

6. Kobler, H.: Metrohm AG, Herisau/Schweiz.
7. Kolthoff, I. M., Furman, N. H.: Potentiometric Titrations, New York: John Wiley and Sons.
8. — Laitinen, H. A.: pH and Electrotitrations. New York: John Wiley and Sons.
9. — Sandell, E. B.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, New York: MacMillan.
10. Wolf, S.: Chem. Rundschau **15**, Nr. 16 (1962).
11. — Chemiker-Ztg. **93**, 676 (1969).

S. Wolf
Kontrollabteilg. der Hoffmann-La Roche & Co. A.G.
CH-4000 Basel/Schweiz
Grenzacher Str. 124

Z. Anal. Chem. 250, 17—23 (1970)

Verfahren zur quantitativen Spektralanalyse antiker Kupferlegierungen*

O. WERNER

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin

Eingegangen am 7. Oktober 1969

Spectrochemical Analysis of Antique Copper Alloys. A solution method for the spectrochemical analysis of antique and modern copper alloys is described. The method allows the determination of high percentages of the main constituents of the alloy together with small contents of the minor constituents and trace elements. By a specially developed solution method it is possible to keep more than 10% lead as well as more than 20% tin in solution. The method employs a rotating carbon electrode and a special "hard" spark technique.

Zusammenfassung. Es wird ein lösungsspektralanalytisches Verfahren zur quantitativen Analyse antiker und neuerer Kupferlegierungen beschrieben. Besonderer Wert wurde auf die Möglichkeit der Bestimmung selbst hoher Gehalte an den Hauptlegierungselementen neben den geringen Gehalten an Neben- und Spurenbestandteilen gelegt. Durch ein besonders entwickeltes Lösungsverfahren war es möglich, selbst hohe Bleigehalte von mehr als 10% Pb neben hohen Zinngehalten von mehr als 20% Sn in Lösung zu halten. Es wird mit einer in der Lösung rotierenden Rad-Elektrode und einer besonders „harten“ Funkenentladung gearbeitet.

Die Spektralanalyse prähistorischer und antiker Kupferlegierungen ist mehrfach Gegenstand von Veröffentlichungen gewesen. Qualitative spektralanalytische Untersuchungen haben u. a. Pesta [10] sowie Noddack [7] ausgeführt. Ein Verfahren zur quantitativen Spektralanalyse solcher Objekte wurde von Winkler [16] und im Anschluß daran von Otto [8] entwickelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben ihren Niederschlag in dem von Otto u. Witter [9] herausgegebenen „Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa“ gefunden. In neuerer Zeit hat Scheufele [12] auf Veranlassung und im Zusammenhang mit den umfangreichen Untersuchungen von Junghans [3] dieses Verfahren weiter entwickelt.

Winkler, Otto u. Scheufele arbeiten alle mit festen Spanproben, die unter einem Reduktionsmittel zu

kleinen Kugeln zusammengeschmolzen werden und nach dem Aushämmern mit Funkenentladung zur Lichtaussendung angeregt werden. Der Materialverbrauch liegt bei etwa 200 mg. Für die Verfahrenseichung ist es erforderlich, Eichproben in gleicher Form und Zusammensetzung wie die zu untersuchenden Proben herzustellen.

Die gelegentlich für die Analyse alter Kupferlegierungen von Weil [13] und von Maréchal [5] empfohlene Milbournsche [6], neuerdings von Werner [14] näher untersuchte Kugelbogenmethode ist für die im vorliegenden Fall vielfach zinkreichen Kupferlegierungen wenig geeignet, da das entstehende Zinkoxid die Kugelbildung beeinträchtigt.

Die Auflösung der von den Objekten entnommenen Spanproben in geeigneten Lösungsmitteln, d. h. die Anwendung der Lösungsspektralanalyse, wurde von van Doorselaer [1] vorgeschlagen und bald danach von Rouir u. Vanbokestal [11] sowie von van Door-

* Nach einem auf dem XV. Colloquium Spectroscopicum Internationale in Madrid am 26. 5. 1969 gehaltenen Vortrag.

selaer, Kruse u. Gillis [2] auf die Untersuchung modern technischer Bronzen angewendet. Dieses Verfahren hat besonders den Vorteil, daß die für die Verfahrenseichung erforderlichen Eichlösungen verhältnismäßig leicht aus den reinen Komponenten hergestellt werden können. Nach Scheufele [12] hat das Verfahren folgende Nachteile:

1. Es ist zuweilen schwierig, die zu untersuchenden Metallproben bei Gegenwart größerer Blei- und Zinnmengen vollständig in dem Lösungsmittel (Salz-/Salpetersäure) aufzulösen. Verbleiben Rückstände (z. B. Bleichlorid oder Metazinnssäure), so ist die Analyse unvollständig.

2. Bei der quantitativen Bestimmung der in großer Menge vorhandenen Hauptlegierungsbestandteile ist die gleichzeitige Bestimmung der meist ebenso sehr interessierenden Nebenbestandteile und Spurenbestandteile häufig schwierig, so daß unter Umständen mehrere Aufnahmen derselben Probe mit verschiedenen Anregungsarten erforderlich werden.

3. Da mit einer einzigen Tränkung der zur Aufnahme der Lösung verwendeten Kohlen mit der zu untersuchenden Lösung meist keine genügende Linien-schwärzung erreicht wird, sind Mehrfachbelichtungen erforderlich, die die Analysendauer vergrößern.

Nach den im Verlauf der eigenen Untersuchungen an einer großen Zahl antiker und neuerer indischer, afrikanischer und europäischer Messinge und Bronzen gewonnenen Erfahrungen wiegen die von Scheufele gegen die Lösungsspektralanalyse erhobenen Einwendungen verhältnismäßig leicht gegenüber dem unbestreitbaren Vorteil, der in der Möglichkeit jederzeit leicht herzustellender und dem zu untersuchenden Objekt anzupassender Eichlösungen jeder gewünschten Zusammensetzung liegt.

Bei der Verwendung fester Spanproben ist die Herstellung fester Eichproben mit allen Bestandteilen in den häufig sehr ausgedehnten Konzentrationsbereichen und passender Abstufung oft sehr schwierig. Es genügt ja nicht nur, diese Eichlegierungen in der gewünschten Zusammensetzung mit passenden Abstufungen ausreichend treffsicher und seigerungsfrei zu erschmelzen. Anschließend müssen vielmehr durch ausgedehnte naßchemische Analysen die tatsächlich vorhandenen Gehalte auch zuverlässig ermittelt werden.

Zur genauen Bestimmung der vielfach sehr kleinen Gehalte besonders im Spurenbereich, der heute immer mehr an Bedeutung gewinnt, benötigt der Chemiker große Einwaagen, Anreicherungsverfahren und ständige Kontrollen. Die damit verbundenen Schwierigkeiten haben in manchen mit der Analyse antiker

Objekte befaßten Laboratorien dazu geführt, daß über längere Zeiträume mit einem einmal hergestellten Satz von Eichproben gearbeitet wird, und vorkommende Über- oder Unterschreitungen bestimmter Konzentrationsbereiche einfach durch Angaben wie $> 5\%$ oder $< 0,01\%$ erledigt werden. Mit derartigen Bezeichnungen in den Veröffentlichungen versehene Analysenangaben haben oft nur geringen Wert, wie der Verfasser im Verlaufe eigener Arbeiten oftmals feststellen konnte. Gerade bei Messinglegierungen kann eine zuverlässige Feststellung und Differenzierung der 5% Zn überschreitenden Zinkgehalte von größter Bedeutung sein [15].

Aus allen diesen Gründen wurde für die vorliegende Aufgabe trotz mancher zweifellos berechtigter Einwände die Lösungsspektralanalyse gewählt. Die nach Scheufeles Einwand Nr. 1 auftretenden Schwierigkeiten konnten nach längeren Versuchen dadurch überwunden werden, daß eine Lösungsmittelzusammensetzung gefunden wurde, bei der neben rd. 20% Zinn noch rd. 10% Blei und bei geschickter Arbeitsweise sogar 15% Blei und noch mehr in Lösung gehalten werden konnten.

Die Schwierigkeiten bei diesen beiden Metallen bestehen bekanntlich darin, daß bei Blei, für das als Lösungsmittel Salpetersäure infrage kommt, die Gefahr der Ausscheidung von Bleichlorid durch die gleichzeitig zur Verhinderung der Ausscheidung von Metazinnssäure vorhandenen Chlorionen besteht. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat sich der Zusatz von Komplexbildnern, wie z. B. von Ammoniumtartrat zu der Lösung als zweckmäßig erwiesen. Durch einen solchen Zusatz können selbst größere Bleimengen bei Gegenwart von Chlorionen in Lösung gehalten werden.

Der zweite Einwand von Scheufele konnte dadurch überwunden werden, daß eine Anregungsform gefunden wurde, durch die die vorkommenden und interessierenden Gehalte mit *einer* Anregung bestimmt werden können.

Dem dritten Einwand schließlich wurde durch die Verwendung der bereits von Rouir u. Vanbokestal [11] empfohlenen, in der zu untersuchenden Lösung rotierenden Scheibenelektrode begegnet. Hierbei erübrigt sich die Unterbrechung der Belichtung zur mehrmaligen Tränkung der Kohlen mit der Lösung.

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung analysierten Objekte reichen ihrer Entstehung nach etwa vom 7. Jahrhundert n. Chr. bis in die Gegenwart. Hierbei ist mit einer sehr großen Variationsbreite in der Zusammensetzung der Legierungen zu rechnen. Während die indischen und chinesischen Legierungen

vorwiegend ausgesprochene Zinnbronzen mit z.T. sehr hohen Bleigehalten sind, weisen die jüngeren Objekte vielfach einen hohen Zinkgehalt auf. Sie sind daher nicht als Bronzen sondern besser als Messinge zu bezeichnen.

Die Zinngehalte der älteren Objekte erreichen teilweise bis zu 25% Zinn. Die Zinkgehalte der vorwiegend jüngeren Objekte steigen bis zu rd. 40% Zink an. Die Bleigehalte der Legierungen reichen von etwa 0,2% Blei bis zu 20% Blei. Bei den als Nebenbestandteile zu bezeichnenden Elementen Eisen, Nickel, Arsen und Antimon reicht die Konzentrationsspanne von rd. 0,01% bis zu mehreren Prozent des betreffenden Elementes. Von den Spurenelementen Wismut, Cadmium und Gold wurden untere Gehalte um rd. 0,001% festgestellt. Die oberen Gehalte erreichten in einzelnen Fällen einige zehntel Prozent. Der Silbergehalt der Legierungen lag im allgemeinen unter 0,1% Ag. Höhere Silbergehalte, die freilich nur selten vorkamen, konnten wegen der unvermeidlichen Anwesenheit von Chlorionen nach dem hier zu beschreibenden Verfahren nicht bestimmt, sondern nur geschätzt werden. Diese Zusammenstellung läßt bereits den großen Konzentrationsumfang und damit die großen Anforderungen erkennen, die an das Verfahren gestellt wurden.

Da bei den großen vorkommenden Konzentrationsunterschieden der Kupfergehalt der Legierungen großen Schwankungen unterworfen ist, war es nicht möglich, bei den quantitativen Analysen eine Kupferlinie als Bezugslinie zu verwenden, wie dies sonst vielfach üblich ist. Aus diesem Grunde wurde den Legierungen ein nicht oder nur in sehr geringer Menge vorkommendes Element als Bezugssubstanz zugesetzt. Als recht brauchbar für diesen Zweck erwies sich ein Zusatz von Kobalt.

Die zu analysierende Lösung hat einen Metallgehalt von 3%, d.h. in 1 ml Lösung befinden sich 0,030 g Metall. Eine weitere Verminderung der Metallkonzentration ist unzumutbar, wenn durch die Analyse nicht nur die drei Hauptlegierungsbestandteile Zink, Blei und Zinn, sondern auch die Neben- und Spurenbestandteile bestimmt werden sollen. Wenn dagegen nur auf die Bestimmung der drei Hauptlegierungsbestandteile Wert gelegt wird, z.B. bei orientierenden Übersichtsanalysen, so kann die Metallkonzentration auf die Hälfte oder noch weniger vermindert werden. Eine solche Verminderung der Lösungskonzentration kann unter Umständen auch dann von Interesse sein, wenn sehr kleine Objekte untersucht werden sollen oder wenn nur geringe Bruchstücke metallischer Natur von sonst weit-

gehend korrodierten oder patinierten Objekten zur Verfügung stehen.

Grundsätzlich sollte jedoch, wenn irgend möglich, lieber mit einer etwas größeren als mit zu kleiner Einwaage gearbeitet werden, da größere Objekte häufig Seigerungen zeigen, d.h. örtliche Konzentrationsunterschiede bestimmter Legierungsbestandteile, die bei zu kleinen und nur an *einer* Stelle entnommenen Proben leicht zu Fehlanalysen führen können. Es wurde daher im allgemeinen mit Einwaagen von 60–90 mg gearbeitet, entsprechend einem Lösungsvolumen von 2–3 ml.

Die aus 60–90 mg Einwaage nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren hergestellten Lösungen wurden in passend geteilten Meßröhren auf das vorgesehene Volumen von 2 oder 3 ml aufgefüllt. Als besonders zweckentsprechend erwiesen sich mit Normalschliff versehene Meßröhren. Sie haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 200 mm. Sie sind für ein Volumen von 10 ml vorgesehen und in 0,05 ml unterteilt. Mit ihrer Hilfe können Lösungsvolumina von 1, 2 oder mehr Milliliter mit ausreichender Genauigkeit hergestellt werden. Bei einem Lösungsvolumen von beispielsweise 3 ml kann die spektroskopische Aufnahme nötigenfalls dreimal an frischen Lösungen wiederholt werden. Normalerweise wurden jedoch mit nur *einer* Schiffchenfüllung von 1 ml aufeinanderfolgend *zwei* Aufnahmen gemacht und aus den auf der Platte gemessenen Schwärzungsdifferenzen der Mittelwert gebildet. Der Rest der Lösungen kann dann für später etwa notwendig werdende Wiederholungen oder Kontrollen aufbewahrt werden.

Herstellung der Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen werden die mit Hilfe eines zahnärztlichen sog. Rosen- oder Kavitätenbohrers von dem zu analysierenden Objekt entnommenen Spanproben zunächst in einer Mischung von Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst. Bei Anwesenheit größerer Bleimengen kann es hierbei unter der Wirkung der in dem Lösungsmittel vorhandenen Chlorionen zur Ausscheidung von Bleichlorid kommen, welches jedoch durch das gleich zu beschreibende Verfahren wieder in Lösung gebracht werden kann. Das Lösungsverfahren vollzieht sich in zwei Stufen: 90 mg Metallspäne werden in 1 ml einer Mischung von 1 Teil Salzsäure (1+1) und 5 Teilen Salpetersäure (1+1) gelöst (1. Stufe).

Als Bezugssubstanz wird der Lösung von einer 2% Kobalt enthaltenden Kobaltnitratlösung 0,045 ml zugesetzt. Die Lösung wird mit Oberhitze zur Trockene eingedampft, wobei darauf zu achten ist, daß nicht durch zu starke Erhitzung eine Zersetzung der Salze eintritt. Der Eindampfdruckstand wird in 1,8 ml eines Gemisches aus 14 Teilen Salzsäure (1+1), 80 Teilen Salpetersäure (1+1) und 100 Teilen gesätt. Ammoniumtartratlösung unter Erwärmen bei 65°C während 30 min aufgelöst (2. Stufe). Danach werden der Lösung noch 0,6 ml einer Mischung aus 0,5 Teilen gesätt. Ammoniumchlorid-, 1 Teil gesätt. Ammoniumnitrat-, 1 Teil gesätt. Ammoniumtartratlösung sowie 1 Teil Wasser zugesetzt.

Die Mischung wird im bedeckten Glas nochmals 30 min lang bei 65°C gehalten. Bei sorgfältiger Arbeit muß nun alles gelöst sein. Die Lösung wird in den graduierten Meßzylinder

übergeführt und mit Wasser auf 3 ml aufgefüllt. Auf dem geschilderten Wege können kurzzeitig noch erheblich mehr als 10% Blei in Lösung gehalten werden. Bei längerem Stehen, z. B. bis zum nächsten Tage, wird der übersättigt in Lösung gehaltene Teil des Bleis als Bleichlorid ausgeschieden.

Anregungsbedingungen

Zur Anregung der Spektren diente ein Funkenerzeuger der Fa. RSV. Es wurde mit einer „harten“ Funkenentladung mit folgenden Parametern gearbeitet:

Mittelspannung (eff.)	1000 V
Kapazität	6 μ F
Selbstinduktion	1200 μ Hy
Widerstand	6 Ω
Zündfolge	50 Hz
Vorfunkzeit	80 sec
Belichtungszeit	35 sec
Spaltbreite	0,14 mm
Spalthöhe	1 mm
Elektrodenabstand	4 mm

Nach der ersten Belichtung wird die Platte um 1 mm weiter geschaltet und dieselbe Lösung ohne neues Vorfunknen nochmals 35 sec belichtet. Der Halter der Gegelelektrode ist mit Wasser gekühlt. Für das Arbeiten mit der rotierenden Kohlelektrode erwies sich das von der Fa. Fueß in Berlin entwickelte Stativ als sehr nützlich (Abb. 1).

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem kleinen Porzellanschiffchen, welches ein Lösungsvolumen von 1 ml aufzunehmen vermag. Die in die Lösung eintauchenden Kohlerädchen der Fa. Ringgsdorff waren vom Typus RWO 087. Die Gegelelektrode aus spektralreiner Kohle war halbkugelig abgerundet. Als Plattenmaterial wurde die Platte Scientia 34 B 50 der Fa. Agfa-Gevaert verwendet.

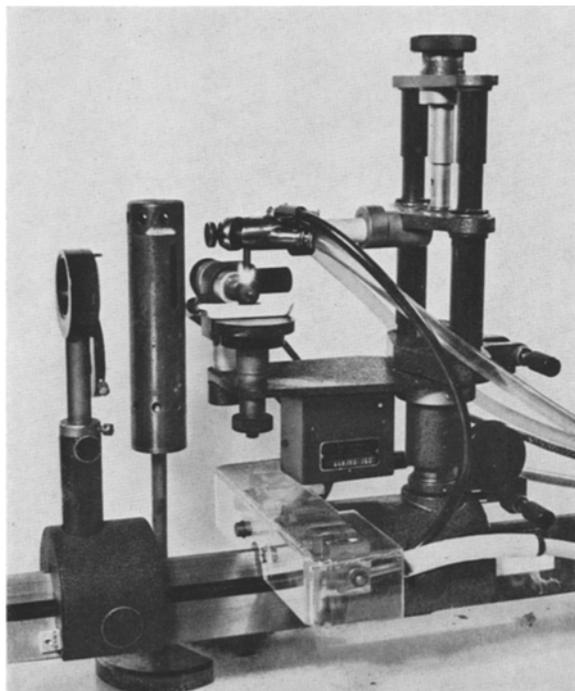


Abb. 1. Funkenstativ mit rotierender Elektrode

Analysenlinien

Als Bezugslinie für die Mehrzahl der zu bestimmenden Elemente hat sich die Kobaltlinie Co II 2663,53 Å gut bewährt. Sie ist zwar der zur Bleibestimmung bei höheren Bleigehalten verwendeten Bleilinie Pb 2663,17 Å eng benachbart, doch ist sie bei Verwendung des mittleren Quarz-Spektrographen 110 M der Fa. Fueß, Berlin, und bei der gewählten Spaltbreite von 0,14 mm noch gut von der Bleilinie getrennt. Für die Zinkbestimmung bei Gehalten zwischen 0,5 und 25% Zink wurde die Zinklinie Zn II 2557,96 Å verwendet. Sie wird zweckmäßig mit der Kobaltlinie Co II 2378,62 Å kombiniert. Insgesamt wurde mit den in Tab. 1 angegebenen Linienkombinationen gearbeitet.

Eichlösungen

Die synthetisch aus den einzelnen Elementen hergestellten Eichlösungen hatten die in Tab. 2 wiedergegebene Zusammensetzung.

Es ist zweckmäßig, von den einzelnen Eichlösungen jeweils nicht zu große Mengen anzusetzen, da bei längerem Stehen unter Umständen gewisse Veränderungen in dem Gehalt der Lösungen besonders an den Spurenelementen, z. B. bei Gold, eintreten können. Ein Ansatz von je 25 ml Eichlösung reicht für rd. 22–23 Aufnahmen, bei einem Verbrauch von rd. 1 ml pro Aufnahme. Da bei einer Plattengröße von 6 × 24 cm neben den Eichlösungen noch 5–6 zu analysierende Proben aufgenommen werden können, reicht ein einmaliger Ansatz von 25 ml Eichlösung für die Analyse von über hundert Proben.

Einige der mit diesen Lösungen gewonnenen Eichkurven sind in den Abb. 2–4 wiedergegeben.

Die aus den nach *W* transformierten Schwärzungsdifferenzen berechneten Kurven sind gut gestreckt. In einigen Fällen macht sich ein sog. Matrix-Effekt

Tabelle 1. *Verwendete Linienkombinationen*

Analysenlinie in Å	Bezugslinie in Å	Konzentrationsbereich in %
Zn II 2557,96	Co II 2378,62	0,5 bis über 25
Zn I 3345,02	Co II 2663,53	0,05 bis ca. 2
Pb 2663,17	Co II 2663,53	0,5 bis 20
Pb I 2833,07	Co II 2663,53	0,05 bis ca. 2
Sn I 2661,25	Co II 2663,53	0,5 bis ca. 25
Sn I 2863,33	Co II 2663,53	0,02 bis ca. 2
Fe II 2410,52	Co II 2663,53	0,05 bis ca. 2
Ni I 3050,82	Co II 2663,53	0,02 bis ca. 2
As I 2349,84	Co II 2663,53	0,02 bis ca. 1,5
Sb I 2598,06	Co II 2663,53	0,02 bis ca. 2
Bi I 3067,72	Untergrund bei etwa 3069	0,002 bis ca. 0,3
Cd II 2265,02	Co II 2663,53	0,003 bis 0,3
Au I 2676,95	Co II 2663,53	0,001 bis ca. 0,3

Tabelle 2. Zusammensetzung der Eichlösungen

Eichlösung Nr.	% Zink	% Blei	% Zinn	% Eisen	% Nickel	% Arsen	% Antimon	% Wismut	% Cadmium	% Gold
I	4	1	20	0,10	0,40	0,20	0,10	0,010	0,080	0,150
II	1	7	5	0,40	1,50	0,40	0,40	0,040	0,200	0,080
III	7	4	10	0,20	0,20	0,10	0,20	0,020	0,030	0,030
IV	13	2	2	0,80	0,10	0,80	0,70	0,080	0,010	0,010
V	2	10	1	1,20	0,80	0,05	1,20	0,150	0,005	0,005
VI	25	0,5	0,5	0,05	0,05	1,50	0,05	0,005	0,002	0,002

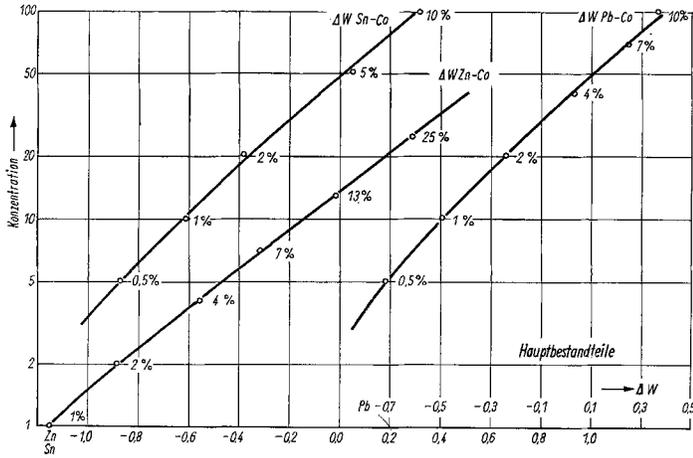


Abb. 2. Eichkurven der drei Hauptlegierungselemente

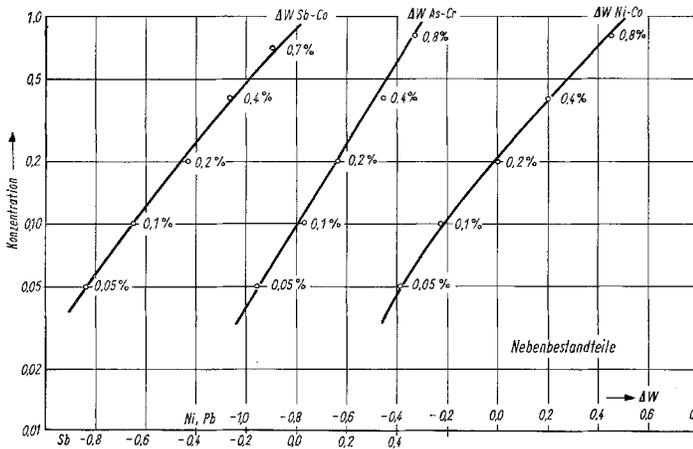


Abb. 3. Eichkurven einiger Nebenlegierungselemente

bemerkbar, d.h. ein Einfluß eines der in größerer Menge vorhandenen Hauptlegierungsbestandteile. Ein solcher Matrix-Effekt wurde beim Eisen und Arsen unter dem Einfluß größerer, etwa 2% übersteigender Zinnmengen beobachtet. Aus nicht näher bekannten Gründen bewirken diesen Betrag wesentlich übersteigende Zinngehalte eine Verschiebung der ΔW-Eisen-Kobalt- und der ΔW-Arsen-Kobalt-Schwärzungsdifferenzen zu höheren Werten. Dies soll mit Abb. 5 gezeigt werden.

Auch Kabiell, Hanna u. Shoeab [4] konnten bei dem von ihnen beschriebenen lösungsanalytischen Verfahren zur Messinganalyse einen vom Zinngehalt der Messinglegierungen ausgehenden Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Analysenwerte zahlreicher Elemente feststellen. Die von diesen Autoren beobachtete Zunahme des mittleren relativen Fehlers unter dem Einfluß höherer Zinngehalte dürfte mit der hier festgestellten Verschiebung der Eichkurven in Zusammenhang stehen. Für die Zwecke der vorliegen-

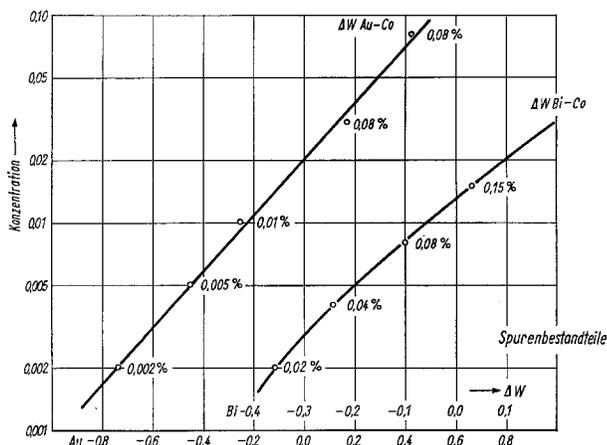


Abb. 4. Eichkurven einiger Spurenelemente

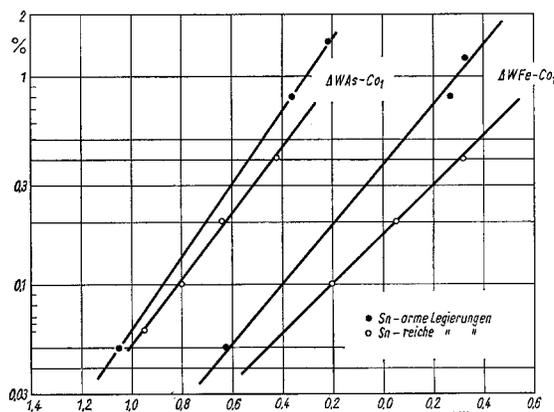


Abb. 5. Einfluß von Zinn als „dritter Partner“

den Untersuchung war es ausreichend, bei Gegenwart größerer Zinnmengen den Matrix-Effekt durch Verwendung entsprechend korrigierter Eichkurven zu berücksichtigen.

In der genannten Arbeit [4] wird auch vorgeschlagen, derartige Matrix-Effekte durch Zusatz ionisieren-

der Alkalimetalle, z.B. durch Zusatz von Lithium enthaltenden Pufferlösungen zu kompensieren. Im vorliegenden Falle konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden, da bei Zusatz von Lithiumsalzen zu den Lösungen die Nachweisempfindlichkeit bestimmter Spurenelemente, insbesondere kleiner Ge-

Tabelle 3. Wiederholte Aufnahme der Eichlösung III auf einer Platte

	% Zn	% Pb	% Sn	% Fe	% Ni	% As	% Sb	% Bi
Soll	7,0	4,0	10,0	0,20	0,050	0,10	0,20	0,020
1	6,62	3,87	9,00	0,205	0,046	0,102	0,206	0,015
2	6,90	3,92	10,20	0,196	0,044	0,100	0,199	0,022
3	7,00	3,98	10,40	0,205	0,049	0,106	0,209	0,020
4	7,00	4,28	10,95	0,210	0,060	0,102	0,212	0,020
5	7,03	4,00	10,20	0,190	0,048	0,096	0,196	0,024
6	7,00	4,02	9,70	0,198	0,050	0,108	0,212	0,020
7	7,35	4,15	10,15	0,198	0,055	0,100	0,203	0,022
Mittel	6,98	4,03	10,08	0,200	0,050	0,100	0,205	0,020
s	± 0,215%	± 0,140%	± 0,606%	± 0,007%	± 0,0054%	± 0,0045%	± 0,0062%	± 0,0026%
V	± 3,1%	± 3,5%	± 6,0%	± 3,4%	± 10,9%	± 4,5%	± 3,1%	± 13%

Tabelle 4. Wiederholte Aufnahme der AKP-Probe 227 auf verschiedenen Platten

	% Zn	% Pb	% Sn	% Fe	% Ni	% As	% Sb	% Bi
Soll	3,45	4,10	6,00	0,18	0,28	0,085	n. b.	n. b.
1	3,60	4,00	6,10	0,16	0,26	0,086	0,17	0,007
2	3,42	3,60	6,30	0,14	0,29	0,080	0,18	0,009
3	3,60	3,80	5,80	0,16	0,33	0,091	0,15	0,008
4	3,90	3,90	5,60	0,15	0,27	0,084	0,14	0,007
5	3,50	4,00	6,40	0,15	0,29	0,080	0,17	0,008
6	3,50	4,10	6,30	0,13	0,32	0,088	0,14	0,007
7	3,75	3,90	6,20	0,16	0,30	0,088	0,15	0,007
Mittel	± 3,61	± 3,90	± 6,10	± 0,15	± 0,29	± 0,085	± 0,15	± 0,0076
s	± 0,14%	± 0,16%	± 0,29%	± 0,013%	± 0,010%	± 0,004%	± 0,018%	± 0,0007%
V	± 3,9%	± 4,1%	± 4,8%	± 8,7%	± 3,5%	± 4,9%	± 11,9%	± 9,2%

halte von Gold, Antimon und Wismut herabgesetzt wird. Während ohne solchen Zusatz kleine Goldgehalte in der Größenordnung von 0,0005% noch deutlich erkennbar sind, wird bei Zusatz von Lithium schon der Nachweis von 0,005% Gold schwierig.

Über die bei dem beschriebenen Verfahren auftretenden Fehlerstreuungen geben Tab. 3 und 4 Auskunft. Im ersten Fall (Tab. 3) wurde dieselbe Lösung mehrmals auf derselben Platte aufgenommen, im zweiten Fall (Tab. 4) wurde dieselbe Analysenkontrollprobe mehrmals auf verschiedenen Platten aufgenommen.

Aus den beiden Tabellen ist zu entnehmen, daß sich die Standardabweichung s und die Varianz V in vernünftigen Grenzen halten und für den gedachten Zweck, der analytischen Kennzeichnung antiker Kupferlegierungen, durchaus ausreichend sind.

Literatur

1. Doorslaer, M. van: Verhandl. Koninkl. Vlaams Acad. Wettensch. **12**, Nr. 35, 3–27 (1950). — Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 513–521 (1951); vgl. diese Z. **136**, 204 (1952).
2. — Kruse, J., Gillis, J.: Spectrochim. Acta **5**, 388–396 (1953); vgl. diese Z. **142**, 207 (1954).

3. Junghans, S., Sangmeister, E., Schröder, M.: Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa. Berlin 1960.
4. Kabiell, A. M., Hanna, Z. G., Shoeab, A. M.: Microchim. Acta **1967**, H. 4, 768–781.
5. Maréchal, J. R.: Congr. Groupe Avance Method. Anal. spectrogr. Produits Mét. 17. Congr. 1954, S. 347–361.
6. Milbourne, M.: J. Inst. Metals **55**, 275–282 (1934).
7. Noddack, I., Noddack, W.: Z. Angew. Chem. **47**, 637 bis 641 (1934).
8. Otto, H.: Spectrochim. Acta **1**, 381–399 (1941).
9. — Witter, W.: Handbuch der ältesten vorgeschichtl. Metallurgie in Mitteleuropa. Leipzig 1952.
10. Pesta, J.: zit. bei Preuschen, E., Pittioni, R.: Mitt. Prähist. Komm. Wien, Akad. Wiss. **3**, Nr. 1–3 (1937).
11. Rouir, E. V., Vanbokestal, A. M.: Spectrochim. Acta **4**, 330–337 (1951).
12. Scheufele, E.; zit. bei Junghans, S., Klein, H., Scheufele, E.: 34. Bericht der Röm. German. Kommission 1951–1953, S. 89–103.
13. Weill, A. R.: Rev. Mét. (Paris) **51**, 459–466 (1954).
14. Werner, O.: Metall, **16**, 1062–1073 (1962); vgl. diese Z. **199**, 374 (1964); diese Z. **198**, 70–79 (1963).
15. — Baessler-Archiv, Beiträge zur Völkerkunde **16**, 277 bis 321 (1968).
16. Winkler, J.: Veröffentl. Landesanst. Volkheitskunde, Halle 1935, Heft 7.

Dr. O. Werner
D-1000 Berlin 37, Berliner Straße 95

Z. Anal. Chem. 250, 23–26 (1970)

Photometrische Aluminiumbestimmung in Stahl mit Eriochromcyanin ohne Abtrennung des Eisens

K.-D. WILLE

Institut für Eisenhüttenkunde der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 7. Oktober 1969

Photometric Determination of Aluminium in Steel Using Eriochrome Cyanine without Separation of Iron. It could be shown, that the photometric Eriochrome cyanine method is advantageous because of its accuracy and simple handling in the scope of factory analysis. In this technique aluminium is bound as colour lake and photometrically measured in the presence of iron, which is masked by thioglycollic acid. The reproducibility of the results is comparable and in some parts even better than that of other methods. The standard deviation is $\pm 0.004\%$ for up to 1.4% Al.

Zusammenfassung. Das beschriebene Verfahren zur Aluminiumbestimmung in Stahl eignet sich in erster Linie als Betriebsverfahren, da es im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Methoden eine relativ kurze Arbeitszeit und einen geringen betrieblichen Aufwand benötigt.

Die Schwierigkeit liegt im Grunde nur bei der vollständigen Erfassung des Fe^{3+} durch die Thioglykolsäure. Die ermittelten Ergebnisse sind in ihrer Reproduzierbarkeit und Genauigkeit, bei den hier vorgeschlagenen Mengenbereichen, den durch andere Verfahren erzielten Werten gleichzusetzen und zum Teil sogar überlegen. Die Standardabweichung beträgt $\pm 0,004\%$ für Gehalte bis $1,4\%$ Al.