

Werk

Titel: Über die Herstellung reiner Metalle

Autor: Mylius, F.

Ort: Berlin

Jahr: 1917

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log327

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

22. Juni 1917.

Heft 25.

Über die Herstellung reiner Metalle.

Von Geheimrat Prof. Dr. F. Mylius, Berlin-Charlottenburg.

Die Unterscheidung und Beschreibung der chemischen Elemente bildet die wichtigste Grundlage für unsere weit verzweigte Technik. Ihr Fortschritt geht sichtbar Hand in Hand mit der Entwicklung der Naturforschung, welche noch in unseren Tagen mit der Auffindung neuer Grundstoffe beschäftigt ist. Im Altertum kannte man neben Kohle und Schwefel bereits die 7 wichtigen Metalle Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen. Lavoisier unterschied 23, Berzelius über 50 Elemente.

Die internationale Atomgewichtstabelle 1916/17 umfaßt 83 Elemente, von welchen etwa 20 zu den Nichtmetallen zu zählen sind; die übrigen, also etwa drei Viertel aller Elemente, haben metallische Eigenschaften. Aber nicht alle Grundstoffe sind als solche einer allgemeinen Benutzung zugänglich¹⁾.

Viele sind mehr in ihren Verbindungen von praktischer Bedeutung, und manche sind auf der Erde so spärlich vorhanden, daß sie zur technischen Anwendung noch nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Die verschiedenen Eigenschaften der chemischen Elemente hängen größtenteils von ihren allotropischen Zuständen ab, welche bekanntlich mannigfach wechseln können. Diese sind in neuerer Zeit häufig der Gegenstand eingehender Versuche gewesen, ohne daß eine allseitige Aufklärung in dieser grundlegenden Frage bis jetzt erreicht worden ist. Für die künftigen Untersuchungen bildet ein einwandfreies Ausgangsmaterial die nötige Vorbedingung. Schon wegen dieses wissenschaftlichen Zweckes ist die möglichst vollständige Reinigung der Grundstoffe von der größten Wichtigkeit. Ihre Bedeutung wird aber noch wesentlich erhöht vom Standpunkt der Anwendung in der messenden Physik und Chemie sowie in allen Zweigen der Technik. Hier bilden die Metalle eine geschlossene Gruppe, und im be-

sonderen die *Schwermetalle*, welche wir von alters her kennen. Ihr massenhafter Gebrauch seit vielen Jahrhunderten läßt den Wunsch nach einer immer gründlicheren Kenntnis ihrer Eigenschaften natürlich erscheinen. Die junge Wissenschaft der *Metallographie* hat diesem Bedürfnis schon mit wachsendem Erfolge Rechnung getragen, indem sie die große Bedeutung der „Struktur“ der Metalle für ihre Eigenschaften richtig erkannte.

Es sind aber zunächst weniger die reinen Elemente als deren metallische *Legierungen*, welche bisher in ihren Strukturverhältnissen eine weitgehende Aufklärung gefunden haben; die genaue Kenntnis der *elementaren* Metalle blieb noch zurück wegen der Schwierigkeit ihrer Beschaffung in reinem Zustande.

Eine kurze Übersicht über den jetzigen Stand der Frage nach der Herstellung reiner Metalle bildet den Inhalt dieser Mitteilung. Man mußte sich hier auf die wichtigsten Schwermetalle beschränken, weil bei diesen die Bedingungen der Reingewinnung am erfolgreichsten studiert worden sind. Aber selbst unter diesen gibt es einige, die allen Versuchen zu rationeller Reinigung bisher hartnäckig widerstanden haben, und deren Eigenschaften demnach nur erst mangelhaft bekannt sind; ganz besonders gehören dahin die hochschmelzenden Metalle, welche man ohne erneute Verunreinigung kaum zusammenschmelzen kann. Im Laufe der Zeit wird man die vorhandenen Schwierigkeiten auch hier überwinden.

Reinigungsstufen.

Der Begriff „rein“ verträgt sinngemäß keine Steigerung, und die Bezeichnung sorgfältig gereinigter Präparate als „purissimum“ ist zu beanstanden; nur zu häufig findet man auch in diesen Objekten erhebliche Verunreinigungen.

Dagegen lassen sich die Präparate verschiedener Herstellung nach dem Grade ihrer „*Unreinheit*“ miteinander vergleichen, indem man diese zahlenmäßig zum Ausdruck bringt. Die Vielseitigkeit der Verunreinigungen steht dem aber oft hindernd entgegen. Diese Schwierigkeit fällt fort, indem man die Summe aller Fremdstoffe als „*Massenverunreinigung*“ gewichtsprozentisch verzeichnet und das Verhältnis zur Gesamtmasse nach Zehnerpotenzen ordnet. Man erhält dann die folgenden „*Reinigungsstufen*“, welche zur Beurteilung beliebiger *anorganischer* wie *organischer* Präparate Anwendung finden können und sich dem Gedächtnis leicht einprägen:

¹⁾ In einer uns vorliegenden handlichen Schausammlung von C. A. F. Kahlbaum (Adlershof bei Berlin) sind die wichtigsten 55 Elemente in ihren charakteristischen Zuständen, zum Teil in mehreren allotropischen Modifikationen, vertreten. 41 davon sind als Metalle (im physikalischen Sinne) zu bezeichnen. 28 Elemente konnten dagegen wegen ihrer Seltenheit und Kostbarkeit in die Sammlung nicht aufgenommen werden; dahin gehören auch die radioaktiven Stoffe, über deren elementare Natur noch immer gestritten wird.

Reinigungsstufen	Massenbetrag der Fremdstoffe	Verhältnis der maximalen Verunreinigungen zum Metall
Erste Stufe	1 bis 10 $\frac{0}{10}$	1:10
Zweite "	0,1 - 1 -	1:10 ²
Dritte "	0,01 " 0,1 "	1:10 ³
Vierte "	0,001 " 0,01 "	1:10 ⁴
Fünfte "	0,0001 " 0,001 "	1:10 ⁵
Sechste "	0,00001 " 0,0001 "	1:10 ⁶

und so fort.

Als Beispiel einer Substanz, welche sich in den verschiedensten Reinigungsstufen in der Natur findet, möge das *Wasser* genannt sein. Es erscheint in der ersten Stufe als Salzwasser im Ozean, in der zweiten als Ostsee-, in der dritten als Quell- oder Brunnenwasser, während das Regenwasser zur vierten Reinigungsstufe gehört. Durch Destillation läßt es sich noch weiter reinigen, und nach Beseitigung der gelösten Gase erhält man „Leitfähigkeitswasser“, für welches wohl die sechste Stufe erreicht worden ist.

Indem man reinem Wasser einheitliche Fremdstoffe hinzufügt, läßt sich feststellen, daß die Eigenschaften um so auffälliger verändert werden, je mehr die chemische Natur des Fremdstoffs von derjenigen des Wassers abweicht. So wird (in der vierten Reinigungsstufe) z. B. durch einen Zusatz von 0,01 % Wasserstoffsuperoxyd, Alkohol, Ammoniak oder dergleichen einfachere Stoffe kaum eine merkliche Veränderung hervorgerufen. Dagegen wirkt die gleiche Menge Farbstoffe, Riechstoffe, Bitterstoffe, Gifte oder Bakterien in derselben Verdünnung stark auf unsere Empfindungen ein; ebenso bringt die Anwesenheit kolloider Metalle die auffälligsten Veränderungen hervor. Ähnlich den eigentlichen Farbstoffen, welche (wie etwa das Jodeosin) das Wasser noch in der siebenten Verdünnungsstufe deutlich zu färben vermögen, wirkt z. B. das frisch reduzierte kolloide *Gold*; dasselbe erteilt dem Wasser noch in einer Verdünnung 1 : 1 Million (VI. Stufe) eine deutlich rot- oder blauviolette Färbung.

Bei hundertmal größerer Konzentration (1 Zentigramm Gold in 100 g) erscheint andererseits das frisch gefällte Gold als braune undurchsichtige Suspension mikroskopischer Kristalle. (Hier liegt in bezug auf das Wasser dieselbe Reinigungsstufe [IV] vor wie im durchsichtigen Regenwasser, welches ausschließlich lösliche und farblose Fremdstoffe enthält.)

In der Metallographie wird weniger auf die Massen als auf die *Raumgrößen* Rücksicht genommen. Vergleicht man mit dem unreinen Wasser die unreinen *Metalle* gleicher Reinigungsstufe nach räumlichen Verhältnissen, so ergibt sich bei diesen die Konzentration der Fremdstoffe in der Volumeneinheit (gemäß den höheren spezifischen Gewichten) erheblich höher als bei jenen. Der IV. Reinigungsstufe würde z. B. entsprechen:

in 100 cm ³ Wasser . .	0,01 g Fremdstoffe
„ „ „ Aluminium . .	0,05 „ „
„ „ „ Silber . .	0,095 „ „
„ „ „ Quecksilber . .	0,136 „ „
„ „ „ Platin . .	0,21 „ „

Auch bei den Eigenschaften der Metalle spielt die *Natur* der Fremdstoffe eine große Rolle, insofern *ähnliche* Stoffe meist geringe, *unähnliche* (nichtmetallische) Fremdstoffe aber bedeutende Veränderungen hervorrufen. Diese werden bei den Metallen aber gewöhnlich nicht direkt durch unsere Sinne (dann meist mikroskopisch), sondern meist erst durch Vermittlung physikalischer Versuche erkennbar.

Auffälliger noch als die physikalischen Konstanten werden häufig die *chemischen* Eigenschaften der Metalle durch kleine Massen von Fremdstoffen geändert, selbst wenn diese nur an der Oberfläche haften. Hierher gehört die *Beschleunigung* der Reaktionsgeschwindigkeit auf elektromotorischem Wege (z. B. die Auflösung von Zink unter dem Einfluß von Eisen oder Platin), die katalytische Kontaktwirkung einiger Metalle (z. B. Nickel oder Palladium) bei der Reduktion durch Wasserstoff, das Rosten des Eisens sowie die Aktivierung des Rhodiums durch Spuren von Schwefel, die Rolle des Platins, des Kupfers, des Osmiums als Sauerstoffüberträger usf.

Eine *Verzögerung* der Reaktion wird andererseits durch Sauerstoff bei leicht oxydierbaren Metallen bemerkt, welche sich an der Oberfläche mit einer dünnen Schutzschicht von Oxyd bedecken. Kurz, unser Thema steht in der engsten Beziehung zu den großen Gebieten der Polarisation und der Katalyse, welche hier aber nicht weiter berührt werden sollen.

Hilfsmittel zur Reinigung der Metalle.

Elektrolyse.

Während bei der Erzeugung der unreinen Handelsmetalle vorzugsweise „metallurgische Prozesse“ benutzt werden, sind diese für eine möglichst vollständige Reinigung meist nicht genügend. Immerhin führen Schmelzoperationen, Röstprozesse, Destillation, Kristallisation usw. in einzelnen Fällen (z. B. bei Quecksilber und Zink) zu weitgehender Beseitigung der Fremdstoffe; bei den meisten Metallen ist man aber auf die Anwendung des „*nassen Weges*“ angewiesen. Hier wird häufig die *Elektrolyse* als das wertvollste Hilfsmittel bei der Reinigung betrachtet. Ihre Wirksamkeit in dieser Richtung darf man aber nicht überschätzen. Es verdient festgestellt zu werden, daß man mit Hilfe der Elektrolyse allein (ohne Mitwirkung chemischer Trennungen) nicht imstande ist, aus mannigfach verunreinigten festen Metallen oder deren Lösungen das Hauptelement im Zustande der Reinheit zu isolieren, weder bei Benutzung löslicher noch unlöslicher Anoden. (Am leichtesten sind die Fehlerquellen vielleicht bei der Elektrolyse des Quecksilbers zu vermeiden.)

Die elektrolytischen Metalle aus der Technik sind demnach stets verunreinigt, und die fremden Elemente lassen sich durch chemische Analyse leicht nachweisen und bestimmen. Dies würde nicht möglich sein, wenn nicht der *chemische Weg* als Trennungsmittel sicherer wäre als der elektrolytische, welcher meist nur die Erreichung begrenzter Reinigungsstufen erlaubt. Als statistisches Material in dieser Frage haben wir z. B. die folgenden Präparate kennen gelernt:

Elektrolytisches Metall	enthält
Gold	Platin, Silber, Kupfer
Silber	Gold, Kupfer
Kupfer	Blei, Nickel, Eisen
Wismut	Platin, Silber, Kupfer, Zinn, Zink
Zinn	Kupfer, Blei, Eisen
Zink	Blei, Cadmium, Eisen
Eisen	Nickel, Kohlenstoff, Wasserstoff
Nickel	Platin, Kobalt, Kupfer, Eisen, Zink

Besonders bemerkenswert ist es, daß sowohl die Platin-Anoden als -Kathoden häufig verunreinigend auf die elektrolytischen Metalle einwirken.

Hampe mußte bei dem analytischen Gange zur Untersuchung des Handelskupfers die anfangs gewählte elektrolytische Beseitigung des Hauptelementes durch eine rein chemische Trennung ersetzen, da er fand, daß bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers Antimon und Arsen mit niedergeschlagen werden; das häufig an der Kathode unerwartet mit gefällte Eisen wirkt bei manchen Metallen sehr störend.

Daß die elektrolytisch gefällten Metalle häufig auch nichtmetallische Fremdstoffe mit einschließen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff usw., ist allgemein bekannt; als klassisches Beispiel dafür kann das *explosive Antimon* gelten, dessen Unbeständigkeit auf einem Gehalt an *Chlor* beruht.

Die Aufzählung dieser verschiedenen Fehlerquellen schließt nicht aus, daß die Elektrolyse mit Recht als ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Trennung der Metalle geschätzt wird, welches in vielen Spezialfällen auch eine weitgehende Reinigung der Metallniederschläge ergibt; besonders ist dies der Fall, wenn die elektrolytische Übertragung von Anode zu Kathode vorsichtig wiederholt wird.

Chemische Reinigung.

Analytische und präparative Trennungen.

Die Beobachtung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Metalle gibt manchmal Andeutungen für die Gegenwart von Fremdstoffen. Der *direkte Nachweis* derselben geschieht jedoch immer nur durch die *chemische Analyse*, welche mit zunehmender Reinigungsstufe schwieriger wird. Schon die quantitative Bestimmung einzelner Fremdstoffe in der Größenordnung von 0,01 % ist nicht immer

leicht; die Feststellung der vierten Stufe mit einer Gesamtverunreinigung von 0,001 bis 0,01 Prozent erfordert die größte Sorgfalt, besonders, wenn auch einige nichtmetallische Stoffe daran beteiligt sind. Die höheren Reinigungsstufen können meist nur auf Grund qualitativer Reaktionen durch Schätzung erkannt werden, wobei subjektive Fehler kaum zu vermeiden sind. Und zwar gehen dieselben normalerweise dahin, die Massenverunreinigung zu *niedrig* einzuschätzen.

Demgemäß ist, dieser unvollkommenen Kontrolle entsprechend, auch die *präparative* Reinigung der Metalle weit schwieriger als diejenige des Wassers, an welches man höhere Ansprüche stellt.

Die gewöhnliche Art der Metallanalyse, bei welcher die Fremdstoffe aus der Lösung *direkt* durch Reagentien ausgefällt werden, ist nur bei größerer Verunreinigung anwendbar; bei *sehr geringer* Verunreinigung würden die Niederschläge infolge ihrer nie fehlenden „Löslichkeit“ ausbleiben. Hier kommt es, im Gegensatz zur Fällung, zunächst auf eine *Extraktion*, und dann weiter auf die Konzentrierung der Fremdstoffe an. Dieser Zweck läßt sich bisweilen durch *Auschütteln* der wässrigen Lösungen mit Äther, Amylalkohol oder anderen schwer löslichen Flüssigkeiten erreichen (z. B. für Gold, Eisen oder Kobalt); manchmal ist auch die Trennung der Fremdstoffe durch Destillation anwendbar (z. B. Arsen). In den meisten Fällen aber muß aus den Lösungen eines fast reinen Metalls zunächst das Hauptelement in der Form eines reinen kristallisierten Salzes primär zur Abscheidung gebracht werden, so daß alle Fremdstoffe in die Mutterlauge übergehen. Aus dieser lassen sich nach der Konzentrierung noch weitere Fraktionen des Hauptmetalls gewinnen. *Sekundär* kann man dann aus der auf ein kleines Volumen gebrachten „letzten Mutterlauge“ die stark angereicherten Fremdstoffe durch Fällungsmethoden oder auf kolorimetrischem Wege usw. bestimmen.

Die kristallisierte Salzform des Hauptelementes, welche bei dieser Art der Analyse anwendbar ist, muß unter vielen möglichen Verbindungen in der sorgfältigsten Weise ausgewählt werden, da sie die Eigenschaft haben soll, sich frei von jeder Verunreinigung auszuschneiden¹⁾. Derartige Vorzugsverbindungen können bei gutem Kristallisationsvermögen sehr verschiedener Art, und dabei leicht oder schwer löslich sein; besonders günstig ist es, wenn das „Waschmittel“ wenig davon auflöst. Die bei dieser analytischen Trennung bewährten Metallverbindungen sind dann gewöhnlich auch diejenigen Kristallgattungen, welche sich als Hilfsmittel für die *präparative* Reinigung des Hauptmetalls am

¹⁾ Nach den Erfahrungen von *Th. Richards* ist dies nicht in aller Strenge durchführbar, da alle aus einer Lösung ausgeschiedenen Kristalle Mutterlauge usw. einschließen; zur weiteren Reinigung darf also das „Umkristallisieren“ nicht unterlassen werden.

besten eignen¹⁾. In der nachstehenden Tabelle sind solche bewährten Salze zusammengestellt; zahlreich sind hier die Nitrats vertreten, welche besonders günstige Objekte für die weitere Verarbeitung darstellen.

Platin	$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$
Silber	AgCl
Kupfer	$\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 - \text{Cu}_2\text{J}_2$
Wismut	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$
Antimon	$\text{SbCl}_3 - \text{HSbCl}_6 + \text{aq.}$
Zinn	$(\text{Nd}_1)_2\text{SnCl}_6$
Blei	PbSO_4
Cadmium	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
Zink	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
Nickel	$\text{NiCl}_2 + 6 \text{NH}_3 - \text{NiBr}_2$
Eisen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Diese Beispiele können bei den übrigen Metallen beliebig fortgesetzt werden.

Bei der Reinigung von Quecksilber und Gold bedarf es solcher definierten Zwischenprodukte gewöhnlich nicht, weil die Metalle selbst oder deren Lösungen die Extraktion der Fremdstoffe erlauben.

Überführung der Metalle in den kompakten Zustand.

Die Vorgänge, durch welche die gereinigten Salze in die metallischen Elemente übergeführt werden, richten sich ganz nach ihrem chemischen Charakter. Als Zwischenprodukte können häufig Oxyde benutzt werden, welche sich am leichtesten aus Nitraten gewinnen lassen. Die am meisten benutzten *Reduktionsmittel* sind schweflige Säure (Gold), Hydrazin, Milchsüßer (Platin, Silber), Cyankalium (Wismut, Antimon), Kohle usw. (Blei, Zink) und vor allem Wasserstoff bei höherer Temperatur, (Edelmetalle, Kupfer, Nickel, Eisen usw.).

Die meisten der Schwermetalle erhält man bei den Reduktionsprozessen sogleich im geschmolzenen Zustande und kann sie in Formen gießen; geschieht dies bei Zutritt von Luft, so sind die Reguli niemals ganz frei von Sauerstoff; man kann die Oxydhäute vermeiden, indem man die Metalle nahe dem Schmelzpunkt in evakuierte Glasröhren aufsaugt.

Um die regulinischen Metallmassen in *chemische Individuen überzuführen*, lassen sich die Elemente aus dem Schmelzfluß kristallisieren; dies ist z. B. bei Wismut, Antimon, Zinn, Blei, Cadmium, Zink leicht durchführbar, wenn sie in größeren Massen vorliegen.

Dieser Weg, die Reinigung der Metalle durch einen Kristallisationsprozeß zu vollenden, ist insofern als rationell zu bezeichnen, als die meisten etwa noch in kleiner Menge vorhandenen Fremd-

stoffe eine Erniedrigung der Schmelztemperatur hervorrufen. Die aus dem Schmelzfluß bei der Abkühlung sich abscheidenden Kristalle des Hauptmetalls werden also reiner sein als die „Mutterlauge“, welche bei etwas niedrigerer Temperatur erstarrt (von dieser Regel gibt es freilich auch einige Ausnahmen). Der Sauerstoff ist bei dieser Kristallisation nach Möglichkeit fernzuhalten. Dies kann bei den leicht schmelzenden Metallen z. B. durch eine Schicht Paraffin geschehen; in anderen Fällen kann man das fraktionierte Erstarren in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen lassen.

Hochschmelzende Metalle, wie Eisen und Nickel, erhält man bei der Reduktion durch Wasserstoff zunächst als schwere Pulver, welche sich bis zu einem gewissen Grade unter Druck zusammenschweißen lassen. Das Schmelzen zu einem einwandfreien Regulus macht hier Schwierigkeiten, welche noch nicht ganz beherrscht werden; auch hier wird als Ziel einer endgültigen Reinigung die Erzeugung größerer Kristalle des reinen Metalls zu erstreben sein.

Grenzen der Reinigung.

Theoretisch sollte man durch rationelle Anwendung der empfohlenen Hilfsmittel zu einheitlichen Metallen von unbegrenzt hoher Reinigungsstufe gelangen, d. h. zu den reinen Elementen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daß es der Praxis möglich ist, die chemischen Elemente oder irgend einen anderen Stoff in *absoluter Reinheit* zu isolieren. Schon das schließliche Versagen der analytischen Kontrolle bei minimalen Verunreinigungen macht dies zweifelhaft; mehr aber noch die unerwartete Auffindung von Fremdstoffen in sorgfältig gereinigten Produkten. *Gramont* hat kürzlich die Verunreinigungen zusammengestellt, welche er auf dem empfindlichen Wege des *Funkenspektrums* in sorgfältig gereinigten Metallen spurenweise nachgewiesen hat, und welche sich nach seiner Angabe kaum beseitigen lassen. Das *Silber* ergab die Fremdstoffe: Ca, Cu, Au, Mg, Fe, Hg, Pb, Bi. Im gereinigten *Eisen* fand er: Mg, Mn, C, Ca, Cu, Sr, Si, Cr, Ti. Man darf sicher annehmen, daß daneben noch andere Elemente in minimalen Spuren vorhanden waren, zu deren Nachweis der spektroskopische Weg nicht genügte. Von diesen zahlreichen Fremdstoffen lassen sich manche leichter entfernen als andere, die im gereinigten Metall spurenweise zurückbleiben können.

Eine wesentliche Fehlerquelle bilden hier auch die angewandten Reagentien und das Wasser, welche niemals von Fremdstoffen frei sind und solche auch fortgesetzt aus den Gefäßen aufnehmen und an die Metallsalze übertragen. Endlich ist daran zu erinnern, daß die Metalle selbst meist auch der atmosphärischen Luft (oder anderen Gasen) mit ihren zahlreichen Bestandteilen ausgesetzt werden, von welchen sie einen Teil aufnehmen können. Als häufigste Verunrei-

¹⁾ Diese Art der Reinigung kommt auch allgemein bei den vorbereitenden Arbeiten zu den Atomgewichtsbestimmungen der Elemente in Anwendung, denen man eine große Fülle wertvoller Erfahrungen zu verdanken hat; man geht hier aber selten auf den metallischen Zustand der Elemente aus.

nigung sei hier besonders der *Sauerstoff* erwähnt, für welchen fast alle Metalle ein gewisses Lösungsvermögen besitzen. Bei der Beurteilung der Reinheit von Metallen wird der Sauerstoff oft absichtlich nicht in Betracht gezogen.

Obwohl demnach auf die Herstellung *absolut reiner Metalle* von vornherein ehrlich verzichtet werden muß, liegt doch unseres Erachtens kein Hindernis vor, sich diesem Idealzustand bei gesteigerter Sorgfalt zu nähern und die Objekte nahezu „spektralrein“ herzustellen. Für die meisten Zwecke wird es zulässig sein, äußerst kleine Verunreinigungen zu vernachlässigen.

Anwendung der Grundmetalle höherer Reinigungsstufen.

Bei der größeren Beanspruchung in den *Gewerben* kommt die Benutzung reiner metallischer Elemente kaum in Frage. Hier genügen einerseits die Handelsmetalle erster oder zweiter Reinigungsstufe, während andererseits unbegrenzte Reihen ihrer Legierungen gebraucht werden. Dagegen bleibt die Benutzung der reinen Grundmetalle spezifischen Zwecken vorbehalten, welche sich entweder auf das wissenschaftliche Studium der Elemente beziehen oder solche als einheitliche Grundlagen zu genauen Wertbestimmungen nötig haben. Die Fälle dieses Gebrauches werden von Jahr zu Jahr häufiger.

Im Folgenden mögen einige Metalle als Beispiele für die wissenschaftliche Anwendung kurz besprochen werden.

Quecksilber.

Das Quecksilber ist durch seinen flüssigen Aggregatzustand, seine Destillierbarkeit und seine Indifferenz gegen den Sauerstoffgehalt der Luft dem Wasser vergleichbar; von diesem unterscheidet es sich aber dadurch, daß sein Lösungsvermögen fast ganz auf die Gruppe der *Metalle* beschränkt ist. Diese Eigenschaften erlauben eine so weitgehende Reinigung des Elementes mit den einfachen Hilfsmitteln der fraktionierten Oxydation, der Filtration und der Destillation, daß es dazu kaum noch anderer Methoden bedarf.

Für Quecksilber mit haltbarer blanker Oberfläche, in welchem nach der gebräuchlichen Prüfungsart keine Verunreinigung nachweisbar ist, kann wenigstens die fünfte Reinigungsstufe angenommen werden. Bei dieser chemischen Einheitlichkeit und der physikalischen Homogenität, welche eine sehr genaue Bestimmung seiner Konstanten erlaubt, ist dem Quecksilber unter allen Metallen eine Vorzugsstellung einzuräumen. Als flüssiges Edelmetall bildet es eine unentbehrliche und einwandfreie Grundsubstanz für die Messung von Druck und Volumen, für die Wärmeausdehnung in der Thermometrie, für die Herstellung der Barometer und Manometer, für die Verkörperung des elektrischen Widerstandes (Ohm), für den Gebrauch im Elektrometer und für viele andere wichtige Zwecke der messenden Physik.

Gold.

Das Gold ist von altersher als der Urtypus der Edelmetalle bekannt, welche durch Luft und Wasser nicht verändert werden. Es besitzt eine hohe volkswirtschaftliche Bedeutung als Grundlage für den Wert unserer Münzen.

Die deutschen Kronen und Doppelkronen enthalten 90 % Gold; den Rest denkt man sich als Kupfer; tatsächlich sind darin aber noch manche anderen Metalle als Verunreinigungen enthalten, auf welche es bei der Wertbestimmung nicht ankommt; die nachstehende Analyse gibt davon eine Anschauung.

Gold	90.0	%
Kupfer	9.57	„
Silber	0.37	„
Blei	0.009	„
Eisen	0.013	„
Nickel	Spur	
Arsen	Spur	
Platin	0.023	„
Palladium	0.01	„
Iridium	Spur	
	<hr/>	
	100.0	

Durch die Legierung mit den metallischen Fremdstoffen ist das Gold zwar härter geworden, aber es hat seine Prägefähigkeit nicht eingebüßt. Anders wirken viel kleinere Verunreinigungen durch gewisse Metalle oder Halbmetalle, welche die Münzstätten sorgfältig vermeiden; ein Gehalt an 0.025 % *Blei* macht das Gold spröde und brüchig, so daß es sich nicht mehr prägen läßt. „Sprödes Gold“ enthält auch manchmal *Arsen*, *Wismut* oder *Antimon* in kleiner Menge.

Gold mit einem sehr kleinen Gehalt an *Iridium* ist zwar nicht spröde, aber trotzdem für Juwelierzwecke unbrauchbar, weil es bei der Bearbeitung zerreißt und die Feilen verdirbt durch kleine aber sehr harte Iridiumkristalle, welche sich aus dem geschmolzenen Metall ausgeschieden haben.

Auch das käufliche „Feingold“ ist immer unrein. Größere Ansprüche macht man an das in den Münzstätten gebrauchte *Kontrollgold*, wie es von den Scheideanstalten geliefert wird; meist gehört es der dritten Reinigungsstufe an. Auf rein chemischem Wege kann man das Gold leicht noch weiter reinigen und es wenigstens auf die fünfte Stufe bringen. In diesem Zustande eignet es sich für alle wissenschaftlichen Zwecke.

Platin.

Je geringer die Zufuhr ist, um so mehr erscheint das Platin als ein in Wissenschaft und Technik unentbehrliches Edelmetall, für welches bisher kein Ersatz gefunden worden ist. Dem Golde ist es in der größeren Glühbeständigkeit und im Härtegrade überlegen, für manche Zwecke ist es aber auch seinerseits zu weich. Als Legierung mit 10 % Iridium bildet es bekanntlich das bewährte härtere Metallmaterial für die inter-

nationalen Maß- und Gewichts-Prototype (Meter und Kilogramm).

Das sogenannte *technische Platin*, welches der ersten Reinigungsstufe angehört und zu Schalen, Tiegeln, Muffeln und anderen chemischen Geräten verarbeitet wird, enthält meist ebenfalls etwas Iridium. So ergab z. B. die Analyse einer bei dauerndem Glühgebrauch in der technischen Praxis bewährten *Glühmuffel* die folgende Zusammensetzung:

Platin	97,0 %
Iridium	2,23 „
Palladium	0,13 „
Rhodium	Spur
Gold	0,30 „
Kupfer	0,18 „
Eisen	0,12 „
Nickel usw.	Spur
	100,0

Neuerdings werden häufig zu Glühoperationen Geräte aus *reinem Platin* vorgezogen, welche zwar weicher, aber weniger leicht oxydierbar sind und einen geringeren Glühverlust ergeben. Bei der Firma W. C. Heraeus in Hanau wird das Platin bis zur vierten Stufe gereinigt, so daß die Fremdstoffe nur noch in Spuren vorhanden sind. Am meisten störend wirkt das bei der Bearbeitung des gegossenen Metalls (Walzen usw.) hinzugekommene *Eisen*, welches durch Extraktion mit Säuren und geschmolzenen Salzen nachträglich entfernt wird.

Das in hoher Glühtemperatur bei Anwesenheit von Sauerstoff auftretende „Zerstäuben des Metalls“ ist bei reinem Platin am geringsten und wächst mit den Verunreinigungen stark an. Ein Komitee von amerikanischen Chemikern hat sich mit Erfolg der Aufgabe unterzogen, diese Einflüsse des näheren zu untersuchen und die Platintiegel auf ihre „Haltbarkeit“ im voraus physikalisch zu prüfen.

Eine vielseitige Beanspruchung liegt bei der Anwendung des Platins zu *Elektroden* vor, und besonders zu *Anoden*, welche aus reinem Metall bestehen müssen, da sonst leicht die Verunreinigungen nach der Kathode hinüberwandern. Daß die unedlen Metalle dem Platin auch schon durch längere Behandlung mit kochendem Wasser entzogen werden können, ist sicher festgestellt worden.

Seit einiger Zeit spielt das reine Platin als *Kontaktsubstanz* bei der Herstellung der Schwefelsäure sowie bei anderen wichtigen technischen Prozessen eine große Rolle; sehr geringe Verunreinigungen können hier die größten Störungen des Betriebes hervorrufen.

Eine rein physikalische Verwendung war dem reinen Platin bei der *Violleschen Lichteinheit* zugeädcht, welche sich auf die Konstanz der Lichtemission bei der Schmelztemperatur gründet. Diese Einheit ist jedoch trotz grundlegender Versuche nicht zu praktischer Anwendung gelangt,

da man die leichter zu reproduzierende Hefnerlampe vorzog.

Dagegen hat sich das bekannte *Thermoelement* von *Le Chatelier* in Wissenschaft und Technik als ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Messung höherer Temperaturen eingebürgert; hier wird die thermoelektrische Kraft, welche an der Kontaktstelle von reinem Platin- und Platinrhodiumdraht entsteht, zur Temperaturmessung benutzt.

Ebenso groß ist die Bedeutung des Metalls in den neuen *Platin-Widerstandsthermometern*, deren Gebrauch auf dem mit der Temperatur stetig zunehmenden elektrischen Widerstande eines dünnen Platindrahtes beruht.

In der am 1. April 1916 eingeführten Temperaturskala ist das Intervall zwischen dem Schmelzpunkt des Quecksilbers und dem Siedepunkt des Schwefels durch das Platin-Widerstandsthermometer zu definieren.

Der Schmelzpunkt des Platins selbst wird in dieser Skala bei 1764° angenommen.

Die Platinbegleitmetalle

können in den Platinschmelzanstalten ebenfalls in fast reinem Zustande hergestellt werden; sie finden aber physikalisch und chemisch geringere Verwendung als das Platin. *Palladium* dient in der Gasanalyse als Absorptionsmittel für Wasserstoff, *Rhodium* ist ein wichtiger Bestandteil der Thermoelemente, *Iridium* wird in den elektrischen Öfen gebraucht, *Osmium* und *Ruthenium* dienen als Sauerstoffüberträger. Für die katalytischen Erscheinungen haben die reinen Platinmetalle eine weitgehende Bedeutung.

Silber.

Das im Handel befindliche *Feinsilber* gehört meist der dritten Reinigungsstufe an, es enthält immer Kupfer, häufig ein wenig Gold und Spuren anderer Fremdstoffe.

Die Frage nach der Herstellung des reinen Metalls wurde am gründlichsten durch *Stas* studiert, welcher bei seinen klassischen Untersuchungen über die Atomgewichte das Silber besonders bevorzugte und es bei der Beziehung zu anderen Elementen als gut definierte Einheit benutzte. Man wird annehmen dürfen, daß das destillierte Silber von *Stas* (obwohl ein wenig Sauerstoff darin vermutet wurde) weit über die vierte Reinigungsstufe hinausging.

Bei der chemischen Maßanalyse wird reines Silber als *Ursbstanz* zur Herstellung wichtiger Normallösungen benutzt.

Eine große physikalische Bedeutung besitzt das Silber als internationale und gesetzliche Grundlage für die Messung der elektrischen Stromstärke im *Silbervoltmeter*. Bei den Normalbestimmungen ist hier die Reinheit des Anodensilbers eine der wichtigsten Vorbedingungen. Durch langjährige wissenschaftliche Untersuchungen in allen Kulturländern ist die Genauigkeit

der mit dem Silbervoltmeter ausführbaren Messungen wesentlich gesteigert worden.

Das metallische Silber dient ferner als Grundlage für die Abschätzung des thermischen und des elektrischen *Leitvermögens*, welches hier unter allen Metallen den größten Wert hat.

Wie die vorstehenden Beispiele zeigen, finden unter den metallischen Elementen besonders die *Edelmetalle* eine hervorragende Verwendung auf dem Gebiet genauer Maßbestimmungen und im besonderen in der experimentellen Physik. Dies erklärt sich großenteils aus der Beständigkeit ihres metallischen Zustandes, welcher während der Versuche meist erhalten bleibt. Aber auch zahlreiche andere Grundmetalle sind für die physikalischen Zwecke unentbehrlich, während manche als Normalsubstanzen mehr Bedeutung für die wissenschaftliche Chemie besitzen.

Zu den wichtigsten Eigenschaften der metallischen Elemente gehören neben dem Atomgewicht und dem elektromotorischen Verhalten der *Schmelzpunkt* und der *Siedepunkt*. Während die Lage des letzteren meist noch für sehr unsicher gilt, hat man die Schmelzpunkte bei vielen Metallen in der letzten Zeit so genau festgestellt, daß diese nunmehr während des Schmelzens zur Reproduktion bestimmter Temperaturen (sogenannte Fixpunkte) wertvolle Anwendung finden können, so z. B. bei der Vergleichung von Thermometern, für Thermostaten usw.

In der jetzt maßgebenden Temperaturskala zeigen die wichtigsten Metalle im reinen Zustande die folgenden Schmelzpunkte:

Quecksilber	—	38,89 °
Zinn	+	231,84 °
Cadmium		320,9 °
Zink		419,4 °
Antimon		630,3 °
Silber		960,5 °
Gold		1063 °
Kupfer		1083 °
Palladium		1557 °
Platin		1764 °

Auch die Bestimmung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle macht fortgesetzte Untersuchungen mit möglichst reinen Präparaten notwendig. Als internationale Grundlage für die Messung der elektrischen Spannung dient in neuerer Zeit bekanntlich das normale „Weston-element“, in welchem neben Platin als Anode das *Cadmium* benutzt wird; dies früher kaum beachtete Metall hat dadurch wissenschaftlich eine große Bedeutung erlangt. In den früher mehr gebräuchlichen Normal-„Clark-Elementen“ wurde reines *Zink* benutzt, welches ja bei der galvanischen Stromerzeugung von jeher die größte Rolle spielt. Zum Aufbau der elektrischen Akkumulatoren wird endlich eine große Menge reines *Blei* gebraucht.

Insofern diese drei Elemente bei ihrer Verwendung in der messenden Physik ihren metal-

lischen Charakter verlieren resp. aufgelöst werden, liegt hier ein Übergang zur *chemischen Benutzung* vor.

Physikalische Vergleichung verschiedener Metalle.

Die von der *Struktur* abhängigen Eigenschaften der festen Metalle sind schwierig eindeutig zu bestimmen, weil man die Erzeugung einer etwa denkbaren „Normalstruktur“ nicht in der Hand hat.

Hier sind besonders das spezifische Gewicht, das Leitvermögen für Wärme und Elektrizität sowie die mechanischen Eigenschaften hervorzuheben.

Außer den in der festen Substanz zerstreuten Fremdstoffen gibt es noch zahlreiche andere Faktoren, welche die Struktur der Metalle beeinflussen: die wechselnden Bedingungen der Kristallisation bei dem Erstarren aus dem Schmelzfluß, die Wirkung der mechanischen Bearbeitung, die Rekristallisationserscheinungen, die Porosität usw.

Hierher gehört auch die Frage nach dem Aggregatzustand der verschiedenen Strukturelemente, Polymorphie, Amorphie, Unterkühlung usw., welche zum Gebiet der *allotropischen Modifikationen* hinüberleiten. Die letztere Erscheinung, für welche man bei dem Zinn ein wohlstudiertes Beispiel kennt, gilt auch bei vielen anderen Metallen keineswegs für ausgeschlossen und soll nach der Ansicht mancher Forscher für den Wechsel der Eigenschaften kompakter Metalle besonders wirksam sein.

Die vergleichende Bestimmung einiger wichtiger physikalischer Konstanten an verschiedenen Metallen war der Gegenstand mehrjähriger umfassender Untersuchungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die Beobachtungen waren sehr vielseitig und betrafen (außer zahlreichen Legierungen) gegossene Stäbe der Grundmetalle Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Silber, Kupfer, Wismut, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Eisen, Aluminium. Das Leitvermögen für Wärme und Elektrizität stand im Vordergrund des Interesses. Daneben wurden auch die Dichte sowie verschiedene mechanische Eigenschaften, wie z. B. der Elastizitätsmodul, bestimmt. Aus den Ergebnissen der Untersuchung ist hervorzuheben, daß das Wiedemann-Franzsche Gesetz von der Proportionalität des thermischen und elektrischen Leitvermögens mit den Lorenzschen Sätzen bei den meisten Metallen annähernd bestätigt werden konnte; geringere Abweichungen traten bei Eisen, Platin und Palladium auf, große dagegen bei Aluminium und Wismut.

Die Ursachen dieser Abweichungen konnten noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt werden, doch ist an einer individuellen Verschiedenheit der Werte für die einzelnen metallischen Elemente nicht zu zweifeln.

Gemäß der analytischen Charakterisierung gehörte die Mehrzahl der untersuchten Metalle der dritten Reinigungsstufe an, Eisen und Aluminium waren jedoch stärker verunreinigt; das Nickel enthielt sogar über 3% Fremdstoffe und entsprach der ersten Reinigungsstufe.

Bei der künftigen Fortführung dieser Arbeit würde man Wert darauf legen, den unbekanntem Einfluß der *Verunreinigungen* möglichst auszuschalten, indem man die Metalle zur Untersuchung in höheren Reinigungsstufen verwendet. Inzwischen ist bereits vielfach die Änderung der Leitfähigkeit einzelner Metalle durch kleine Verunreinigungen beobachtet und die störende Bedeutung derselben besonders bei sehr niedrigen Temperaturen verfolgt worden.

Von den noch nicht besprochenen Metallen hat das *Kupfer* die größte Bedeutung in der Technik als Material für die Leitung des elektrischen Stromes; hier pflegt es nur im Falle der Not durch andere Metalle wie Zink oder Aluminium ersetzt zu werden. Im Zustand besonderer Reinheit ist es bei wissenschaftlichen Versuchen in den Galvanometerspulen sehr wichtig, bei welchen sich namentlich eine Verunreinigung mit *Eisen* sehr störend bemerkbar machen würde.

Als Träger der *magnetischen* Erscheinungen bleibt für die Technik das *Eisen* das wichtigste Metall. Metallographisch ist dasselbe wohl von allen Metallen am gründlichsten studiert worden; auch über den Einfluß seiner Verunreinigungen auf die magnetischen Konstanten liegen umfassende Untersuchungen aus der neuesten Zeit vor. In der Richtung der technischen Herstellung des *reinen* Eisens sind zwar große Fortschritte gemacht worden, doch bleibt es bemerkenswert, daß die *völlige* Reinigung dieses wichtigsten, in so großen Massen gebrauchten Metalls die größten Schwierigkeiten bietet. Einige wichtige physikalische Konstanten des Elements konnten daher noch nicht mit der gewünschten Genauigkeit bestimmt werden.

Auch für das reine *Nickel* besteht, schon wegen seiner magnetischen Eigenschaften, ein reges wissenschaftliches Interesse. Dasselbe konnte ebenfalls noch nicht völlig befriedigt werden, da es technisch noch nicht gelungen ist, das kompakte Metall als Element von einwandfreier Beschaffenheit in größerer Menge herzustellen. Auch die Gewinnung aus dem flüssigen und farblosen *Nickelcarboxyl* vom Siedepunkt 43° hat sich dauernd nicht eingebürgert. Das pulverförmige Nickel hat in den letzten Jahren große technische Bedeutung erlangt zur Vermittlung der Wasserstoffaddition an fettartige Verbindungen. In den Metallen, deren elektrisches Leitvermögen gegen kleine Verunreinigungen sehr empfindlich ist, gehört ferner das in vieler Hinsicht merkwürdige *Wismut*; seine Verwendung in der messenden Physik beruht großenteils auf der Änderung seiner Leitfähigkeit im magnetischen Felde, andererseits

wird es aber in Vereinigung mit *Antimon* vielfach zur Erzeugung von thermoelektrischen Strömen benutzt.

Im Anschluß an die erwähnten Elemente sind von den wichtigeren Schwermetallen noch zu nennen: Kobalt, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Thallium, Tellur, Indium, Tantal, Titan, Vanadin usw. Manche dieser Metalle dienen zur Herstellung geschätzter Eisenlegierungen in der Technik sowie zu vielfachen anderen Zwecken. Im elementaren Zustande finden Wolfram und Tantal Verwendung als Glühfäden in elektrischen Lampen; auch sind die gleichen Metalle als Ersatz des Platins zu Glühgeräten vorgeschlagen worden, ohne daß sie sich hier (wegen der starken Oxydbildung) bewährt haben.

Der Reinigung aller dieser Elemente auf nassem Wege stehen keine besonderen Schwierigkeiten entgegen. Je schwerer die Metalle aber schmelzbar sind, um so mehr kommen bei der Überführung in den kompakten Zustand die „*sekundären Verunreinigungen*“ in Betracht. Die käuflichen Präparate gehören den verschiedensten Reinigungsstufen an.

Das neuerdings viel benutzte und technisch höchst wertvolle *Aluminium*, welches schwierig zu reinigen ist, gehört zu den *Leichtmetallen*, welche nicht in den Bereich dieser Mitteilung fallen.

Normierte Metalle.

Nach den vorstehenden Ausführungen besteht in der wissenschaftlichen und technischen Forschung der dringende Wunsch nach der Anwendung der wichtigsten Metalle im Zustand möglicher Reinheit. Die Erfüllung dieses Bedürfnisses würde aber nur dann eine wesentliche Bedeutung haben, wenn mit den metallischen Präparaten zugleich eine *Gewähr* für deren annähernde Reinheit zu erwerben wäre, damit nicht die in kleiner Menge zur Verfügung stehende Substanz sogleich durch eine mühsame und zeitraubende analytische Kontrolle verbraucht wird.

Die Herstellung *größerer* Massen gleichartigen, gut definierten Materials könnte andererseits vielen zugute kommen und den Vorteil haben, daß mehrere damit ausgeführte wissenschaftliche Arbeiten durch das gemeinsame Ausgangsmaterial vergleichbar gemacht werden.

Von diesen Erwägungen ausgehend, hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt seit ihrem Bestehen an der Vervollkommnung der Metallreinigung den regsten Anteil genommen und nunmehr Maßnahmen zur Verwirklichung der erwähnten Bestrebungen getroffen.

Nachdem der Nachweis geführt worden ist, daß eine große Zahl von Schwermetallen in jedem Maßstabe bis zur vierten Stufe gereinigt werden kann, haben sich hervorragende technische Betriebe erboten, diese Reinigung mit größeren Massen einzelner Metalle praktisch durchzuführen und sie, nach der analytischen Charakterisierung