeutschen Proben aus Kupfer und Bronze ließ sich bisher klar erkennen, daß das Kupfer aus mindestens drei verschiedenen Quellen stammt: aus der Gegend des Harzes, vom Winterberg in der Steiermark und von einer unbekannten Stelle (vielleicht Thrazien). Vom Zinn kommt ein Teil aus Mitteleuropa, ein anderer sicher aus außerdeutschen Vorkommen. — Wir werden diese Untersuchungen noch fortsetzen.

Bei einigen peruanischen Bronzen ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Grube, aus der das Erz gewonnen wurde, ermitteln.

Des öfteren wurden uns Eisen übergeben, die meteorischen Ursprungs sein sollten. Die Entscheidung

ließ sich leicht auf Grund der Konzentrationen der Elementgruppen As—Ge—Ga, P—As und Platinmetalle treffen.

Auch bei technischen Eisen- und Stahlarten läßt sich feststellen, welche Werke z. B. Eisen aus Kiruna in Schweden, welche Eisen aus Lothringen benutzen und in welchen Schmelzen Mischungen beider Vorkommen vorliegen. Bei Eisen- und Stahlsorten ließ sich in mehreren Fällen erkennen, ob sie in deutschen oder englischen Hochöfen erschmolzen waren, und zwar durch Bestimmung der Verunreinigungen, die durch die deutsche oder englische Reduktionskohle in das Eisen gekommen waren.

Aschen von Asphalten zeigen deutlich, ob die Produkte orientalischer oder amerikanischer Herkunft sind.

Mineralien, auch solche, die eine fast identische Bruttozusammensetzung haben, zeigen Unterschiede in der Art und Konzentration ihrer kleinen Beimengungen, selbst wenn sie nur aus verschiedenen Gruben einer Gegend stammen. Dieser Befund störte z. B. außerordentlich bei den ersten Versuchen zur Herstellung größerer Rheniummengen. — Es ist möglich, aus der Feinzusammensetzung von Mineralien auf das Land, die Gegend und sogar die Grube, aus der sie kommen, Schlüsse zu ziehen.

Tiere und Pflanzen nehmen mit der Nahrung Nebenbestandteile des Bodens auf — der Akkumulationsfaktor ist für verschiedene Lebewesen außerordentlich verschieden (vgl. S. 4); dennoch ließ sich in einigen Fällen durch Analyse von Holzaschen und Bestimmung der Beimengungen in Schalen von Meerestieren durch Vergleich mit Individuen bekannter Herkunft der Entstehungsort und Lebensraum bestimmen.

**3. Ausgangsmaterial.** Unter 2. — bei der Ermittlung des Entstehungsortes — wurde angeführt, daß in manchen Fällen die Fragen nach Entstehungsort und Ausgangsmaterial zusammenhängen. Häufig ist dies nicht der Fall, sondern man will nur den Ausgangsstoff feststellen, aus dem ein Produkt gewonnen wurde. Diese Frage wird dem Analytiker besonders oft vorgelegt, und jedem Chemiker sind aus eigener Erfahrung derartige Fälle bekannt. Wir können uns daher in diesem Punkte kurz fassen und wollen nur wenige Beispiele aus der Praxis unseres Laboratoriums anführen.

Beispiele:

An Molybdänstählen läßt sich ermitteln, ob das zugesetzte Molybdän aus amerikanischem Erz (Climax) oder aus norwegischen Vorkommen (Grube Knaben) stammt.

Unsere chemischen Fabriken verwenden als Ausgangsstoffe für die Herstellung der anorganischen und organischen Chemikalien in- und ausländische Rohstoffe. Man ist meist in der Lage, aus den kleinen Beimengungen der Chemikalien auf die Art der verwandten Rohstoffe zu schließen, selbst wenn die Fertigwaren weitgehend gereinigt und sogar wenn der Rohstoff nur zur Reaktion benutzt wurde und im Endprodukt gar nicht mehr vorhanden sein soll.

In europäischen und amerikanischen Fabriken wird eine besonders reine Platinsorte hergestellt, die als „physikalisch reines“ Platin in den Handel kommt. Der Reinheitsgrad wird mit 99,99% und manchmal mit 99,999% angegeben. Reichert man in diesem Platin die Verunreinigungen an, so findet man zahlreiche kleine Beimengungen. Man kann feststellen, ob als Rohmaterial russisches Platinerz, südafrikanische oder kanadische Konzentrate verwendet wurden, ob zum Schmelzen Kalk- oder Zirkon- oder Magnesiagefäße benutzt wurden und aus welchen Fabriken diese Gefäße stammen.

Auch bei Produkten, die mit Hilfe von Katalysatoren dargestellt werden, ließ sich in einigen Fällen die Art und Herkunft des Katalysators ermitteln.

**4. Zeitliche Änderung.** Besitzen zwei Produkte bei ihrer Entstehung eine vollkommen identische Zusammensetzung und befinden sie sich danach eine Zeitlang unter verschiedenen Bedingungen, so können in den Produkten verschiedene physikalische oder stoffliche Veränderungen vor sich gehen. Man ist zuweilen in der Lage, aus derartigen Veränderungen Schlüsse auf das zwischen Entstehung und Untersuchung liegende Schicksal eines Produktes zu machen. So können durch Erhitzung flüchtige Stoffe entweichen und organische Bestandteile zerstört werden. Umgekehrt beweist das Vorhandensein flüchtiger oder leicht zersetzlicher Bestandteile, daß die betreffenden Stoffe nicht über eine bestimmte Temperatur erhitzt waren. Erinnert sei hier an das Vorkommen von Porphyrinen und Hormonen in Kohlen und Erdöl. Andererseits können durch Wasser, gelöste Stoffe, Staub, Luft und Berührung mit festen Körpern von der Oberfläche her durch chemische Umsetzung und durch Diffusion Veränderungen eintreten, wie z. B. die Bildung der Patina bei Metallen und Quarzen oder die Mineralisation bei Fossilien.

Da sich aus derartigen Veränderungen häufig Rückschlüsse auf die Dauer der Einwirkungen und damit auf das Alter von Produkten ziehen lassen, wollen wir diese Anwendung der analytischen Chemie hier nur andeuten und in einer späteren Arbeit gesondert behandeln. [A. 104.]

## Der Quecksilbergehalt der menschlichen Ausscheidungen und des menschlichen Blutes.

Von Professor Dr. ALFRED STOCK und Dr. FRIEDRICH CUCUEL.  
(Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingeg. 2. August 1934.)

Der Quecksilbergehalt in den menschlichen Ausscheidungen, im Harn und Stuhl<sup>1)</sup>, ist von Bedeutung für die Diagnose der chronischen Quecksilbervergiftung.

Die chronische Quecksilbervergiftung ist, wie man heute weiß, verbreiteter, als man noch vor einem Jahrzehnt annahm<sup>2)</sup>. Ihre ersten, fast nur nervösischen Symptome, vorübergehende Abgeschlagenheit, Kopfschmerzen, Depressionen, Gedächtnishe-

mungen, sind so wenig spezifisch, daß die klinische Diagnose oft Schwierigkeiten macht. Sie wird erst sicherer, wenn gewisse spätere Erscheinungen hinzutreten: leichtblutendes Zahnfleisch, Mundentzündungen, chronische Katarrhe, vereinzelte Durchfälle, Nierenreizungen usw. Die Patienten befinden sich oft in Behandlung von Neurologen, Laryngologen, Internisten usw., ohne daß an das Quecksilber als Ursache der Beschwerden gedacht wird.

Der Gelegenheiten zur Aufnahme von Quecksilber und zur Entstehung einer chronischen Quecksilbervergiftung gibt es recht viele. Wegen seiner besonderen Eigenschaften (Beständigkeit, flüssige Form, hohe Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Bildung plastischer Amalgame) findet das giftige Metall in Industrie und Wissenschaft,

<sup>1)</sup> In der ausgeatmeten Luft befindet sich auch nach starker Quecksilberaufnahme kaum Quecksilber; ob durch die Haut Quecksilber abdestilliert, wurde wohl noch nicht untersucht; es ist unwahrscheinlich.

<sup>2)</sup> A. Stock, diese Ztschr. 41, 633 [1928]; Med. Klinik 1928, Nr. 29/30. Vgl. auch A. Zangger, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 1, 539 [1930].