

94. Über die spektralanalytische Bestimmung von kleinen Silbergehalten in Blei

von W. D. Treadwell, E. Amrein und A. E. R. Bodmer.

(20. II. 52.)

Die hohe Empfindlichkeit der Analysenlinien 3280,7 und 3382,9 Å des Silbers ermöglicht es, noch sehr kleine Gehalte desselben im Blei nachzuweisen, so dass die Spektralanalyse z. B. zur Beurteilung der Verwendbarkeit von Blei in der Probekunde praktische Bedeutung besitzt. In diesem Zusammenhang interessierte uns die quantitative spektralanalytische Bestimmbarkeit des Silbers in Blei im Bereich der bleireichen Ag-Pb-Mischkristalle der Legierung. Nach W. Seith & A. Keil¹⁾, welche die Phasengrenze dieser Mischkristalle durch Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt haben, erreichen die Mischkristalle bei der eutektischen Temperatur von 304° C einen Silbergehalt von 0,18 Atom % Ag, wie aus dem Phasendiagramm der Autoren in Fig. 1 zu ersehen ist.

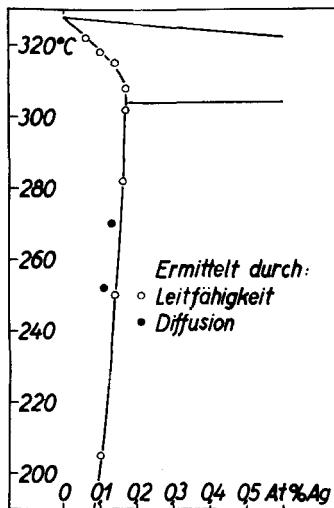


Fig. 1.

Zustandsdiagramm bleireicher Pb-Ag-Legierungen (nach W. Seith & A. Keil).

Uns interessierte insbesondere die Frage, wie weit die Intensität der Silberlinie bei gegebener Silberkonzentration der Legierung durch die Überführung derselben aus der homogenen Mischphase in das heterogene Gebiet mit Silber als neuer Phase, beeinflusst wird.

¹⁾ Z. Metallk. 24, 193 (1932); 25, 104 (1933).

Nach *Kawakami*¹⁾ zeigen Ag-Pb-Schmelzen negative Mischungswärmen, mit einem Maximum von $-1,6$ kcal bei 40 Atom% Pb. Im Mischkristall besteht daher die Tendenz, das Silber auszupressen. Bei Annahme einer regulären Lösung im Sinne von *K. Jellinek & H. A. Wannow*²⁾ wäre die Aktivität des Silbers in der Legierung mit seiner molaren Konzentration γ_{Ag} durch:

$$\alpha_{\text{Ag}} = \gamma_{\text{Ag}} \cdot e^{-\frac{\bar{H}}{R \cdot T}} \quad (1)$$

gegeben, worin \bar{H} die partiell molare Lösungsenthalpie bedeutet. Daraus sieht man, dass die Aktivität des Silbers in einem übersättigten Mischkristall wesentlich grösser werden kann als in der heterogenen Legierung gleicher Temperatur, mit allem Silber als Bodenkörper. Analoge Verhältnisse haben kürzlich *W. Scheller & W. D. Treadwell*³⁾ mit Hilfe von Sublimationsversuchen an cadmiumreichen Zinklegierungen beobachtet.

Die Diffusion von Fremdmetallen in Blei ist nach *W. Seith & A. Keil* im allgemeinen gross gegenüber der Selbstdiffusion des Bleis. Nach den Autoren gelten die folgenden Gleichungen für den Diffusionskoeffizienten:

$$\text{Pb in Pb, } D_{\text{Pb}} = 5,76 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{14025}{T}} ; \quad \text{Ag in Pb, } D_{\text{Ag}} = 6,46 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{7610}{T}}.$$

Danach erhält man bei 285° C, $D_{\text{Pb}} = 6 \cdot 10^{-6}$ und $D_{\text{Ag}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$. Die entsprechenden Auflockerungswärmen betragen $Q_{\text{Pb}} = 28,0$ kcal; $Q_{\text{Ag}} = 15,2$ kcal.

Verdampft nun die Legierung beim Siedepunkt des Bleis unter Atmosphärendruck, d. h. bei 1893° K, so muss sich das Silber durch Diffusion in der Dampfwolke des Bleis ausbreiten, denn nach den Tensionsdaten von *A. Eucken*⁴⁾ beträgt der Quotient der Dampfdrucke: $P_{\text{Pb}}/P_{\text{Ag}} = 7,4$ beim Siedepunkt des Bleis.

Es sollte daher beim Verdampfen einer an Silber übersättigten, homogenen Pb,Ag-Legierung, entsprechend der erhöhten Aktivität α_{Ag} des Silbers in derselben, mehr Silber in die Dampfwolke des Bleis eindringen als aus der heterogenen Legierung mit gleichem Silbergehalt, welche praktisch alles Silber als sichtbare Kristallite in der neuen Phase enthält.

Auch wenn man die Tension des Silbers in ihrer Abhängigkeit von der Teilchengrösse betrachtet, so ergibt sich für die homogene Legierung, welche das Silber in molekulardisperser Phase oder zum mindesten als Keime in kolloiddisperser Grösse enthält, ein wesentlich

¹⁾ Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **19**, 521 (1930).

²⁾ Z. El. Ch. **41**, 356 (1935).

³⁾ Helv. **35**, 745 (1952).

⁴⁾ Metallwirtschaft **XV**, Heft 2/3, 27, 63 (1936). Siehe auch: *W. D. Treadwell*, Quant. Tabellen, S. 132 (1938).

höherer Dampfdruck als bei der heterogenen Legierung mit lauter sichtbaren Silberkristalliten.

Die Dampfdrücke werden sich hierbei, gemäss der verschiedenen Änderung der Oberflächenenergie der Teilchen bei der Verdampfung, unterscheiden.

Setzt man zu einer einfachen Orientierung kugelförmige Teilchen voraus, so gilt nach *W. Thomson* die Gleichung:

$$RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = 2 \delta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \frac{A}{d}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten: p_1 und p_2 die respektiven Dampftensionen der kleinen und grossen Silberpartikelchen, r_1 und r_2 sind die entsprechenden Radien der Teilchen, δ die Oberflächenspannung des flüssigen Silbers, A/d das Atomvolumen des Silbers. Bei $1000^\circ C$ beträgt $\delta = 922$ Dyn/cm. Für tetraedrische Teilchen an Stelle von Kugeln bleibt der Faktor 2 in Gl. (2) unverändert, für oktaedrische Teilchen wird er wenig höher, nämlich 3,46¹⁾.

Beim Vergleich von Silberkeimen mit $r_1 = 0,25 \cdot 10^{-6}$ mm und Silberkristalliten mit $r_2 = 0,25 \cdot 10^{-2}$ mm würde sich nach Gl. (2) bei $1000^\circ C$ ein Verhältnis der Dampftensionen von $p_1/p_2 = 2$ ergeben. Danach könnte also die Silberkonzentration in der Dampfwolke des übersättigten Mischkristalls leicht doppelt so hoch werden, wie in der entsprechenden zweiphasigen Form der Legierung, welche das Silber praktisch vollständig als ausgeschiedene Kristallite enthält.

Wenn nun bei der spektrographischen Aufnahme die Anregung der Silberatome in der Dampfwolke erfolgt, so müssten die Silberlinien mit der übersättigten homogenen Legierung intensiver werden als mit der heterogenen Legierung, bei sonst vollkommen gleichen Anregungsbedingungen.

Experimentelles:

Zur Prüfung der Frage wurden Proben von reinstem Blei und Feinsilber in Mengen von 30–35 g in einem Pyrexrohr von 0,5 cm Weite im Vakuum eingeschmolzen. Bei 400° wurde die Schmelze während 4 Std. zur vollkommenen Homogenisierung geschüttelt und hierauf mit einem Kohlensäurestrom aus der Bombe abgeschreckt, um eine Seigerung zu verhindern. Bis zur Spektralaufnahme wurden die Proben im Pyrexrohr aufbewahrt und nun frisch hergestellte und ca. 6 Wochen gelagerte Proben miteinander verglichen.

Für die Aufnahmen wurden die stabförmigen Elektroden am oberen Ende unter Bildung einer Dachform abgeschrägt und mit einer horizontalen Oberfläche von 1×5 mm versehen. Die Längskante wurde in die optische Achse gestellt. Als Gegenpol diente eine entsprechend geformte Elektrode aus reinstem Graphit. Die Aufnahmen wurden mit dem Quarzspektrographen Q 24 von *Zeiss* aufgenommen und mit dem *Zeiss'schen* Schnellphotometer ausgemessen.

Die Anregung erfolgte mit einem Funkenerzeuger von *Feussner*. Als geeignete Bedingungen für die Aufnahmen erwiesen sich: Anregungsstufe 4, Selbstinduktion 1/10,

¹⁾ Siehe hierüber: *W. D. Treadwell, S. Janett & H. Blumenthal*, *Helv.* **6**, 513 (1923).

Kapazität maximal, Spaltbreite 0,05 mm, Elektrodenabstand 4 mm, Belichtungszeit 45—60 Sek., je nach Konzentration der Legierung, Vorfunkzeit 2 Min. und Blende = 0. Um gute Aufnahmen bei Silbergehalten in der Gegend von 0,001% Ag zu erhalten, musste die Belichtungszeit auf 60 Sek. verlängert werden.

Es wurden die sehr scharfen Analysenlinien des Silbers 3280,7 und 3382,9 Å verwendet, mit der schwächeren Bleilinie 3572,7 Å und gelegentlich auch 3639,6 Å zum Vergleich, deren Schwärzung mit dem Stufenfilter $\frac{1}{4}$ verwendet wurde. Diese Bleilinien erfuhrn durch die Anwesenheit von Silber eine bemerkenswerte Abschwächung. Die Schwärzungskurve $S = \log J_0/J = \log i \cdot t$, zeigte für die Silberlinie 3280,7 im Bereich von $S = 0,5$ —0,158 einen genau linearen Verlauf.

Zur Aufnahme dienten *Gevaert* Platten Process extra ortho, Emulsionsnummer 49500 F. Diese wurden mit Rhodinal 1:20 während 5 Min. bei 17° C entwickelt, anschliessend wurde 10 Sek. gewässert, dann 10 Min. fixiert in einem Bad von 200 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 20 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro Liter. Hierauf wurden die Platten 60 Min. im fliessenden Wasser gewässert, dann gründlich mit dest. Wasser abgespült und in staubfreier Luft getrocknet.

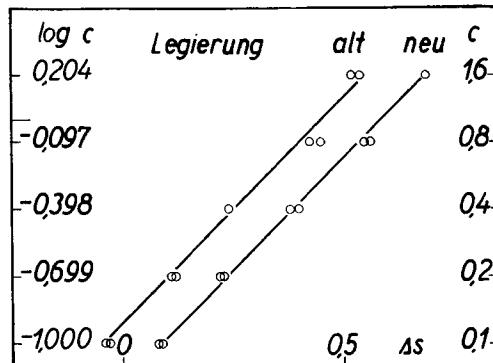


Fig. 2.

Schwärzungskurven von frischen (neu) und gealterten (alt) Pb-Ag-Legierungen.

Fig. 2 zeigt die erhaltenen Schwärzungskurven ($\Delta S/\log c_{\text{Ag}}$ -Kurven). Kurve (neu) wurde mit frisch hergestellten Legierungen mit Silbergehalten im Bereich von 0,1—1,6% Ag erhalten. Kurve (alt) zeigt die Aufnahmen mit denselben Legierungen, nachdem diese 6 Wochen gelagert worden waren. Die einzelnen Messpunkte waren innerhalb von 5% reproduzierbar.

Auf die Kurve (neu) passten auch die Silberbestimmungen mit frisch hergestellten synthetischen Ag-Pb-Legierungen von 0,01% und 0,001% Ag, wie aus den folgenden Schwärzungswerten zu ersehen ist, die mit den oben erwähnten Versuchsbedingungen erhalten worden sind:

$$\begin{array}{lll}
 0,10 \% \text{ Ag} & \Delta S = 0,618 & \Delta(\Delta S)/\log C = 0,504 \\
 0,01 \% \text{ Ag} & \Delta S = 0,114 & \Delta(\Delta S)/\log C = 0,532 \\
 0,001 \% \text{ Ag} & \Delta S = 0,418 &
 \end{array}$$

Bis zu Silbergehalten von 0,001% lässt sich die Silberbestimmung mit den erwähnten Versuchsbedingungen als Mittelwert von ca. 5 Aufnahmen noch mit einem durchschnittlichen Fehler von nicht über 5% ausführen.

Wurden nun aber Legierungsproben vom selben Silbergehalt untersucht, welche 6 Wochen seit der Herstellung gelegen hatten, so zeigte es sich, dass die Schwärzungswerte der Silberlinien auf ca. die Hälfte zurückgegangen waren. Kurve (alt) zeigt die Ergebnisse mit den gelagerten Legierungen. Gegenüber der eingetretenen Abnahme der Extinktionswerte durch das Altern der Legierung sind die maximalen Fehler der Einzelbestimmung

zu vernachlässigen. Die Abnahme der Schwärzungswerte muss daher durch eine Änderung im Phasenzustand der Legierung entstanden sein. In der Tat zeigten die frisch hergestellten Legierungen im Schliffbild homogene Mischkristalle, während bei den gealterten Proben an den Korngrenzen des Bleis Silberkristallchen von ca. 10^{-2} mm Durchmesser ange- sammelt waren. Nach erneutem Einschmelzen und Abschrecken zeigten die gealterten Legierungen wieder die höheren Schwärzungswerte der neuen Legierungen.

In charakteristischer Weise zeigte sich die beim Lagern eintretende Gefügeverände- rung der Legierungen bei der Aufnahme von Härtekurven, die mit der Diamantspitzen- methode unter Verwendung eines Druckes von 5 kg während 15 Sek. ausgeführt wurden.

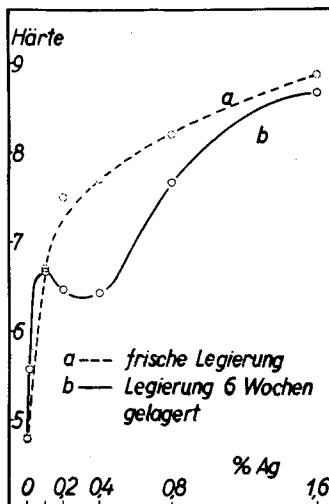


Fig. 3.

Härtebestimmungen an Pb-Ag-Legierungen. Vickers-Härte: 15 Sek. mit 5 kg belastet.

Fig. 3 zeigt die erhaltenen Härtegrade in Vickers-Härtegraden.

$$H = 2 \cos 22^\circ \cdot P/d^2 = 1,8544 \cdot P/d^2 \text{ in kg/mm}^2, \quad (3)$$

wobei: d = Diagonale des Kegels, P = Belastung, bedeuten.

Wie zu erwarten, wurde mit den frisch abgeschreckten Legierungen, welche aus- schliesslich homogene Mischkristalle enthalten, ein kontinuierlicher Anstieg der Härte mit dem Silbergehalt beobachtet. Bei den gealterten Legierungen zeigte sich dagegen ein ausgesprochenes Maximum der Härte bei 0,05% Ag, gefolgt von einem für das heterogene Gebiet typischen Abfall mit nachfolgendem Anstieg der Härte bei steigender Silber- konzentration.

Um zu prüfen, ob die Erscheinungen mit einer Seigerung zusammenhängen könnten, wurde die Legierung mit 0,8% Ag um Stücke von je 0,5 cm abgefeilt und in diesen Proben das Schwärzungsverhältnis der Linien $Pb(3572,7)/Ag(3280,7)$ bestimmt. Dabei wurde ein Mittelwert von 3,38 gefunden mit Extremwerten von 3,03 und 3,65. Da die Abweichungen keinen Gang in bezug auf das Mittel aufweisen, so darf geschlossen werden, dass keine merkliche Seigerung eingetreten ist.

Die Abnahme der Intensität der Silberlinien beim Lagern der Legierungen, die schon nach 2 Wochen wahrgenommen werden konnte, muss daher gemäss den eingangs gemachten theoretischen Betrachtungen mit dem Rückgang der Aktivität des Silbers bei der

Ausscheidung der Silberkristallite zusammenhängen. Wie dort ausgeführt, würde ein Anstieg in der Korngrösse von $0,25 \cdot 10^{-6}$ mm (Silberkeime) auf die nach der Lagerung beobachteten Grösse der Silberkristallite von ca. $0,25 \cdot 10^{-2}$ mm Durchmesser eine Verminderung der Dampftension auf die Hälfte herbeiführen. In der Tat zeigen auch die Schwärzungswerte ΔS -Änderungen zwischen der frischen und gelagerten Legierung von diesem Betrag und lassen erkennen, dass in der gelagerten Legierung die Konzentration des gelösten Silbers bei Zimmertemperatur auf sehr kleine Werte herabsinkt. Nach dem Zustandsdiagramm von Fig. 1 ergibt die lineare Extrapolation einen Silbergehalt von Null bei 100° C.

Die Empfindlichkeit der spektrographischen Bestimmung in bezug auf den Lösungszustand des Silbers ist so gross, dass bis in die Gegend von 200° C, wo die Löslichkeit 0,08 % Ag erreicht, der Übergang von Mischkristallen mit merklich grösseren Silbergehalten, in das heterogene Gebiet durch die eintretende Abnahme der Intensität der Silberlinie 3280,7 und auch 3383,9 deutlich erkannt werden kann.

Herrn dipl. ing. chem. *R. Vogt* danken wir für Mitwirkung bei der Untersuchung von einigen wenig gealterten Legierungen.

Die Härtebestimmungen konnten an der *Eidg. Materialprüfungs-Anstalt* Zürich ausgeführt werden. Herrn Prof. Dr. *E. Brandenberger* danken wir für die freundliche Erlaubnis zur Benützung des Härtemessers.

Zusammenfassung.

Es wird die spektrographische Bestimmung des Silbers in synthetischen Blei-Silber-Legierungen mit 0,1—1,6 % Ag und mit 0,1—0,001 % Ag beschrieben und gezeigt, dass die frisch bereiteten Legierungen von 0,1—1,6 % Ag, welche aus homogenen Mischkristallen bestehen, etwa doppelt so hohe Schwärzungswerte liefern, wie die bei Zimmertemperatur während 6 Wochen gealterten Legierungen, welche nun praktisch alles Silber in Form von Kristalliten von ca. 10^{-2} mm Durchmesser enthielten, die an den Grenzen der Bleikristalle angehäuft sind.

Der Rückgang der Schwärzungswerte bei der Alterung der Legierung wird durch eine Abnahme in der Aktivität des Silbers in der Legierung zu erklären versucht.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Technische Hochschule Zürich.