

hierauf einzugehen, erübrigt sich, da *E. Vogt* demnächst in dieser Zeitschrift zusammenfassend über diese Frage berichten wird.

Dagegen möchte ich noch ein Gebiet kurz besprechen, bei dem man zwar theoretisch noch völlig im Dunkeln tappt, das aber vielleicht einmal theoretisch und praktisch wichtig werden kann: die „aktiven“ Stoffe, die ja z. B. als Katalysatoren eine große Bedeutung besitzen. *G. F. Hüttig* und *H. Kittel* haben bei zahlreichen Untersuchungen von Bildungs- und Zersetzungsreaktionen gefunden, daß sich Zwischenzustände bilden, die sich nicht nur durch große Oberflächenentwicklung und hohe katalytische Aktivität, sondern oft auch durch einen ungewöhnlich großen Magnetismus auszeichnen, der manchmal die Kennzeichen des Ferro-

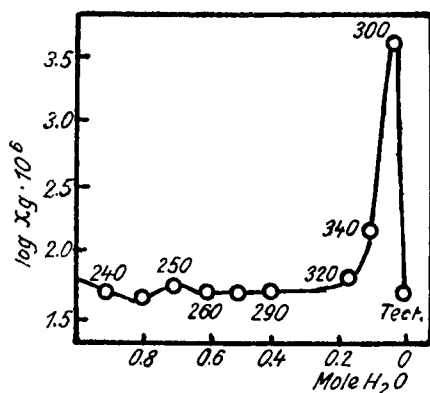


Abb. 12. Magnetismus eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Präparats bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Entwässerungszustand. Die Zahlen 240, 250 usw. beziehen sich auf die Temperaturen, auf die vorher zur Entwässerung im Vakuum erhitzt war.

magnetismus besitzt. Ein Beispiel dafür bringt Abb. 12, die einem zusammenfassenden Vortrag von *G. F. Hüttig*³⁹⁾ entnommen ist. Auch wir haben ähnliche Beobachtungen gemacht. Z. B. traten bei der thermischen Zersetzung von NiCO_3 und CoCO_3 gelegentlich Produkte mit einem hohen Ferromagnetismus auf.

³⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 527 [1935].

Man könnte nun annehmen, daß es sich in allen diesen Fällen um die Beimengung irgendeiner ferromagnetischen Verunreinigung handelt, etwa Fe_3O_4 . Es ist hier nicht der Ort, die zahlreichen Gründe anzuführen, die gegen diese Annahme sprechen. Viel wahrscheinlicher ist es, daß dieser hohe Magnetismus für die aktiven Stoffe selbst kennzeichnend ist. Die Gründe dafür können verschiedener Art sein. Einmal dürfte bei den „aktiven Stoffen“ das Verhältnis der Zahl der Oberflächenatome zu den Atomen im Innern viel größer sein als sonst, wo die Oberflächenatome zahlenmäßig ganz zurücktreten. Nun weiß man zwar über die magnetischen Eigenschaften von Oberflächenatomen so gut wie gar nichts; es ist aber durchaus denkbar, daß die ungewöhnlichen Magnetismuswerte von den Oberflächenatomen herrühren und daß man auf diese Weise einen Einblick in das magnetische Verhalten von Oberflächenatomen wird erhalten können, was mit Rücksicht auf katalytische und andere Fragen von größter Bedeutung wäre. Es ist aber auch möglich, daß der hohe Magnetismus daher kommt, daß die Einordnung der einzelnen Atome in das Gitter noch unvollkommen ist, daß „aufgeraute“ Gitterebenen (*Fricke*), Gitterdehnungen oder andere Gitterstörungen vorliegen. Auch über die Auswirkung derartiger Einflüsse auf den Magnetismus weiß man noch nichts. Auf jeden Fall ist also das magnetische Verhalten von aktiven Stoffen nicht nur ein empfindlicher Indicator dafür, daß etwas vorgeht und daher von praktischer Bedeutung, sondern auch ein Arbeitsgebiet, das man systematisch ausbauen sollte, da es neuartige theoretische Erkenntnisse verspricht.

Die vorliegenden Ausführungen zeigen, daß sich der Magnetismus in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsgebiet für den Chemiker entwickelt hat. Ich möchte den Bericht nicht schließen, ohne die Fachgenossen zu bitten, uns auch weiterhin Fragestellungen ihrer Arbeitsgebiete, die sich vielleicht auf magnetischem Wege beantworten lassen, mitzuteilen. Wir werden gern an der Lösung solcher Fragen mitarbeiten. Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ für großzügige apparative Unterstützung zu danken.

[A. 103.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über einen neuen empfindlichen Nachweis einiger nichtmetallischer Verunreinigungen in Metallen.

Von Dr. K. W. FRÖHLICH.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.

(Eingeg. 23. Juli 1935.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Da der Einfluß geringfügiger Beimengungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des metallischen Werkstoffes im Zuge seiner Vervollkommenung mehr und mehr beachtet wird, gewinnen die Verfahren, diese Beimengungen qualitativ und quantitativ nachzuweisen, in gleichem Maße an Bedeutung. Neben die rein chemische Analyse, die in einigen Fällen über Verfahren von sehr hoher Empfindlichkeit, in anderen über solche von bemerkenswerter Ungenauigkeit verfügt, ist im letzten Jahrzehnt die Spektralanalyse getreten, die der chemischen Analyse meist überlegen ist. Im folgenden wird ein neues, sehr einfaches und leicht zu handhabendes elektrochemisches Prüfverfahren beschrieben, das einige wichtige nichtmetallische Beimengungen nachzuweisen gestattet. Ein bewertender Vergleich dieses Prüfverfahrens mit den vorher genannten soll am Schluß dieser Arbeit angestellt werden.

Gelegentlich einer früheren Untersuchung über elektrolitische Entfettung¹⁾ hatte sich herausgestellt, daß bei der kathodischen Behandlung eines Bleches aus einer Silber-Kupfer-Legierung, die mit Phosphorkupfer desoxydiert worden war, der Geruch von Phosphorwasserstoff auftrat. Bei der Weiterverfolgung dieser Beobachtung ergab sich, daß elektrolitisch entwickelter Wasserstoff oder vielmehr das im Entladungszustand befindliche Wasserstoffion imstande ist, die in der Legierung vorliegende Verbindung Cu_3P zu Phosphin zu reduzieren.

Schaltet man eine blanke Kupferplatte, die einige zehntel Prozent Phosphor enthält, in einem alkalischen Elektrolyt als Kathode, so tritt der bekannte Phosphingeruch ebenfalls stark auf; nach einstündigem Stromdurchgang ist die Oberfläche der Platte von schwarzem,

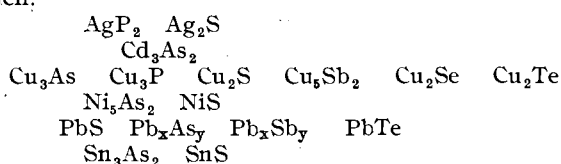
¹⁾ K. W. Fröhlich, diese Ztschr. 46, 562 [1933].

leicht abwischbarem Kupferschlamm bedeckt. Auch bei einem nur einige hundertstel Prozent Phosphor enthaltenden Kupfer kann der Phosphingeruch noch deutlich bemerkt werden, wenn die Kathodenfläche nicht zu klein ist (etwa 10 cm^2).

Es lag nahe, diesen subjektiven Nachweis durch Anwendung geeigneter Indicatoren zuverlässiger zu gestalten. Gleichzeitig wurde untersucht, ob nicht allgemein hydridbildende Beimengungen in Metallen auf diese Weise nachgewiesen werden könnten. Bekanntlich beruhen die hochempfindlichen Nachweise des Arsens und des Antimons darauf, daß man den zu prüfenden Stoff löst und der Einwirkung naszierenden Wasserstoffs aussetzt. Die dabei entwickelten Hydride können ihrer Eigenart nach erkannt werden (*Marsh-Liebig*).

G. Grube und H. Kleber²⁾ haben festgestellt, daß beim elektrolytischen Entwickeln von Wasserstoff an einer Arsenkathode Arsenwasserstoff gebildet wird. Durch Potentialmessungen, vor allem durch Messung der Überspannung, haben sie die auch von anderen Forschern geäußerte Annahme gestützt, daß die sich entladenden Wasserstoffionen vom Elektrodenwerkstoff zunächst unter Legierungsbildung aufgenommen werden; diese Legierung zerfällt hernach von einem gewissen Sättigungsgrad ab unter Freigabe von Wasserstoffatomen. Diese bilden nur in dem Umfange Wasserstoffmoleküle, als sie nicht mit einem hydridbildenden Element in Berührung kommen, das sie alsdann unter Bildung der betreffenden gasförmigen Wasserstoffverbindung reduzieren.

Der atomare Wasserstoff vermag nun nicht nur hydridbildende Elemente, sondern auch deren Verbindungen zu reduzieren. Dieses gilt neben der schon genannten Verbindung Cu_3P für die nachstehend angeführten Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Selen und Tellurs, die in diesem Zusammenhang untersucht wurden.



Der Nachweis der nichtmetallischen Beimengung gelingt nicht nur, wenn diese in Form der genannten Verbindungen als heterogener Gefügebestandteil in das Grundmetall eingebettet ist. Auch wenn sie vom Grundmetall in feste Lösung aufgenommen wird, wie z. B. Kupferarsenid von Kupfer, ist die kathodische Wasserstoffentwicklung im Sinne einer Hydridbildung wirksam. Ein Unterschied in der Hydridentwicklung zwischen Kathoden, die die Beimengung im Mischkristall, und solchen, die sie in heterogener Verteilung enthielten, wurde nicht festgestellt. Ferner hängt die Bildungsgeschwindigkeit nicht von dem mehr oder weniger elektropositiven Charakter des Grundmetalls ab; an einer Silberkathode wurde praktisch ebensoviel Schwefelwasserstoff entwickelt wie an einer Nickelkathode gleichen Schwefelgehalts. Wohl aber ist die Gasentwicklung von der kathodischen Stromdichte abhängig, also von der Menge des „angebotenen“ Wasserstoffs; die Elektrolytenspannung scheint nur insoweit von Einfluß zu sein, als sie eben die Stromdichte reguliert, je nach Art, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten.

Die experimentelle Anordnung zum Nachweis der nichtmetallischen Beimengungen ist einfach (Abb. 1). Als **Elektrolysiergefäß** dient zweckmäßig ein U-Rohr, dessen einer Schenkel, der Anodenraum, offen ist; der Kathodenraum ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Stromzuführungsdraht, am

besten aus Platin, führt. Das untere freie Drahtende taucht in den Elektrolyten ein und ist zu einem Haken umgebogen, an dem das zu prüfende Metallstück vorteilhafterweise in Blechform aufgehängt wird. In einigen Zentimeter Höhe über dem Spiegel der Kathodenflüssigkeit zweigt ein Ansatzstutzen von 2–3 mm lichter Weite ab, durch den die Kathodengase über

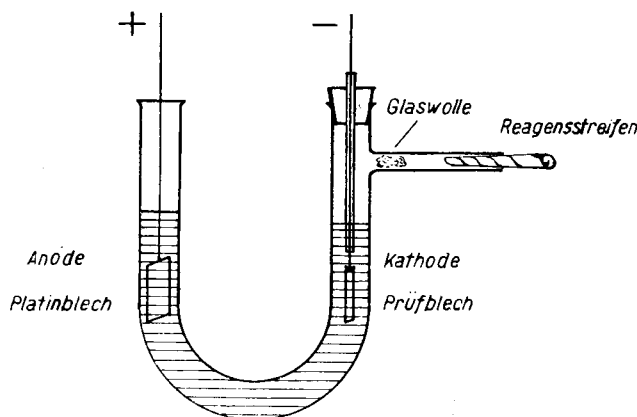


Abb. 1.

ein Reagenspapier hinweg abziehen. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß kein Anodengas zum Kathodenraum gelangt, da es meist etwas Ozon enthält, der die nachzuweisenden Wasserstoffverbindungen oxydierend zerstören würde. Der „tote Raum“ im Kathodenschenkel soll einerseits möglichst klein sein, andererseits darf der Abstand zwischen Flüssigkeitsspiegel und Ansatzstelle der seitlichen Abzweigung nicht übermäßig verringert werden, damit keine Elektrolyttropfen mitgerissen werden. Um diese auf jeden Fall zurückzuhalten, wird das Kathodengas zunächst durch ein Pföpfchen aus Glaswolle geleitet, ehe es über das Reagenspapier streichen kann. Arsen und Antimon können statt durch Reagenspapier in einigen Fällen auch zweckmäßig durch Erzeugung ihrer Spiegel nachgewiesen werden. Das **Reagenspapier** besteht aus einem spiralförmig aufgewickelten Filtrierpapierröllchen von 3 cm Länge, hergestellt aus einem Papierstreifen von 1 cm Breite und etwa 6 cm Länge; es wird mit der jeweiligen Reagenslösung getränkt. Die genaue Einhaltung der angegebenen Maße ist wesentlich, wenn mehrere Analysen zwecks quantitativer Abschätzung miteinander verglichen werden sollen.

Im folgenden werden die Einzelreaktionen beschrieben, die bei Anwesenheit der Metalloide Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel (Selen, Tellur) im Kathodenwerkstoff vom Kathodengas geliefert werden; sie geben in ihrer Gesamtheit die Möglichkeit, ein Schema zum gesonderten Nachweis dieser Bestandteile aufzustellen, auch wenn sie im Gemenge miteinander vorhanden sind.

Als **Reagenslösung** dient vorwiegend eine 1%ige Silbernitratlösung, die mit so viel Ammoniak versetzt wird, daß das ausfallende Silberoxydhydrat gerade wieder gelöst wird. Ein Überschuß von Ammoniak vermindert die Empfindlichkeit. Zum besonderen Nachweis von Schwefelwasserstoff dient eine schwach essigsäure, 5%ige Cadmiumacetatlösung; sie wird durch Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff nicht zersetzt, von Schwefelwasserstoff dagegen unter Abscheidung von gelbem CdS verändert. Die ersten drei Verbindungen reduzieren ammoniakalische Silberlösung zu komplexen Verbindungen, beispielsweise reagiert Phosphin unter Bildung einer Anlagerungsverbindung, $3 \text{AgNO}_3 \cdot \text{Ag}_3\text{P} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, die unter Umständen mit elementarem Silber untermischt ist. Die Farbe dieses Reduktionsproduktes ist schwarzbraun. Die entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen sind der Färbung nach nicht von der Phosphorverbindung zu unterscheiden. Dagegen gibt Arsenwasserstoff eine kennzeichnende Reaktion, wenn man ihn auf trockenes Silbernitrat einwirken läßt³⁾. Für den vorliegenden Fall trinkt

²⁾ Dissertation Kleber, T. H. Stuttgart 1924.

³⁾ Eidenbenz, Pharmaz. Ztg. 1879, 263.

man am besten das Reagenspapierröllchen mit etwa 10%iger Silbernitratlösung und läßt eintrocknen.

Enthält das vorbeiziehende Kathodengas Spuren von Arsenwasserstoff, so tritt an der Spitze des Röllchens eine allmählich fortschreitende Gelbfärbung auf, die bei höheren Konzentrationen über Braungelb, Dunkelbraun nach Braunschwarz wechselt. Ist gleichzeitig Phosphor- oder Antimonwasserstoff vorhanden, so erhält man sofort eine Schwarzfärbung, aber nicht von gleicher Empfindlichkeit, auch nicht wie bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung als Reagens.

Selenide und Telluride als Legierungsbestandteile durch ihre elektrolytisch entwickelten Wasserstoffverbindungen nachzuweisen, gelingt nur, wenn sie in der Größenordnung von mehreren Prozent vorhanden sind. Bei geringeren Konzentrationen wird der sich bildende TeH_2 bzw. SeH_2 von alkalischen Elektrolyten unter Bildung von Alkalitellurid bzw. -selenid vollkommen absorbiert, während er in sauren Elektrolyten unter Bildung der amorphen Elemente rasch zerfällt, die nach längerer Elektrolysendauer auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmen.

Versuche, den von F. Paneth⁴⁾ aus Magnesium-Wismut-Legierungen erstmalig dargestellten Wismutwasserstoff elektrolytisch zu erzeugen bzw. mit seiner Hilfe einen geringen Wismutgehalt der Kathode nachzuweisen, scheiterten an der hohen Zerfallsgeschwindigkeit des allenfalls gebildeten BiH_3 .

Die Wahl des Elektrolyten ist bei dem vorliegenden Analysenverfahren von großer Bedeutung und liefert weitere Handhaben zum getrennten Nachweis der einzelnen Metalloide. Zum Nachweis von Schwefel ist nur ein saurer Elektrolyt geeignet; bei Anwendung z. B. von Natronlauge würde der sich bildende Schwefelwasserstoff chemisch gebunden. Auch Antimonwasserstoff kann nur aus einem sauren Elektrolyten entwickelt werden. Es ist bekannt, daß die an sich schon leichte Zersetzlichkeit des Antimonwasserstoffes durch Basen katalytisch gefördert wird; da er nun an der Kathodenfläche im Augenblick seiner Bildung mit höchstkonzentriertem Alkali, auch bei Anwendung verdünnter Elektrolyte, in Berührung kommt, wird er praktisch vollständig unter Abscheidung elementaren Antimons zersetzt, wie experimentell nachgewiesen wurde. Z. B. ließ sich bei einer Bleifolie mit 7% Antimongehalt, von der 10 cm² in 5%iger Natronlauge als Kathode geschaltet waren, auch nach 11stündigem Stromdurchgang kein Antimonwasserstoff nachweisen. Dagegen konnte in einer Bleifolie mit nur 0,0290% Sb bei Anwendung eines schwefelsauren Elektrolyten schon nach 30 min deutlich Antimonwasserstoff nachgewiesen werden.

Phosphorwasserstoff ist in Wasser zu etwa 11 Vol.-% löslich. Da er noch ganz schwach basische Eigenschaften besitzt, wird seine Löslichkeit durch Anwesenheit von H^+ wesentlich begünstigt, durch OH^- gehemmt werden. Überlegungsgemäß muß demnach zu seiner Austreibung mit dem Kathodengas ein alkalischer Elektrolyt geeigneter sein als ein saurer. In der Tat liegt die Empfindlichkeitsgrenze, wie der Versuch lehrte, bei Anwendung des alkalischen Elektrolyten um eine Zehnerpotenz günstiger. Ferner zeigte sich, daß ein Zusatz von Cyankalium zum Elektrolyten die Bildung des Phosphins erleichtert, wenigstens wurde diese Beobachtung bei phosphorhaltigen Kupferlegierungen gemacht, vor allem auch im Hinblick auf die Abkürzung einer sonst sich einstellenden Induktionszeit. Vermutlich ist dies auf die von K. A. Hofmann angegebene Beziehung zurückzuführen:

$2\text{Cu}_3\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{KCN} \rightarrow 2\text{PH}_3 + 6\text{KCu}(\text{CN})_2 + 6\text{KOH}$,
bei der schon ohne elektrolytische Reduktion Phosphin

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1138 [1925].

freigesetzt wird. — Arsenwasserstoff wird aus saurem wie aus alkalischem Elektrolyten gleich gut entbunden.

Eine Zusammenstellung der Einzelprüfungen, auf Grund derer in einer Metallprobe die Anwesenheit der besprochenen Metalloide festgestellt werden kann, ist in nachstehender Tabelle angegeben.

Ein blankgeschmirgeltes Stück der zu untersuchenden Legierung von etwa 5 cm² Oberfläche wird in das oben beschriebene U-Rohr als Kathode eingehängt und mit 3—5 A elektrolysiert. In fünf aufeinanderfolgenden Prüfgängen ergeben sich dann aus der Reaktion der Filtrierpapierröllchen bzw. aus dem Auftreten von Spiegeln hinter der erhitzten Stelle des Abzweigrohres die Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Metalloide.

Zusammenstellung der Einzelreaktionen zum Nachweis von Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon.

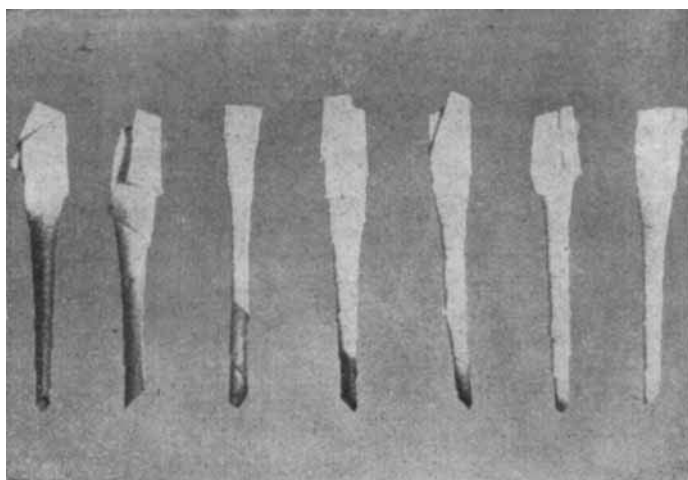
	Elektrolyt	Reagens	Reaktion	Nachweis für
1	5%ige NaOH + 5% KCN	Trockenes AgNO_3	gelb, übergehend in braunschwarz	As
2	5%ige NaOH + 5% KCN	Ammoniakalische Silbernitratlösung	braunschwarz	P oder As
3	5%ige NaOH + 5% KCN	Glasrohr an einer Stelle erhitzt, dahinter Kühlstelle, dahinter ammoniakal. Silberlsg.	a) Spiegel, lösl. in NaClO -Lsg.; b) schwarz	a) As b) P
4	5%ige H_2SO_4	Cadmiumacetat oder Natriumplumbit	gelb schwarz	S
5	5%ige H_2SO_4	Bei Abwesenheit von P und S: ammoniakal. Silberlösung Bei Anwesenheit von S oder viel P: Glasrohr lokal erhitzt, dahinter Kühlstelle	schwarz Spiegel, unlösl. in NaClO -Lösung	Sb Sb

Die Erzeugung der Arsen- und Antimonspiegel darf als bekannt vorausgesetzt werden. Bei dem obigen Schema ist zu beachten, daß man es im allgemeinen nur mit einer oder höchstens zwei der fraglichen Verunreinigungen im Metall zu tun haben wird, deren alleiniger Nachweis sich natürlich wesentlich einfacher gestaltet. Beim Antimon-nachweis ist darauf zu achten, daß der Elektrolyt sich durch den Stromdurchgang nicht über 40—50° erwärmt, da sonst die Selbstzersetzlichkeit des Antimonwasserstoffes zu sehr gefördert wird. — Die Anwesenheit größerer Mengen Selen, d. h. etwa mehr als 0,5%, kann sich bei allen Reaktionen störend äußern. Sie wird bei der Schwefelwasserstoffprobe dadurch erkennbar, daß das Cadmiumacetatpapier durch Bildung von Cadmiumselenid fleischrot gefärbt wird.

Im Schrifttum verstreute Angaben über kathodische Reduktion von Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff gaben Veranlassung, diese als etwaige Fehlerquelle in Betracht zu ziehen. Versuche bestätigten jedoch die auch sonst schon mitgeteilte Beobachtung, daß eine nachweisbare Reduktion erst in einer mehr als 20%igen Schwefelsäure einsetzt, gleichviel, aus welchem Werkstoff die Kathode besteht.

Der Nachweis aller Beimengungen gelingt bis zur Größenordnung 10⁻³% hinab (bezogen auf die Beimengung im Kathodenmetall) einwandfrei, darunter aber nur mit einer gewissen Unsicherheit, am sichersten noch bei Arsen und Schwefel. Aus der Tiefe der Verfärbung des Reagenspapiers Schlüsse auf die Konzentration des Metalloids in der Kathode zu ziehen, ist größenordnungsmäßig bei

niederen Konzentrationen gut möglich. Abb. 2 zeigt eine Reihe von Reagenspapieren (ammoniakalische Silberlösung), die zum Nachweis verschiedener Phosphorgehalte in Kupfer gedient haben. Den einzelnen Röllchen entsprachen folgende Phosphorgehalte des Kupfers:



0,480 0,120 0,060 0,010 0,006 0,001 0,000 %

Abb. 2. Schwärzung von Reagensröllchen in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt von Kupfer.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: 5%ige NaOH + etwa 3% KCN; Spannung: 6,2 V; ND₁₀₀: etwa 50 Ampere; Kathodenfläche: 14 cm²; Elektrolysendauer: 30 min.

Der tote Raum im Kathodenschenkel war bei allen Proben gleich groß. Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, läßt sich der Phosphorgehalt dem Augenschein nach in recht engem Rahmen schätzen, sofern bei einer Kupfersorte mit noch unbekanntem Gehalt die Probe unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen angestellt wird und mit denen bekannten Phosphorgehalten verglichen wird. In der Praxis ist es leichter, die Zeiträume zu beurteilen, in denen Kathoden verschiedenen Gehalts den gleichen Verfärbungsgrad des Röllchens ergeben. Eine Bleisorte mit 0,4% Sb lieferte in 1 min die gleiche Schwärzung wie eine solche mit 0,008% Sb in 45 min. Der Antimongehalt ist demnach ungefähr umgekehrt proportional der Zeit, die zur gleichen Schwärzung benötigt wird. Hat man öfters irgendein Metall auf einen Gehalt einer bestimmten Beimengung zu untersuchen, so erhält man die verlässlichsten Werte durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala, die von einer Reihe von Blechen aus dem gleichen Werkstoff mit einem feststehenden Gehalt an Verunreinigung erhalten worden ist. Auf diese Weise gibt das Verfahren zuverlässige Ergebnisse an die Hand.

Ist somit der „elektrolytische Spurennachweis“ in gewissem Umfang auf subjektive Beurteilung gegründet,

so hat er doch vor den rein chemischen Verfahren den Vorteil großer Einfachheit und sehr geringen Arbeitsaufwandes; außerdem braucht der zu prüfende Werkstoff nicht notwendig zerstört zu werden. Am ausgiebigsten wurde das Verfahren an Kupfer und seinen Legierungen auf seine Brauchbarkeit geprüft; aber auch für die Untersuchung der Metalle Ag, Cd, Ni, Pb, Sn hat es sich als durchaus geeignet erwiesen. (Weitere Metalle wurden bisher noch nicht untersucht.) Ein Nachteil gegenüber der rein chemischen Analyse besteht darin, daß nur die Oberfläche der Proben auf ihren Gehalt an metalloidscher Beimengung untersucht wird.

Gegenüber der Spektralanalyse hat das elektrolytische Verfahren den Nachteil der etwas geringeren Empfindlichkeit, abgesehen davon, daß es überhaupt nur auf einige wenige, allerdings wichtige verunreinigende Elemente beschränkt ist. Andererseits wird durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf eine größere Fläche eine Durchschnittsanalyse erhalten, also etwa der wahre Gehalt an Beimengung ermittelt, während das Spektrogramm immer mehr oder weniger „Punkt“-analysen liefert, selbst wenn es serienweise erzeugt wurde. Allerdings ist ja, worauf W. Gerlach, Riedl u. Rollwagen⁵⁾ aufmerksam machen, manche Eigenschaft eines Materials, namentlich die Korrosionsfestigkeit, „nicht so sehr durch die Verunreinigungen an sich, sondern durch ihre ungleichmäßige Verteilung bedingt“. Hierüber gibt die Spektralanalyse wieder eher Auskunft. Auf Grund dieser Vergleiche dürfte der elektrolytische Spurennachweis infolge seiner zuverlässigen, bequemen und nicht zuletzt billigen Handhabung dazu berufen sein, in einer Reihe von Sonderfällen zur qualitativen und, in der Hand des damit vertrauten Experimentators, auch zur quantitativen Untersuchung von Metallen auf die Beimengungen P, As, Sb und S zu dienen.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung, Herrn Prof. W. Köster, bin ich für Förderung der vorliegenden Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren zum Nachweis geringer Beimengungen in Metallen beschrieben, wonach es gelingt, Sulfide, Arsenide, Antimonide, Phosphide, Telluride und Selenide durch Einwirkung kathodisch entwickelten Wasserstoffs in die betreffenden Hydride zu überführen. Diese sind im Kathodengas enthalten und lassen sich mit Hilfe von geeigneten Indikatoren und Reagenspapier nachweisen.

Sofern das Kathodenmaterial nicht mehr als etwa 1% an metalloidschen Verunreinigungen enthält, läßt sich durch Vergleich mit Kathoden bekannten Gehalts der Gehalt an der betreffenden Verunreinigung quantitativ erfassen. [A. 83.]

⁵⁾ Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14, 125 [1935].

NEUE BÜCHER

Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, die Entwicklung und die Zusammensetzung der pflanzlichen Exkrete. Bearbeitet von A. Tschirch und Erich Stock. Dritte, umgearbeitete Auflage von A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Band II, 1. Hälfte. XV, 471 Seiten. Verlag Gebr. Borntraeger, Berlin 1935. Preis geh. RM. 48,—, geb. RM. 52,—.

Der zweite Band des Tschirchschen Standardwerkes der Harzchemie ist derjenige Teil, der die einzelnen Harze systematisch geordnet bringt. Es ist zu begrüßen, daß der neue Tschirch als Handbuch gestaltet worden ist, das mit seinen einzelnen Teilbüchern den Überblick über das äußerst umfang-

reiche Gebiet wesentlich erleichtert. Die erschienene 1. Hälfte des II. Bandes behandelt die Esterharze (Benzharze und Gummiharze) und die Resenharze (Burseraceen-, Anacardiaceen- und Dipterocarpeenharze), wobei im Gegensatz zu früher die Resinoharze und die Resinotannolharze zusammengefaßt sind, da nach heutiger Auffassung die Tannolester Umwandlungsprodukte der Resinolester, also Teleutoresine, sind. Das Buch, in welches das reichhaltige neuere Forschungsmaterial eingearbeitet ist, berücksichtigt auch neuere Arbeitsmethoden, wie Capillaranalyse und Prüfung im Ultraviolettlicht. Über 100 Abbildungen, darunter viele geographische Skizzen, erleichtern das Eindringen in den schwierigen Stoff. Wieviel langwierige und intensive Arbeit von vielen Forschern bei den Untersuchungen der mannigfachen Harze geleistet worden ist, zeigt das Studium des Elemis und seiner Bestandteile, deren Chemie einen breiten Raum einnimmt.