

Diese Deutung steht in genauer Analogie zu dem oben geschilderten Verhalten des Palladiums eingebrachten Valenzelektronen gegenüber. Der einzige Unterschied liegt in dem Vorzeichen der Austauschkräfte zwischen den Ni- und den Pd-Momenten.

Der Deutung a) dagegen stehen schwerwiegende Bedenken gegenüber. Wenn schon die Reihe gebrochener Magnetenzahlen für die Atommomente der verschiedenwertigen Zusätze seltsam erscheinen müßt, so dürfte es vor allem quantentheoretisch schwer verständlich sein, daß Atome wie Zn, Al, Si usw. im Metallgitter Zustände annehmen können, in denen ihre sämtlichen Außenelektronen parallel gerichtete Spins haben.

Für Auffassung a) wird vor allem folgendes angeführt: Das Sättigungsmoment des Nickels wird nicht durch alle Zusätze herabgesetzt, es wird vergrößert durch Co, Fe und Mn. Daß die Momente von Co und Fe sich parallel zu den Ni-Momenten einstellen, ist jedoch nicht anders zu erwarten. Auch von Mn ist ja bekannt, daß es in Legierungen sich ferromagnetisch verhalten kann. Merkwürdig ist allerdings, daß in Kobalt als Grundmetall sich das Mn entgegengesetzt verhält; es erniedrigt das Moment des Co um 3 Magnetonen pro Atom. Ob vielleicht in diesem Fall die zugesetzten Atome sich mit ihren Eigennomomenten antiparallel zum Grundmetall einstellen, oder ob auch hier Elektronen an die unabgeschlossenen Co-Ionen abgegeben werden, ist schwer zu entscheiden.

### Schlußfolgerungen.

Das magnetische Verhalten der Metalle gibt, wie geschildert, in vielen Fällen Auskunft über die Valenz der Atome im metallischen Gitterverband. Bei den Reinmetallen ist besonders überraschend die Zweiwertigkeit von Europium und Ytterbium. Die ferromagnetischen Eisenmetalle sind nur teilweise ionisiert; die Zahl der Leitungselektronen pro Atom ist für Ni: 0,61; Co: 0,71; Fe: 0,22.

In Legierungen treten die Metallatome oft mit anderer Valenzzahl ein, als sie in ihren eigenen Gittern haben. Es scheint fast die Regel zu sein, daß beim Einbringen eines Zusatzmetalls in das Gitter eines Grundmetalls ein Elektronenübergang erfolgt. Wie Tab. 4 zeigt, kommen

Tabelle 4. Elektronenübergänge beim Lösen eines Metalls in einem anderen.

Magn. Verh.	Grundmetall Element	Z <sub>a</sub>	Elektronenübergang	Zusatzmetall Element	Z <sub>a</sub>
I	Cu, Ag, Au	11	↔	Cu, Ag, Au	11
II	Cu, Ag, Au	11	→	Ni, Pd, Pt	10
	Cu, Au	11	↔	Co	9
	Au	11	↔	Fe	8
	Pt	10	↔	Rh	9
III	Ni, Pd	10	↔	Cu	10 ± 1
	Ni	10	↔	Zn	10 ± 2
	Ni	10	↔	Al	3
	:	10	↔	:	:
	Al	3	↔	Cu	10 ± 1

I. Der Magnetismus folgt (in 1. Näherung) die Mischungsregel.

II. Das Grundmetall bleibt magnetisch unverändert.

III. Der Magnetismus des Grundmetalls wird durch den Zusatz verändert.

die beiden Möglichkeiten vor: daß Elektronen des Grundmetalls vom Zusatzmetall gebunden werden, und daß das Zusatzmetall Elektronen an das Grundmetall abgibt. Im zweiten Fall können die abgegebenen Elektronen entweder in das Kollektiv der Leitungselektronen aufgenommen werden (bei Cu, Ag, Au) oder sie können von unaufgefüllten Schalen der Grundmetallatome gebunden werden (bei Ni, Pd). Auf Ausnahmefälle dürfte es sich beschränken, wenn kein solcher Elektronenübergang erfolgt; das sind vor allem die Mischkristalle, in denen die Atome beider Metalle die gleiche Elektronenanordnung haben, wie etwa die Legierungen von Cu, Ag und Au untereinander. Das gleiche ist offenbar in der lückenlosen Mischungsreihe Ni-Pd der Fall.

Für die Reihe Al-Cu ist in Tab. 4 ein Elektronenübergang vom gelösten Cu zum Al-Grundmetall angegeben, da der entgegengesetzte Übergang kaum denkbar ist. Daß hierdurch der Paramagnetismus des Al so stark herabgesetzt wird, war wohl theoretisch nicht unbedingt vorauszusehen. [A. 37.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die spektrographische Bestimmung kleiner Gehalte von Ag, As, Bi, Cu und Sb in Blei (Schnellverfahren)\*)

Von Dr.-Ing. GÜNTHER BALZ, Stuttgart, Robert Bosch G.m.b.H., Abt. Stoffentwicklung

Eingeg. 18. Mai 1938

Im Blei kann je nach Herkunft, Verhüttung und Raffination eine Reihe von Elementen enthalten sein, u. zw. in technischem Weichblei von etwa 0,5% bis unter 0,001% Ag, As, (Au), Bi, Ca, Cd, Cu, Co, Fe, (In), Mg, Ni, (Pt), Sb, Sn, Te, Tl, Zn. Einige von ihnen, nämlich Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Sb, (Sn, Zn) sind in den meisten technischen Bleisorten in geringen Mengen vorhanden. Einzelne dieser Elemente können die Eigenschaften des Metalls schon bei geringen Konzentrationen merklich beeinflussen.

Nach M. Bluth u. H. Hanemann<sup>1)</sup> steigert ein Gehalt von 0,05% As und 0,005% Cu die Härte von Blei mit 1% Sb erheblich. Von R. S. Russell<sup>2)</sup> wurde festgestellt, daß schon einige 1/10000% Ag

\*) Vorgetragen auf dem 10. Int. Kongreß für Chemie in Rom am 16. Mai 1938.

<sup>1)</sup> M. Bluth u. H. Hanemann, Z. Metallkunde **29**, 48 1937.

<sup>2)</sup> R. S. Russell, Proc. Australasian Inst. Mining and Metallurgy **95**, 125 [1934]; **101**, 33 [1936].

die Rekristallisations- und Dehnungsgeschwindigkeit von <sup>1/2</sup> eisstem Blei stark herabsetzen. Schon lange ist bekannt, daß gewisse Verunreinigungen in der aktiven Masse die Eigenschaften eines Bleisammlers nachteilig beeinflussen. Die „Spannungslage“ und die „Selbstentladung“ einer Bleibatterie hängen u. a. sehr stark von der Reinheit der aktiven Massen ab. Gelangt z. B. Sb, As, Cu oder gar Pt in die aktive Masse der negativen Platte, so sinkt die Überspannung des Wasserstoffs am Blei so stark ab, daß sich unter H<sub>2</sub>-Entwicklung Bleisulfat bildet. Die „Selbstentladung“ steigt damit stark an, gleichzeitig sinkt die „Spannungslage“ erheblich, die Batterie kann dadurch in kurzer Zeit unbrauchbar werden. Auf die schädliche Wirkung des Sb in der negativen Platte sind auch die Bestrebungen<sup>3)</sup> zurückzuführen, die Blei-Antimon-Legierung (etwa 7—13% Sb), die aus mechanischen Gründen für die Plattengitter von Fahrzeugbatterien benutzt wird, durch Sb-freie Bleilegierungen, insbes. Blei-Calcium (mit etwa 0,1% Ca) zu ersetzen. Für Akkumulatorenfabriken ist jedenfalls die Prüfung des für Gitter und Massen verwendeten Materials auf Reinheit unerlässlich.

<sup>3)</sup> U. B. Thomas, Bell Lab. Records **16**, 12 1937; H. E. Haring u. U. B. Thomas, Trans. electrochem. Soc. **68**, 293 [1935]; E. Hocke, Z. Metallkunde **30**, 52 [1938].

Über die qualitative und quantitative spektrographische Analyse von Blei sind schon zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Erwähnt seien nur die Arbeiten von *W. Gerlach u. E. Schweitzer*<sup>4)</sup>, *H. W. Brownsdon u. E. H. S. van Someren*<sup>5)</sup>, *D. M. Smith*<sup>6)</sup>, *A. Guenther*<sup>7)</sup>, *W. Seith u. E. Hofer*<sup>8)</sup>.

Für technische Zwecke wurde, auf diesen Arbeiten aufbauend, ein Verfahren entwickelt, das die einfache, rasche und sichere Prüfung von Weichblei und Hartblei (7% Sb) auf den Gehalt an Ag, As, Bi, Cu und Sb (letzteres nur in Weichblei) ermöglicht. Die qualitative Feststellung anderer unerwarteter Bestandteile ist schon durch die spektrographische Arbeitsweise selbst gewährleistet. Hinsichtlich der Genauigkeit der quantitativen Bestimmung konnten weitere Fehlergrenzen zugestanden werden, als sie die exakte photometrische Arbeitsweise einzuhalten gestattet, wenn dadurch der Zeitbedarf verringert werden konnte. Weil der Gehalt von Blei an einzelnen Verunreinigungen je nach Herkunft in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann (etwa 0,3% bis unter 0,001%), genügt es, ihn in größeren Stufen zu erfassen und mit Hilfe eines einfachen und raschen Verfahrens eine größere Zahl von Proben zu untersuchen. Aus diesen Gründen wurde die einfache Methode der Vergleichsspektren gewählt, die auf dem visuellen Vergleich der Aufnahmen von abgestuften Test- und Analysenproben ohne Photometer beruht.

### Herstellung der Testlegierungen.

Für die Herstellung von Testlegierungen erschien die Synthese zweckmäßiger als die Begründung ausschließlich auf die chemische Analyse. Diese wurde jedoch zur Kontrolle durchgeführt.

Weil von den Testlegierungen die Richtigkeit der Ergebnisse der später mit ihrer Hilfe durchgeführten Analysen abhängig war, wurden sie sehr sorgfältig hergestellt und jeweils auf Homogenität und richtige Abstufung des Gehalts spektrographisch geprüft. Die Ausgangsmaterialien wurden auf Verunreinigungen ebenfalls spektrographisch untersucht. Für Testlegierungen der höheren Gehalte bzw. Vorlegierungen wurde ein technisch reines Weichblei benutzt mit folgenden Verunreinigungen: Ag etwa 0,001%, As 0 (< 0,001%), Bi etwa 0,001%, Cu < 0,001% und Sb < 0,002%, für die niedrigen Gehaltsstufen das Blei „Kahlbaum“, das spektrographisch sehr rein ist<sup>9)</sup> (Spuren Cd, As = 0, Sb = 0, Ag + Cu + Bi = 0). Das Arsen wurde durch Sublimation in H<sub>2</sub> (50 mm Hg) gereinigt, das Wismut über das basische Nitrat durch Reduktion mit KCN. Sehr rein war das Antimon „Kahlbaum“, ebenso das technische Feinsilber und Kupfer. Für Hartblei-As-Testlegierungen wurde ein As-freies Blei mit 7% Sb benutzt.

Die Legierungen wurden in einseitig geschlossenen Röhren aus Jenaer Geräteglas in Mengen von etwa 500 g in reinem Wasserstoff (O<sub>2</sub>-frei, trocken) bei 100 mm Hg eingeschmolzen und sorgfältig gemischt. Wenn die Gefahr einer Entmischung beim Erstarren bestand, wurden die Schmelzen durch Abschrecken in Wasser rasch zum Erstarren gebracht. Zur Kontrolle auf Homogenität wurden von dem erstarrten Block oben und unten Proben entnommen und spektrographisch auf Intensitätsgleichheit der Linien des Zusatzelements geprüft, außerdem auf die Abstufung der Linienintensität in Abhängigkeit von der Konzentration. Durch beide Maßnahmen, Kon-

<sup>4)</sup> *E. Schweitzer*, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 127 [1927]; *W. Gerlach u. E. Schweitzer*: Die chemische Emissionsspektralanalyse, Leipzig 1930.

<sup>5)</sup> *H. W. Brownsdon u. E. H. S. van Someren*, J. Inst. Metals **46**, Nr. 2, 97 [1931].

<sup>6)</sup> *D. M. Smith*, ebenda **46**, Nr. 2, 114 [1931].

<sup>7)</sup> *A. Guenther*, Z. anorg. allg. Chem. **200**, 409 [1930].

<sup>8)</sup> *W. Seith u. E. Hofer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 313 [1934].

<sup>9)</sup> Z. T. auch selbst elektrolytisch raffiniertes Blei (Elektrolyt: Pb[ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>).

trolle der Homogenität und der Konzentrationsabstufung konnten Fehler rechtzeitig entdeckt werden.

Bei einer Vorlegierung mit 0,5% Cu befand sich das Cu nahezu vollständig in der obersten Zone des erstarrten Regulus weil Cu bei Raumtemperatur in Blei wenig löslich ist. Deshalb wurden die Cu-Legierungen in Quarzröhren eingeschmolzen und von etwa 800° unmittelbar durch Eintauchen in Wasser, später auch durch Gießen in Eisenkokillen abgeschreckt. Die Legierungen mit höherem Cu-Gehalt durften natürlich nicht durch Gießen in die Elektrodenform gebracht werden, sondern nur durch mechanische Bearbeitung. Ein zweiter Fall, bei dem die spektrographische Kontrolle sofort einen Herstellungsfehler aufdeckte, war folgender: Eine Legierung mit einem Sollgehalt von 0,02% Sb fiel in der Intensität der Sb-Linien nicht zwischen die 0,05% und 0,01% enthaltende, sondern entsprach der Probe mit 0,01% Sb. Die Ursache dieser Abweichung wurde schließlich darin gefunden, daß zu der nachträglich hergestellten Legierung mit 0,02% Sb eine andere Sorte Blei benutzt worden war, die zwar spektrographisch sehr rein war, aber erhebliche Mengen Oxyd (Krätze) enthielt. Beim Einschmelzen der Legierung war dadurch ein Teil des Sb vom PbO oxydiert und so der Legierung entzogen worden. Durch vorheriges Einschmelzen ließ sich das Oxyd aus dem Blei entfernen, die neue Legierung stimmte nunmehr in der Intensitätsabstufung, auch die chemische Kontrolle ergab den richtigen Wert<sup>10)</sup>.

Die Testlegierungen wurden z. T. auf ihren Gehalt durch chemische Analyse kontrolliert, und zwar auf Ag nach dem Dithizon-Verfahren im Siemens-Forschungslaboratorium (Dr. H. Fischer), Berlin, auf As, Bi, Sb im Staatlichen Materialprüfungsamt (Dr. Blumenthal), Berlin-Dahlem, und auf Cu bei der Chemisch-Technischen Reichsanstalt (Dr. Kirschfeld), Berlin. Die Gehalte stimmten i. allg. innerhalb der Fehlergrenzen mit den Sollwerten überein.

Die Abstufung der Gehalte war folgende: 1,0, 0,5, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01, 0,005, 0,002% Ag, As, Bi, Cu, Sb in Weichblei, As in Hartblei (7% Sb), außerdem noch 0,001% Ag, Bi, Cu in Weichblei.

Für die Durchführung der Spektralanalyse wurden nachstehende Arbeitsgeräte (C. Zeiss, Jena) benutzt, die sich bei ihrer zweckmäßigen Konstruktion und stabilen Ausführung gut bewährten:

Quarzspektrograph Qu 24, mit optischer Bank, Quarzlinsen zur direkten und Zwischenabbildung<sup>11)</sup> des Funken- und Funkenstativs.

Projektionsvorrichtung zur Justierung der Elektroden (Abb. auf der Zwischenblende).

Funkenerzeuger nach Feuerher (W. C. Heraeus, Hanau a. M.) Spektrenprojektor und Spektrallinienphotometer. Platinstufenfilter etwa 1:10:40.

Nach eingehenden Versuchsarbeiten wurde ein rasches und einfaches Arbeitsverfahren gefunden, das mit ausreichender Genauigkeit die Bestimmung von Ag, As, Bi, Cu und Sb in Blei ermöglicht. Die Analysenproben werden zusammen mit den Testproben auf einer Platte unter festgelegten, genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen so aufgenommen, daß die Linien des Grundmetalls (Pb, Pb + Sb) in allen Spektren praktisch völlig gleich geschwärzt sind. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Auswertung der Spektrogramme mit Hilfe des Spektrenprojektors einfach durch visuellen Vergleich der Schwärzung der Linien des „Zusatz-Elements“ vornehmen. Der Gehalt der Analysenprobe entspricht dann demjenigen der entsprechenden Testprobe mit gleicher Schwärzung.

### Aufnahmebedingungen.

Zur Erzielung möglichst vollkommen gleicher Schwärzung der Spektren müssen alle äußeren Versuchsbedingungen so konstant wie möglich gehalten werden. Die Analysen- und Testproben werden in gleiche Form gebracht, schmale meißel-

<sup>10)</sup> Herrn Dipl.-Ing. Hans Grube danke ich für seine sorgfältige Arbeit bei der Herstellung der Testlegierungen.

<sup>11)</sup> C. Zeiss, Jena, Mess 266/II.

förmige Elektroden von etwa 40 mm Länge mit einer Anfunkfläche von  $1 \times 6$  mm. Die Analysenproben (2 Elektroden) werden in einer Eisenkokille gegossen. Die abzufunkenden Enden werden durch Bearbeitung mit Messer oder Feile vom Grat und oberflächlichen Verunreinigungen befreit, wobei peinlich auf Einhaltung einer gleichen Elektrodenform und Oberfläche zu achten ist. Die Testproben werden ebenfalls vor jeder Aufnahme gereinigt. Die Linsenabstände, Elektrodenjustierung usw. sind genau einzuhalten, die Elektroden werden auf Abstand mit einem Glasplättchen und in der optischen Achse mit der Projektionsvorrichtung justiert. In der Nähe der Elektroden befindet sich der Saugstutzen eines kräftigen Ventilators zur Absaugung des sehr gesundheitsschädlichen Bleirauchs. Das Vorfunkeln und Belichten erfolgt bequem und genau mit einer automatischen elektrischen Schaltuhr und elektromagnetischem optischen Verschluß (Entwurf Dr.-Ing. K. Pothoff). Die Spektren werden mit Zwischenabbildung mittels einer Hartmannschen 7-Stufen-Blende aufgenommen, so daß eine Platte  $6 \times 24$  cm insgesamt 56 Spektren fassen kann. Durch entsprechende Abstimmung der Entladung läßt sich ein Festfressen des Funkens vermeiden. Bei sorgfältiger Einhaltung aller Versuchsbedingungen werden sehr gleichmäßig geschwärzte Spektren erhalten. Die Versuchsbedingungen sind folgende:

Spektrograph Qu 24, Blende 15, Zwischenabbildung, Spaltweite 0,03 mm, 7-Stufen-Blende, Elektrodenabstand 4 mm.

Auflösung: Feuerblase Stufe 4, Kapazität  $C = \frac{1}{10}$ , Selbstinduktion  $L = \frac{1}{10}$ .

Für die Bestimmung von As, Bi, Sb: Zwischenblende 5 mm, Vorfunkeln 30 s, Belichten 60 s.

Für die Bestimmung von Ag, Cu: Zwischenblende 0,8 mm, Vorfunkeln 30 s, Belichten 30 s bei Verwendung von Perutz-Silber-cosin-Platten (oder ähnlichen). Entwicklung 4 min bei  $20^\circ$ , normal. Metol-Hydrochinon-Entwickler.

Statt der engen Zwischenblende für die Bestimmung von Ag und Cu kann zweckmäßig auch ein Graufilter zur Lichtschwächung benutzt werden.

Die quantitative Bestimmung von Ag, Cu, Bi in Hartblei ( $Pb + Sb$ ) wird wie in Weichblei mit Hilfe von Testlegierungen durchgeführt, die kein Sb enthalten, weil wohl As-freies, aber kein Ag-, Bi- und Cu-freies Hartblei im Handel ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß keine Fehler infolge Beeinflussung des Intensitätsverhältnisses durch das Sb erfolgen. Nach photometrischen Bestimmungen scheint allerdings bei Gehalten von 0,1% bis 0,5% As, worauf gelegentlich schon von anderer Seite hingewiesen worden ist, die Intensität der As-Linien durch den Zusatz von Sb zum Blei etwas gesteigert zu werden. Die Intensitätsänderung ist aber jedenfalls geringer als die Fehlergrenze bei visueller Auswertung mit dem Projektor, so daß sie nicht berücksichtigt zu werden braucht. Eine rechnerische Korrektur wegen des Antimongehalts ist aus dem gleichen Grund nicht notwendig.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom lassen sich die Oxyde von Blei ( $PbO$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $PbO_2$ ) zu Metall reduzieren und in der gleichen Weise spektrographisch untersuchen. Antimonmetall kann durch Legieren mit reinem Pb (auf einen Gehalt von 7 bis 10% Sb) und Vergleich mit entsprechenden Blei-Testlegierungen auf Verunreinigungen analysiert werden.

### Ergebnisse.

Die Auswertung der Platten erfolgt im Spektrenprojektor, der ein 20fach vergrößertes Bild der Aufnahme auf einer horizontalen Projektionsfläche liefert. Bei der Spektrographenspaltweite von 0,03 mm erscheinen die Linien flächenhaft, ihre Schwärzung läßt sich deshalb bequem mit dem Auge beurteilen. Einige Aufnahmen von Testlegierungen (Abb. 1 bis 5) zeigen die Schwärzung abstufung mit abnehmender Konzentration deutlich<sup>12)</sup>. Aus

<sup>12)</sup> Die Linien erscheinen in der Reproduktion hell auf dunklem Grund, umgekehrt wie bei den Orginalaufnahmen.

den Spektrogrammen mit Bi und As ist zu ersehen, daß man bei höheren Gehaltsstufen schwächere Linien zur Auswertung benutzt, wenn die empfindlichen Linien zu intensiv werden. Als Analysenlinien werden benutzt:

Für Ag: 3280,7 und 3382,9 (bei höherem Gehalt u. U. 2437,8; Cu: 3247,5 und 3274,0 (bei höherem Gehalt u. U. 2369,9); Bi: 3067,7; 3024,6; 2989,0; 2938,3; As: 2349,8; 2369,7 und 2370,8; 2745,0; 2780,2; \* Sb: 2311,5; 2770,0; (2598,1 hat starken Untergrund) (Ziffern = Internationale Angström-Einheiten).

Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar, die Genauigkeit ist für technische Zwecke völlig ausreichend, die Fehlergrenze wird auf etwa  $\pm 25\%$  (des absoluten Gehalts) geschätzt. Daß die mit diesem einfachen Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse gut brauchbar sind, wurde bei einem Streitfall durch die chemische Schiedsanalyse überraschend bestätigt (Abb. 6). Die spektrographische Analyse einer Weichbleilieferung hatte einen Gehalt von  $\sim 0,005\%$  Ag und  $\sim 0,01\%$  Cu ergeben, die chemische Analyse dagegen 0,0056% Ag und 0,011% Cu. Wenn diese ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse auch nicht immer erreicht werden darf, so zeigt sie doch jedenfalls die Brauchbarkeit des Arbeitsverfahrens. Dieses läßt sich sinngemäß auch für die Bestimmung anderer Elemente in Blei, z. B. Ca, Cd, Sn, Te verwenden.

Die Testlegierungen ermöglichen ohne weiteres, die Genauigkeit der Analysen durch die photometrische Arbeitsweise zu steigern, wenn dies verlangt wird, allerdings ist dann der Zeitaufwand größer. Voraussetzung ist dabei, daß Bleilinien geeigneter Intensität vorhanden sind, wie z. B. bei der Bestimmung von Ag, Cu oder Bi. Bei niedrigen Konzentrationen von As und Sb ist dies jedoch nicht der Fall. Mit Hilfe eines Platinstufenfilters<sup>13)</sup> wird man diesen Mangel beseitigen können, allenfalls auch durch das Verfahren der Messung der Linienverbreiterung<sup>14)</sup>.

Die Erfassungsgrenze für den Nachweis und die Bestimmung von Sb in Blei mit dem kondensierten Funken liegt ähnlich wie für Arsen<sup>15)</sup> bei etwa 0,001%, also wesentlich niedriger, als von verschiedenen Autoren angegeben wurde. Die quantitative Bestimmung sehr niedriger Gehalte von As und Sb ( $< 0,01\%$ ) dürfte vermutlich nur nach der Methode der Vergleichsspektren möglich sein, weil die Linienintensität nur noch sehr gering ist. Die sichere Erfassung und Beurteilung von Gehalten unter 0,005% As und Sb setzt Erfahrung voraus, besonders beim Sb. Die Aufnahme darf nicht zu kurz, aber auch nicht zu lang belichtet werden, weil sonst die Linie Sb 2311,5 im Untergrund verschwindet. Vielleicht wird sich die Nachweisbarkeits- und Bestimmungsgrenze nach unten durch Anwendung des Abreißbogens mit Hochfrequenzzündung nach Pfeilsticker<sup>16)</sup> erweitern lassen. Die Erfassungsgrenze für Ag und Cu ist viel kleiner als 0,001%, auch Bi läßt sich in Blei noch unter 0,001% bestimmen.

### Gehalte an Verunreinigungen.

Die Reinheit der heute auf dem Markt befindlichen Bleisorten, sowohl Weich- als auch Hartblei, ist sehr unterschiedlich. Die Gehalte an Fremdbestandteilen schwanken je nach Herkunft und Raffinationsverfahren in ziemlich weiten Grenzen. Bei Weichblei (techn. rein) bewegen

<sup>13)</sup> G. Scheibe, C. F. Linström, O. Schnettler, diese Ztschr. 44, 147 [1931].

<sup>14)</sup> W. Gerlach u. W. Rollwagen, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1093 [1937].

<sup>15)</sup> E. Riedl, Z. anorg. allg. Chem. 209, 357 [1932].

<sup>16)</sup> K. Pfeilsticker, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 719 [1937].

sich die Gehalte ungefähr in folgenden Grenzen: Ag etwa 0,001—0,005%, As praktisch = 0 (<0,001%), Bi etwa 0,001—0,1%, Cu 0,001—0,01%, Sb 0 (<0,001%)—0,02%.

Bei Hartblei: Ag etwa 0,001—0,005%, As 0 (0,001%) bis 0,1%, Bi etwa 0,005—0,05%, Cu 0,002—0,05%.

In Bleioxyden ( $PbO$ ,  $Pb_3O_4$ ) ist meist sehr wenig Ag und Cu (<0,001%) enthalten, aber häufig verhältnismäßig viel Bi (0,01—0,1%), was beides nach der Herstellungsweise verständlich ist.

Von den übrigen Verunreinigungen, die qualitativ öfters festzustellen sind, seien erwähnt: Ca, Cd, Fe (inhomogen verteilt), Mg, Ni (in Hartblei fast immer), Sn, Te und Tl.

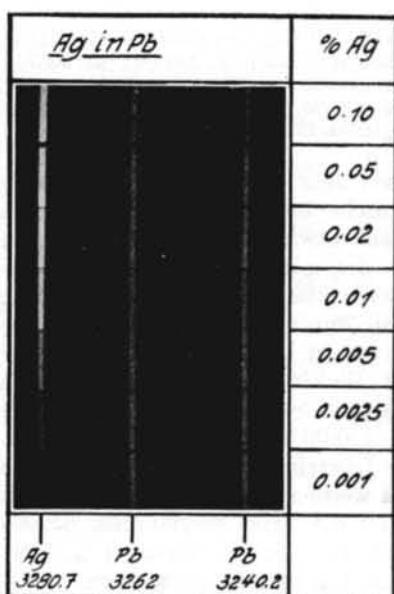


Abb. 1.

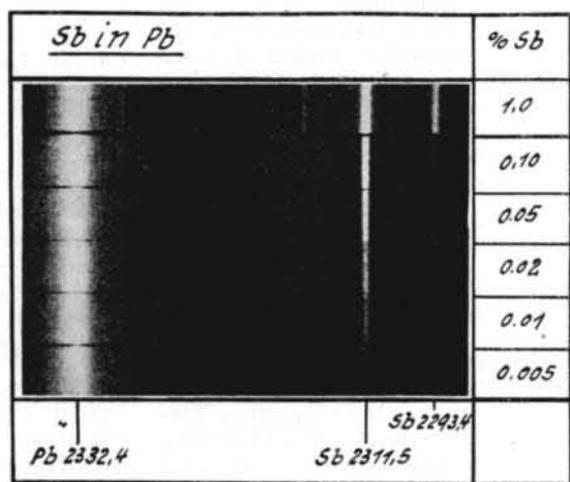


Abb. 4.

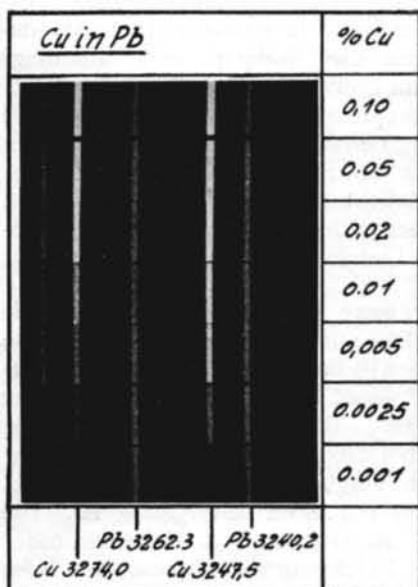


Abb. 2.

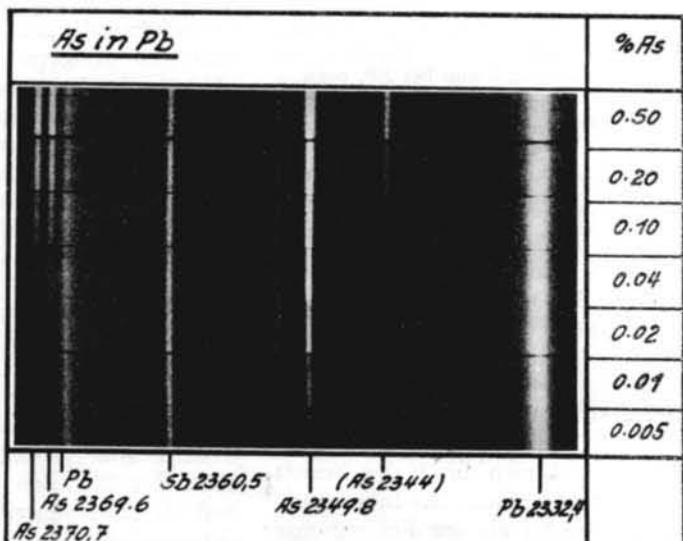


Abb. 5.

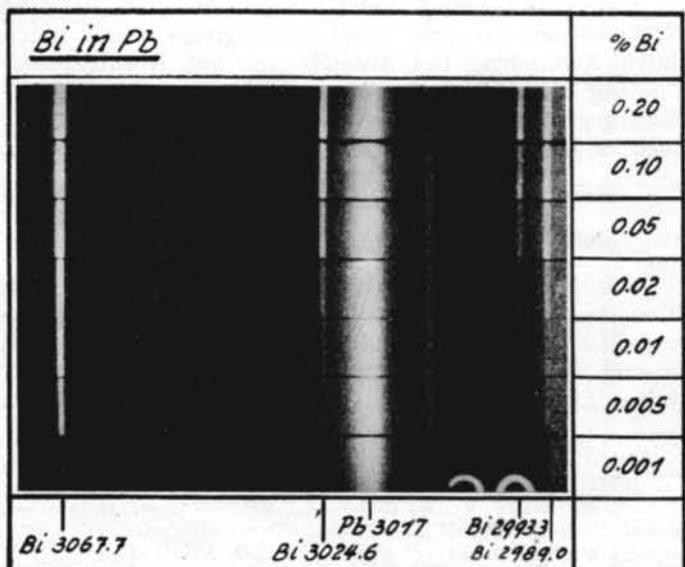


Abb. 3.

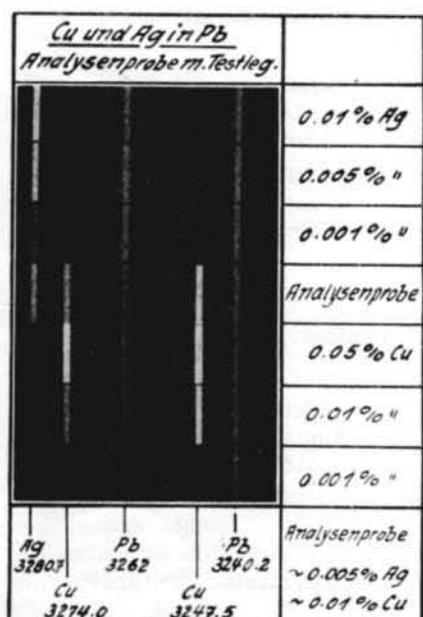


Abb. 6.

Die beschriebene Methode der quantitativen spektrographischen Analyse von Hart- und Weichblei mit Hilfe von Vergleichsspektren und visueller Auswertung hat sich im Laufe von etwa 2½ Jahren für die rasche und sichere Eingangsprüfung bei für technische Zwecke völlig ausreichender Genauigkeit ausgezeichnet bewährt. Der Zeitbedarf ist gegenüber der chemischen Untersuchung verschwindend gering.

Bei Streitfällen ist der objektive Analysenbeleg in Form einer photographischen Aufnahme wertvoll.

Im Laufe der Zeit macht sich außerdem die Material- und Reagenzienersparnis bemerkbar. Bei der chemischen Bestimmung aller durch Spektralanalyse ermittelten Bestandteile wären für rund 5000 Analysen etwa 3—5 t Blei verbraucht worden, während bei der Spektralanalyse kein nennenswerter Verbrauch auftrat.

[A. 33.]