

schmelzen, sieht man das Wasser in Form von Dampfblasen aus der Schmelze entweichen.

Nicht selten beobachtet man, daß in einem Präparat nur die einen Kristalle als Hydrat schmelzen, während die anderen schon vorher das Wasser unter Trübung verlieren. Ein derartiges mikroskopisches Präparat kann dann vor dem Erreichen der Schmelztemperatur der wasserfreien Substanz nebeneinander dreierlei Formen zeigen: 1. schwarze Kristalle, die das Kristallwasser verloren haben, 2. wiedererstartete Schmelztropfen, 3. flüssig gebliebene Schmelztropfen.

Trübung und Schwärzung sind kein eindeutiger Beweis für das Entweichen von Kristallwasser, denn die Umwandlung klarer durchsichtiger Kristalle in schwarze mikrokristallinische Aggregate beobachtet man auch bei der Umwandlung polymorpher Substanzen. In diesen und anderen Zweifelsfällen kann man sich auf einem anderen Wege leicht von dem Vorhandensein von Kristallwasser überzeugen. Man bettet die Substanz zwischen Deckglas und Objektträger in Paraffinöl ein und sieht dann beim Erhitzen etwa vorhandenes Wasser in Form von Gasblasen entweichen. Die Kristalle selbst zeigen

dabei die gleichen Erscheinungen wie beim Erhitzen an der Luft: Manche Stoffe (z. B. Morphin) verwandeln sich unter Schwärzung in mikrokristallinische Aggregate der wasserfreien Form, andere (z. B. Morphinhydrochlorid) schmelzen als Hydrat und kristallisieren dann unter lebhafter Gasblasenentwicklung in wasserfreiem Zustand aus, wieder andere (z. B. Sparteinsulfat) zeigen beide Erscheinungen nebeneinander. In Paraffinöl setzt die Gasblasenbildung in der Regel später ein als die entsprechende Schwärzfärbung an Luft. Mit diesem verzögerten Entweichen des Wassers hängt es zusammen, daß manche Hydrate, die in Luft ihr Kristallwasser verlieren, ohne vorher zu schmelzen, in Paraffinöl als Hydrat schmelzen.

Die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen ist die Ursache dafür, daß bei kristallwasserhaltigen Substanzen die Mikromethode nicht immer den gleichen Schmelzpunkt ergibt wie die Makromethode. Bei manchen Substanzen gelangt im Capillarröhrchen der Schmelzpunkt des Hydrats und unter dem Mikroskop der der wasserfreien Substanz zur Beobachtung, weil hier das Hydrat vor Erreichen seiner Schmelztemperatur das Kristallwasser verliert.

Eingeg. 12. Dezember 1941. [A. A.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Spektralanalytische Bestimmung der Spurenmetalle in Zink und Zinkverbindungen

Von Dr. G. HEYNE und F. SCHAEFER. Mitteilung aus der Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung

Wenn man die metallischen Verunreinigungen, die in sehr geringer Menge in Zink und Zink-Verbindungen vorkommen können, möglichst in einem Arbeitsgang erfassen und mengenmäßig bestimmen will, bietet die Spektralanalyse erhebliche Vorteile. Da aber Metallelektroden, mit denen in der heutigen quantitativen Spektralanalyse vorwiegend gearbeitet wird, bei der vorliegenden Aufgabe Schwierigkeiten bereiten, wird das Zink als Lösung auf Kohlenstäbe gebracht und zwischen diesen verfunkt. Auch diese Arbeitsweise wird heute oft angewendet. Für quantitative Bestimmungen ist sie erstmalig beschrieben von H. Schlegel¹⁾, unabhängig hiervon kurz hinterher in grundsätzlich gleicher Ausführung von G. Scheibe u. A. Rivas²⁾. Es werden bei diesen Arbeitsweisen nur sehr kleine Lösungsmengen, 0,02 bzw. 0,005–0,02 cm³, auf Kohle eingetrocknet. Die Grundbedingung für die Durchführbarkeit ist eine genügend reine und etwas poröse Elektrodenkohle, wie sie nach dem Vorschlag des einen von uns³⁾ von der Fa. Ruhstrat, Göttingen, hergestellt wird.

Diese Kohle gibt bei 1 min langer Aufnahme im kondensierten Funken außer den schwer zu vermeidenden Bor-Linien keine fremden Linien, bei längerer Dauer (5–6 min) jedoch meistens, wenn auch nur sehr schwach, die letzten Linien des Cu, Mg und Ca, bisweilen auch die des Fe. Im Lichtbogen treten sie merklich stärker hervor, schon dadurch, daß der Abbrand der Kohle hier bedeutend größer ist.

Werden nun aber diese Kohlen mit konz. Salzlösung getränkt und dann gefunkt, so brennen sie deutlich weniger ab, und es wurde festgestellt, daß dann die letzten Verunreinigungen in den Kohlen nicht mehr zu sehen sind.

So betrug z. B. der Abbrand der beiden Kohlelektroden von 5 mm Dmr. in 6 min bei den weiter unten angegebenen Entladungsbedingungen 0,5–0,7 mm oder 16–19 mg, mit starker Zinkchlorid-Lösung getränkt aber nur 0,2–0,3 mm oder 8–10 mg, gerechnet nach Auswaschen des verbliebenen Zink-Salzes mit verd. Salzsäure. Auch bei einer solchen dichten Salzsäure auf den Kohlen ähnelte der Charakter der Entladung viel mehr dem zwischen reinen Kohlen als dem zwischen Metallelektroden.

Zur mengenmäßigen Bestimmung der Verunreinigungen mußten Vergleichsspektren aufgenommen werden. Zu deren Herstellung wurde eine Zink-Verbindung verwendet, die, ausgehend von analysenreinem Zink-Salz, nach einer Vorschrift zur Bereitung von Zinksulfid-Leuchtstoffen⁴⁾ weiter gereinigt war. Sie zeigte auch bei wiederholten Aufnahmen keine Spektrallinien von Schwermetallen.

Da Zink nur verhältnismäßig wenige und kräftige Linien gibt, mit denen sich sehr schwache Linien von Verunreinigungen nicht vergleichen lassen, wurde als Hilfsmetall 0,075% Ni zu-

gesetzt. Ein Nickel-Kobalt-Gemisch gäbe zwar im Spektralbereich von 2500–2700 Å eine größere Auswahl von Vergleichslinien, aber das Kobalt würde einzelne Analysenlinien der Fremdmetalle stören. Die Vergleichslösungen, die bei jeder Untersuchungsreihe mit aufgenommen wurden, enthielten abgestufte Mengen der Zusatzmetalle in den Konzentrationen von 0,00002 bis zu 0,01%, entsprechend 0,2 bis zu 100 Teilen auf 10⁶ Teile Zink. Es wurden sämtliche zu berücksichtigenden Spurenmetalle in geringer oder stärkerer Konzentration gleichzeitig in eine Vergleichslösung gebracht.

Tabelle.

Metall	Verwendete Linie Å	Teile Metall nachgewiesen neben 10 ⁶ T Zink	Bemerkungen
Kupfer	3247,54 3273,96 2247,00 2369,89	0,2 1	} für höhere Kupfergehalte
Eisen	2382,04 2395,62 2404,88 2598,37 2599,39	1 2 5 7 1	
Silber	3020,50/65 3382,80 2324,70	10 3	
Mangan	2576,11 2593,73 2605,70 2633,06 2639,31 2649,21	0,3 0,3 1 5 3 0,5	
Blei	2663,16 2833,07	70 8	} für höhere Silbergehalte
Cadmium	2265,02 2288,02	3 1	
Wismut	2897,08 2988,31	7 1	
Arsen	3067,73 2288,12 2349,84	2 7 5	
Zinn	2890,45 3009,14 3175,04	10 50 100	} fällt zusammen mit Fe 3009,10
Antimon	2598,08 2877,92	5 20	
Indium	3039,36 3255,09	5 2	
Thallium	2767,88	30	

Zur Anregung der Lichtemission wurde die einfache Schaltung des kondensierten Funkens benutzt. Wechselstrom von 136 V und 50 Perioden wurde auf etwa 5000 V umgeformt. Die Stromstärke im Primärkreis wurde auf genau 1,4 A gehalten. Im sekundären Kreis waren parallel zur Funkenstrecke Minosflaschen mit einer Kapazität von 7000 cm, in Reihe eine Selbstinduktion von etwa 150000 cm geschaltet. Der Abstand der Elektroden betrug 1 mm, er wurde während der Belichtung zweimal nachgestellt, wobei als Maßstab die Größe des Funkenbildes auf dem Spalt diente.

Der Funke wurde durch eine Kondensorlinse in 5facher Vergrößerung auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Zur Aufnahme wurde der Spektrograph für Chemiker von Zeiss mit der Plattengröße 13×18 benutzt. Der Spalt war auf 0,007 mm eingestellt. Als photographische Platten wurde die Marke Agfa „Orange“ verwendet, sie

¹⁾ Beiheft zur Zeitschrift des VDOh Nr. 23, Auszug; diese Ztschr. 49, 411 [1936].
²⁾ Diese Ztschr. 49, 443 [1933]; Beiheft zur Zeitschrift des VDOh, Nr. 29, Auszug; diese Ztschr. 50, 903 [1937].
³⁾ Diese Ztschr. 45, 612 [1932].
⁴⁾ Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 7, S. 312, u. Bd. 10, S. 721.

wurden mit Agfa-Metol-Hydrochinon-Entwickler, 1:5 verdünnt, stets kräftig im Dunkeln bei 18° entwickelt.

Zur Überführung in die Lösung, mit der die Spektralkohlen getränkt werden sollen, wurden die zu untersuchenden Zink-Verbindungen, u. zw. immer eine Menge, die 1 g Zink entsprach, in 4 cm³ Salzsäure und 1 cm³ Salpetersäure gelöst, 0,75 mg Ni als Nickelchlorid-Lösung zugesetzt und auf 7 cm³ aufgefüllt. Die Salz-

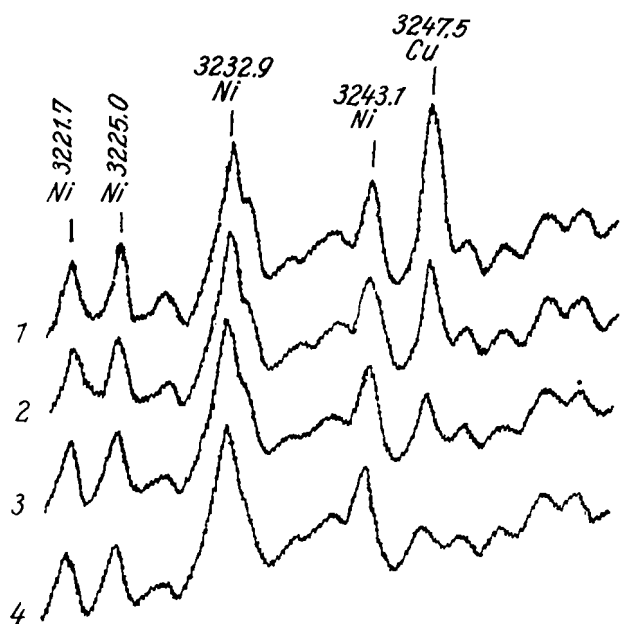


Abb. 1. Cu-Bestimmung in Zn.

- | | |
|--|---|
| 1. 15 Teile Cu neben 10 ⁶ Teilen Zn | 3. 0,3 Teile Cu neben 10 ⁶ Teilen Zn |
| 2. 3 Teile Cu neben 10 ⁶ Teilen Zn | 4. Ohne Cu |

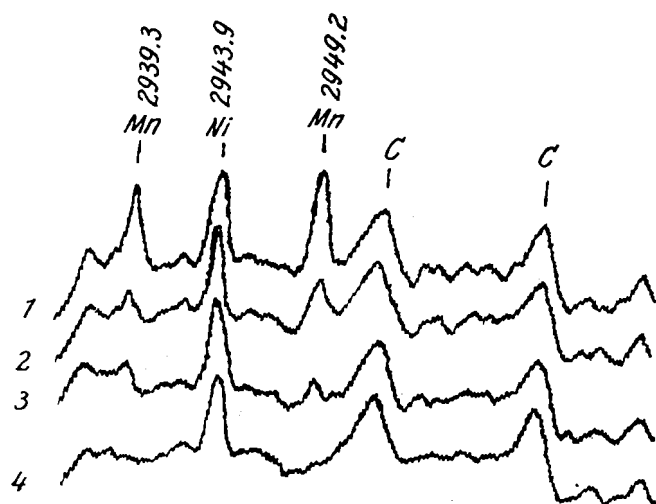


Abb. 2. Mn-Bestimmung in Zn.

- | | |
|--|--|
| 1. 15 Teile Mn neben 10 ⁶ Teilen Zn | 3. 1 Teil Mn neben 10 ⁶ Teilen Zn |
| 2. 3 Teile Mn neben 10 ⁶ Teilen Zn | 4. Ohne Mn |

säure wurde aus doppelt destilliertem Wasser bereitet, das mit Salzsäuregas, durch Erwärmen aus analysenreiner konz. Salzsäure ausgetrieben, bis zum spez. Gewicht 1,19 gesättigt wurde. Die Salpetersäure wurde durch Destillation von analysenreiner Salpetersäure aus einem Quarzkolben von Spuren Schwermetallen befreit. Von dieser Zink-Lösung wurden nur etwa 0,25 cm³ zum Tränken der Kohlen verbraucht. Es empfiehlt sich aber nicht, die Einwaage kleiner zu wählen, da dann die Fehlermöglichkeiten durch zufällige Verschnitzung und auch durch ungleiche Verteilung der Verunreinigungen in den Proben erheblich steigen können.

Die gelieferten 20 cm langen Spektralkohlen wurden in etwa 3 cm lange Stücke zerbrochen, die Stirnflächen nicht geboht, um sie nicht durch das Werkzeug zu verunreinigen. Die Stückchen wurden 2 min gefunkt, um die Oberfläche noch weiter zu säubern, gleichzeitig zu glätten und zu erwärmen, dann die Enden beider Kohlen mit der Zink-Lösung getränkt, bis keine Lösung mehr einzieht, 1/2 min vorgefunkt und 6 min belichtet. Beim Vorfunkten trocknet die Lösung völlig ein, ohne daß sich eine Salzkruste bildet.

In der Tabelle sind die verwendeten Spektrallinien und die mit ihnen erreichten Grenzkonzentrationen aufgeführt.

Einige Abbildungen sollen zeigen, wie die Spektrallinien der Fremdmetalle bei kleinsten Konzentrationen aus dem Spektrum heraustreten und bei höheren Konzentrationen deut-

licher werden. Da nun sehr feine Linien, die auf der Originalaufnahme gerade noch sichtbar sind, auch bei sehr guter Wiedergabe im Druck nicht mehr deutlich zu erkennen sind, wurde die Schwärzung der gesuchten Linie nebst ihren benachbarten durch ein selbstregistrierendes Spektralphotometer aufgenommen⁵⁾. Die Linien erscheinen nunmehr als Zacken oder Gipfel in einem Kurvenzug und sind somit deutlich zu erkennen. Es liegen jeweils 4 solcher Schwärzungsmeßkurven übereinander, die unterste mit Zink und wenig Nickel auf den Kohlen ohne Zusatz eines Fremdmetalls, die oberen mit abgestuften kleinen Zusätzen (s. Abb. 1, 2, 3).

Durch erhöhte Anregungsenergie (220 V, 3 A primär, 10000 V sekundär) kann die nur mäßige Empfindlichkeit des Zinns auf das 5fache, die des Bleis auf das Doppelte gesteigert werden.

Um auf Zahlenwerte für den Gehalt an Fremdmetallen zu kommen, wurde die Schwärzung der Spurenmetall-Linien mit der Schwärzung benachbarter Nickel-Linien verglichen. Aus einem gleichen oder annähernd gleichen Schwärzungsverhältnis unter den Vergleichsaufnahmen konnte auf den Gehalt an dem Spurenmetall geschlossen werden. Eine Auswahl invarianter Linienpaare wurde nicht vorgenommen. Jedoch wurden solche Nickel-Linien, die in den Reihen manchmal etwas herausfielen, nicht als Vergleichslinien benutzt. Es wurde im vergrößert projizierten Bild des Spektrums nur mit dem Auge verglichen. Schwärzungsmessungen mit den üblichen Spektralphotometern sind bei sehr feinen Linien unzuverlässig. Genauer lassen sich solche mit den oben erwähnten selbstregistrierenden Spektralphotometern ausmessen. Das ist aber umständlich und wird deshalb nur in besonderen Fällen benutzt.

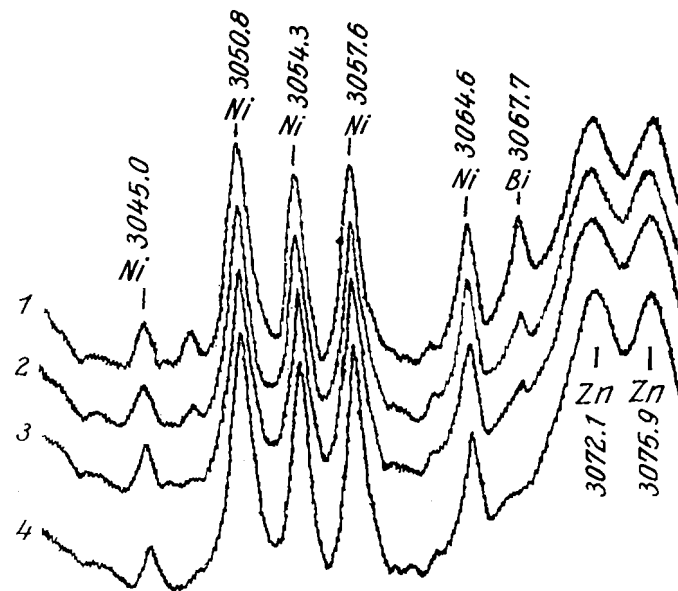


Abb. 3. Bi-Bestimmung in Zn.

- | | |
|--|--|
| 1. 15 Teile Bi neben 10 ⁶ Teilen Zn | 3. 1 Teil Bi neben 10 ⁶ Teilen Zn |
| 2. 3 Teile Bi neben 10 ⁶ Teilen Zn | 4. Ohne Bi |

Die Genauigkeit hängt von der Feinheit der Abstufungen der Vergleichslösungen ab. Sie ist wegen der verschiedenen Konzentrationsempfindlichkeit der verwendeten Analysenlinien bei den einzelnen Metallen verschieden. Auf große Genauigkeit wurde weniger Wert gelegt als auf größte Nachweisempfindlichkeit. So beträgt die durchschnittliche Genauigkeit schätzungsweise $\pm 20\%$, was für die gedachten praktischen Erfordernisse durchaus reicht, zumal nur Gehalte nahe der unteren Nachweisgrenze in Betracht kommen.

Die Untersuchung des Zinks wurde hier als Beispiel eingehend beschrieben. Andere linienarme Metalle, wie Cd, Al, Ca, Mg, mit geringer Abänderung auch B, konnten nach demselben Verfahren mit Erfolg auf Reinheit geprüft werden.

Zusammenfassung: Am Beispiel des Zinks wird gezeigt, wie man spektrographisch Spuren von Fremdmetallen teilweise hinab bis zu Konzentrationen unter 1 Teil in einer Million Teile Grundmetall annähernd mengenmäßig erfassen kann. Zur Durchführung der Spektralaufnahme wird reinste Spektralkohle mit starker Salzlösung getränkt.

Eingeg. 6. Dezember 1941. [A. 91.]

⁵⁾ Die Aufnahmen verdanken wir Herrn Dr. P. Schulz.