

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften
zu München

1933. Heft II

Mai-Juli-Sitzung

München 1933

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung



Spektralanalytische Untersuchungen technischer und reiner Metalle.

III. Aluminium.¹

Von Walther Gerlach und Else Riedl, München.

Mit 4 Tafeln.

Vorgetragen in der Sitzung vom 17. Juni 1933.

In dieser Mitteilung soll die spektralanalytische Untersuchung einer größeren Anzahl von Aluminiumpräparaten besprochen werden. Aluminium gehört zu den Metallen, welche sich am allerschwierigsten rein darstellen lassen. Es wurde selbst unter den reinsten, doppeltektrolysierten Produkten kein einziges gefunden, welches nicht auch eine ganze Anzahl von noch leicht — mit unserer Methode — nachweisbaren Mengen verschiedener Verunreinigungen enthielt. Diese Prüfung hat zwar in erster Linie technologisches Interesse, weil das Aluminium allein oder als Legierungsbestandteil ein immer mehr an Bedeutung gewinnender Werkstoff der Technik ist, und weil seine Verwendung als Leitermaterial für elektrische Ströme wegen seiner hohen spezifischen Leitfähigkeit und seines geringen spezifischen Gewichtes ebenfalls von Bedeutung ist. Vor allem die mechanischen Eigenschaften werden — soweit man bisher weiß — durch kleine Beimengungen beeinflusst. Dagegen scheint die normale elektrische Leitfähigkeit nicht so empfindlich; es sind z. B. von Titan (und von Silizium), einer regelmäßigen Verunreinigung selbst reiner Aluminiumsorten, Größenordnungen von 0,1 Gewichts-% erforderlich, um eine technisch in Betracht kommende Leitfähigkeitsverminderung hervorzurufen, also Titanmengen, die weit größer sind, als wir sie in den verschiedenen deutschen Aluminiumsorten fanden. Diese chemisch nicht entfernbaren Verunreinigungen stören aber in besonders starkem Maße die wissen-

¹ Vgl. W. Gerlach und E. Riedl, Metallwirtschaft 12, 401, 1933 (I. Zink); Physikalische Zeitschrift 34, 516, 1933 (II. Platin).

schaftlichen Untersuchungen über Elektrizitäts- und Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen.¹

Nicht nur die Schwierigkeit, das Aluminium zu reinigen, sondern auch besonders große Schwierigkeiten bei der chemischen Analyse haben bisher systematische Untersuchungen auf den genannten Gebieten erschwert. Man beschränkt sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Eisen- und Siliziumgehaltes, welcher in den reinsten Sorten zusammen etwa $\frac{1}{10}$ Gew.-% ausmacht. Die analytische Erfassung der anderen bisher bekannten Verunreinigungen, Kupfer, Mangan, Vanadin, Chrom, Titan ist in den in Betracht kommenden Mengen von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100}$ % umständlich, die von Blei und Zink noch recht unsicher. Die chemische Analyse auf die bemerkenswerten Gehalte an Gallium und Skandium wird offenbar gar nicht durchgeführt, über die Bestimmung des ebenfalls spektroskopisch nachweisbaren Silbers und Nickels ist uns nichts bekannt. Wenn man die vor allen Dingen in Amerika an reinstem Aluminium ausgeführten Analysen ansieht, so muß man daraus schließen, daß entweder die analytische Bestimmung sehr unsicher oder die Reinheit von zu verschiedenen Zeiten hergestellten Produkten sehr ungleich ist. Die folgende Tabelle gibt einige der veröffentlichten Analysen von Aluminium der American Aluminium Company, deren Produkte zu den reinsten Aluminiumsorten² gehören.

Aus den dargelegten Gründen ist es für eine systematische Erforschung der physikalischen und technologischen Eigenschaften des Aluminiums erforderlich, eine sichere Methode zu haben, welche eine zuverlässige qualitative Vollanalyse der Proben ermöglicht und wenigstens relativ-quantitative Zahlen gibt. Hierzu schien die spektralanalytische Methode besonders geeignet zu sein. Bei den hierzu angestellten Versuchen ergaben sich generell vier beachtenswerte Resultate, die den speziellen Ergebnissen hier vorangestellt seien:

¹ W. Meißner und B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 761, 1930; E. Grüneisen u. E. Goens, Zeitschr. f. Phys. 44, 615, 1927.

² Fr. C. Frary, Trans. Am. Elektrochem. Soc. 47, 275, 1925.

1. Alle Verunreinigungen in Aluminium können mit der spektralanalytischen Methode sicher qualitativ erfaßt werden; ihr Nachweis ist sehr empfindlich und durch keinerlei Koinzidenzen mit Linien des Grundmetalls oder andern Verunreinigungen gestört.

2. Die chemischen Analysen auf Fe und Si, welche nach Angabe des analytischen Laboratoriums des Aluminiumwerkes Bitterfeld bei einem Gesamtgehalt von rund $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ auf $\frac{2}{100}$ sicher sind, stimmen bei den von uns untersuchten reinen Aluminiumsorten mit den relativen spektralanalytischen Bestimmungen überein; bei unreinen Aluminiumsorten fanden wir dagegen sowohl in den Absolutwerten als auch ganz besonders in den Relativwerten Fe:Si erhebliche Differenzen gegen die chemische Analyse.

Tabelle 1.

Analyse	Si	Fe	Cu	Mn	Ti	V	Rest Aluminium
1	0,013	0,012	0,021	0	0,002	0,001	99,951
2	0,007	0,009	0,016	0	0,002	—	99,966
3	0,005	0,008	0,012	—	—	—	99,975
4	0,005	0,007	0,007	—	—	—	99,981

¹ Technical Public. Americ. Instit. of Mining and Metallurgical Engin. Nr. 30, Sept. 1927 (E. H. Dix und A. C. Heath).

² Dasselbst Nr. 357, Sept. 1930 (E. H. Dix, F. Keller, R. W. Graham).

³ Dasselbst Nr. 473, Febr. 1932 (W. L. Fink und H. R. Freche).

⁴ Dasselbst Nr. 474, Febr. 1932 (W. L. Fink und K. R. von Horn).

3. Die weitaus größte Zahl der chemisch hergestellten Aluminiumfabrikate enthält ganz erhebliche Mengen des Elementes Gallium. Man kann ein technisches Aluminiumlager direkt als „Gallium-Bergwerk“ bezeichnen.

4. In Aluminiumproben der American Aluminium Company wurde Skandium gefunden.

Der Galliumbefund in Aluminium entspricht den von V. M. Goldschmidt schon geäußerten Erwartungen. Der Skandiumbefund ist überraschend. Der Nachweis von Ga und Sc liefert

somit auch einen Beitrag zu den geochemischen Problemen V. M. Goldschmidts, welcher durch die in Angriff genommene Untersuchung der Bauxite von verschiedenen Lagerstätten der Erde ergänzt werden soll.

Die in diesen Versuchen zutage tretende enge Verbindung wissenschaftlicher und technischer Probleme hat die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft veranlaßt, ihnen ein ganz besonderes Interesse zuzuwenden.

Wir geben eine Reihe von Spektrogrammen zur Darstellung der Verunreinigungen, und zwar beschränken wir uns auf die Elemente Mangan, Titan, Eisen, Gallium, Skandium, Blei, Chrom, deren empfindlichste Linien sämtlich in dem engen Spektralgebiet von 3900 bis 4300 liegen. Die Aufnahmen sind sämtlich (mit Ausnahme der UV-Spektren der Fig. 4) mit einem kleinen Steinheilschen Glasspektrographen mit zwei Prismen gemacht und sind Abreißbogaufnahmen unter möglichst gleichen Aufnahmebedingungen. Sie unterscheiden sich nur durch die Länge der Belichtungszeit. Ein ungefähres Maß für diese ist die Breite der beiden Al-Linien 3962, 3944. Die in den Spektrogrammen zum Ausdruck kommende Breite dieser Linien ist durch die Überstrahlung auf der photographischen Schicht bedingt. Bei dem Vergleich von Spektrogrammen verschiedener Al-Sorten ist also die Breite dieser Al-Linien zu berücksichtigen. Denn mit zunehmender Belichtungszeit wächst natürlich die verdampfte Menge und damit auch die Intensität der Verunreinigungslinien. Abgesehen von den in den Figuren angegebenen Spektrallinien der gefundenen Verunreinigungen ist auch deren Intensität zu beachten. Sie liefert ein relatives Maß für die Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Verunreinigungen in den Proben enthalten sind. Bezüglich der Anwendung der spektralanalytischen Methode sei hier noch auf eines aufmerksam gemacht: Eine Aufnahme liefert gleichzeitig alle Verunreinigungen. Dies ist ja auch einer der wichtigsten Unterschiede gegenüber der chemisch-analytischen Methode. Die Grundsubstanz wird durch die Dispersion des Spektralapparates gewissermaßen automatisch „ausgefällt“. Der Kuriosität halber sei darauf aufmerksam gemacht, daß unter den sämtlichen Spektrallinien, die in den folgenden Spektrogrammen zu sehen sind,

nur zwei Linien vom Aluminium selbst herrühren, alle anderen Linien gehören Verunreinigungen an.

Fig. 1¹: 4 verschiedene Al-Proben vom Lautawerk.

Probe 1: 99,53% Al; Rest Fe und Si.²

Probe 2: 99,60% Al; Rest Fe und Si.

Probe 3: 99,34% Al; Rest Fe und Si.

Probe 4: 98,97% Al; Rest Fe und Si.

Sämtliche Proben enthalten außerdem Mn, Ga, Pb, Cr und nachweisbar, jedoch wenig, Ti. Sie unterscheiden sich sehr stark in dem Mn-Gehalt, wenig in dem Cr- und Ga-Gehalt. Außerdem enthalten sie im Vergleich zu anderen Proben recht wenig Pb. Von anderen Verunreinigungen im nichtreproduzierten Spektralgebiet ist zu erwähnen Cu in sehr verschiedenen Mengen, Silizium, Zink und Spuren von Silber.

Besonders gut ist in den Figuren das wechselnde Verhältnis der Verunreinigungen, besonders von Ga zu Mn zu sehen. So ist z. B. bei Probe 1 die in dem Mn-Triplett liegende Ga-Linie 4033 schwächer, bei Probe 2, 3 und 5 aber stärker als die Mn-Linie 4030. Die Absolutmenge von Gallium ist in allen Proben ungefähr die gleiche.

Fig. 2: 6 verschiedene Al-Sorten:

- a) Al-Folie Wolf-Netter;
- b) Werkstattaluminium, bezogen von Cochius;
- c) Blattaluminium der Rheinischen Blattmetallfabrik;
- d) Al-Folie einer Zigarettenspackung;
- e) Kahlbaum purissimum;
- f) Silumin, Metallgesellschaft, Frankfurt a. M.

¹ In Fig. 1 sind die kurzwellige Chromlinie und die danebenstehende Eisenlinie zu vertauschen. Die richtige Zuordnung ist aus Fig. 2 zu sehen. — In Spektren 1—3 der Fig. 1 ist auch Vanadium zu sehen. Es ist die mit einem Strichlein versehene Linie, 4,7 mm vom linken Rand entfernt, neben dem Eisendublett.

² Sämtliche Analysendaten sind uns von den Lieferfirmen gegeben mit der Angabe: „Dazu die üblichen, minimalen Verunreinigungen.“

Man sieht wieder auf allen Spektren die starke Intensität der Ga-Linien 4033 und 4172. Besonders bemerkenswert ist der hohe Bleigehalt einiger dieser Al-Sorten, z. B. in der für die Zigarettenpackung verwendeten Folie. Das Kahlbaum-Al enthält als Verunreinigung außer Ga auch Mn, Fe, Pb, wenig Cr, Ti und im nichtreproduzierten Spektralbereich Cu und Si.

Der andere Charakter des Spektrogramms d rührt von einer Lackierung desselben her. Sie bedingt die sehr intensive Bandenemission.

Fig. 3:

a) amerikanisches Al.

b) amerikanisches Al.

c) italienisches Al.

Spektren a—c sind die Gallium-armen Al-Sorten.

d) Bitterfeld-Al 99,85 0/0.

e) Töging-Innwerk-Al 99,9 0/0.

a ist das — abgesehen von Cu, s. u. — reinste Aluminium, welches wir bisher fanden; bei der Beurteilung des Spektrums ist zu beachten, daß es sehr wesentlich länger belichtet ist als die anderen Aufnahmen, um die Verunreinigungen in der Reproduktion noch gut zeigen zu können. Immerhin sind auch in diesem Aluminium noch folgende Verunreinigungen auf der Originalplatte zu sehen: Ag, Cr, Mn, Pb, Ti, Si, Fe, Ca, Mg, Sr und besonders bemerkenswert Skandium. Dagegen wurde keine Spur von Gallium darin gefunden.

Die zweite amerikanische Probe hat Spuren von Ga, kein Cr, kein Ti und relativ viel Mn, wenig Pb; sie enthält aber kein Sc. Abgesehen von Fe und Si ist in dem nichtreproduzierten Spektralteil noch Cu nachweisbar, und zwar ist der Cu-Gehalt beider amerikanischen Sorten recht beträchtlich höher als der aller anderen untersuchten Al-Proben, ausgenommen das italienische Al (vgl. Fig. 4c). Diese Spektren Fig. 3a, b dieser beiden reinsten Aluminiumsorten sind auch lehrreich bezüglich der Empfindlichkeit der spektrographischen Methode: die meisten Verunreinigungen, welche noch in dem Spektrogramm ganz stark auftreten, dürften in der Größenordnung von $1/100$ bis $1/1000$ Ge-

wichtsprozent liegen (vgl. Tab. I), z. T. sind sie chemisch überhaupt nicht erfaßt, wie z. B. das Mangan, Gallium und Skandium im amerikanischen Al.

Spektrogramm c zeigt das italienische Al. Auch hier ist die Intensität des Ga sehr gering (man vergleiche Spektrogramm d des Bitterfelder Materials). Dagegen enthält das italienische Al sehr viel Ti, recht viel Pb, Fe und Cr. Nach der Analyse soll das italienische Al 0,15 Gew.-% ($\approx 0,08$ At.-%) Ti enthalten. Da diese Analyse wohl annähernd richtig ist, liefert die erhebliche Intensität der Ti-Linien in Fig. 3c ein gutes Beispiel für die Empfindlichkeit der Methode. Das Bitterfelder Rein-Al (99,85%) ist fast frei von Ti (nur die empfindlichste Linie 3349 ist noch vorhanden), enthält wenig Mn, sehr wenig Pb und wenig Cr. Das Al des Innwerkes Töging (Spektrum e), als 99,9% bezeichnet, ist noch etwas reiner als das Bitterfelder bezügl. Mangan, enthält dagegen in allen Proben mehr Blei. Bemerkenswert ist der relativ geringe Galliumgehalt, der allerdings immer noch um eine Größenordnung höher sein dürfte als der des italienischen Metalls.

Fig. 4 soll noch ein Beispiel für den sehr variablen Cu-Gehalt der Proben geben. Spektrum a des reinsten amerikanischen Produkts zeigt die ganz große Intensität der Kupferlinien; der Vergleich mit dem Bitterfelder Aluminium (Spektrum b) ist wegen der gleichen Belichtungszeit möglich: hier sind die Cu-Linien sehr schwach. Diese Bitterfelder Probe ist überhaupt die kupferärmste, die wir kennen. Spektrum c des italienischen Al — kurz belichtet — zeigt neben sehr viel Cu auch Fe- und Ti-Linien.

Schließlich sei Tabelle 2 gegeben, in welcher die Analyseergebnisse einer Anzahl von Proben niedergelegt sind. Die Anzahl der Pluszeichen gibt die relative Menge einer Verunreinigung in den verschiedenen Proben an. Eine Klammer bedeutet, daß das Element nur mit geringer Linienintensität identifiziert wurde, also nur auf sehr stark belichteten Aufnahmen festzustellen war. Ein Fragezeichen bedeutet, daß das betreffende Element nur in wenigen Proben der Sorte gefunden wurde. Um Verwechslungen vorzubeugen, sei betont, daß die Anzahl der Pluszeichen nicht das Verhältnis der Verunreinigungen zueinander darstellt. Wir wissen nämlich sicher, daß z. B. Cu und Pb wesent-

Tabelle 2
ALUMINIUMSORTE

Verun- reinigung	Bitter- feld 99,85 %	Töging		Lautawerk Al-Proben				Italien. Al 99,00 %	Amerikan. Al		Silumin	
		alte Probe 99,89 %	Probe 1933 99,89 %	I 99,53 %	II 99,6 %	III 99,34 %	V 98,97 %		Probe I	Probe II	Probe A	Probe B
Ag	(+)	(+)	(+)	—	(+)	(+)	—	(+)	(+)	(+)	(+)	—
Cr	+	+	+	+	+	+	+	+(+)	—	(+?)	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	—	+	+
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+
Ni	—	+	+	+	(+)	+	+	(+)	—	—	+	+
Pb	(+)	+	+	+	+	+	+	+	(+)	(+)	+	+
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—
Si	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
Sn	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	+	(+)	(+)	+	+	+	+	+	—	+	+	+
V	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	(+)	+	+
Zn	+	—	—	(+)	(+)	+	(?)	—	—	—	+	—

lich empfindlicher nachzuweisen sind als Zn. Es ist also sehr wohl möglich, daß zwei Pluszeichen bei Cu und ein Pluszeichen bei Zn vielleicht die gleiche Menge Cu und Zn bedeuten. Ferner ist zu bedenken, daß die spektrographische Methode in den Intensitätsverhältnissen der Spektrallinien das Verhältnis der Atomprocente, nicht der Gewichtsprocente, liefert. Nicht angeführt sind in der Tabelle die Alkalien, Erdalkalien und Magnesium. Nach ersteren haben wir noch nicht systematisch gesucht. Calcium war in fast allen Proben als innere Verunreinigung nur in Spuren vorhanden. Beträchtliche Mengen von Strontium sind in dem amerikanischen Aluminium, welches das Scandium enthält, dagegen nicht in der anderen amerikanischen Probe. Magnesium ist in allen untersuchten Aluminiumsorten, einschließlich der amerikanischen, in ziemlich gleichmäßiger Menge enthalten.

Es schien uns interessant festzustellen, ob bei der Kristallisation oder bei der Rekristallisation die Verunreinigungen ausgeschieden werden. Die Kristalle waren teils in gebräuchlicher Weise durch Erhitzen nach Reckung rekristallisiert, teils aus der Schmelze erstarrt. Als Ausgangsmaterial diente Aluminium von dem Innwerk Töging und reinstes Bitterfelder Aluminium. Verglichen wurde jeweils das Ausgangsmaterial mit dem kristallisierten Stück, und zwar an zahlreichen Proben. In keinem Fall ergab sich ein merklicher Unterschied in der Reinheit. Auch wurde versucht, die Korngrenzen der Kristalle besonders zu analysieren. Auch hier fanden wir keine Differenz gegenüber dem Kristallinnern, so daß — falls die Korngrenzen wesentlich unreiner sein sollten als das Kristallinnere — die Masse dieser Schichten sehr gering sein muß.

Fig. 5 zeigt dieses an einer relativ unreinen Al-Probe, die durch Rekristallisation kristallisiert war. a ist von fein kristallinem Ausgangsmaterial, b vom Kristallinnern gemacht. Im Bereich der kleinen Verunreinigungen findet also bei der Kristallisation keine Reinigung statt. Fig. 6 zeigt die analysierten Stellen a, b des betreffenden Kristalls.

Da die spektralanalytische Methode den relativen Gehalt der verschiedenen Verunreinigungen in kleinen Proben festzustellen

gestattet, ohne daß diese dabei verbraucht werden, besteht jetzt die Aussicht, den Einfluß jeder einzelnen Verunreinigung auf die Leitfähigkeit bei tiefsten Temperaturen, den sogenannten Restwiderstand, getrennt untersuchen zu können. Diese Paralleluntersuchung von Widerstand und spektraler Reinheit hat schon an Platinproben zu guten Ergebnissen geführt.¹

Zum Schluß danken wir den verschiedenen deutschen Aluminiumwerken, die unsere Arbeit durch Lieferung von Material und Analysenangaben unterstützt haben. Unsre Untersuchung gehört zu den von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft organisierten Arbeiten über die Physik der Metalle.

Physikalisches Institut der Universität München.

¹ W. Gerlach und E. Riedl, Physik. Ztschr. 34, 516, 1933.

Walther Gerlach und Else Riedl: Spektralanalytische Untersuchungen
an Aluminium.

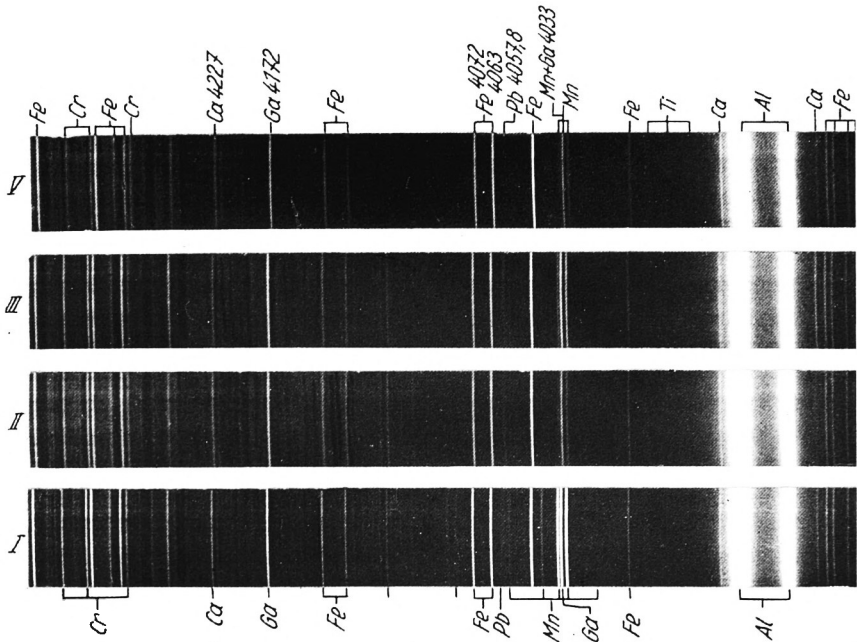


Fig. 1. Vier verschiedene Al-Proben

Walther Gerlach und Else Riedl: Spektralanalytische Untersuchungen
an Aluminium.

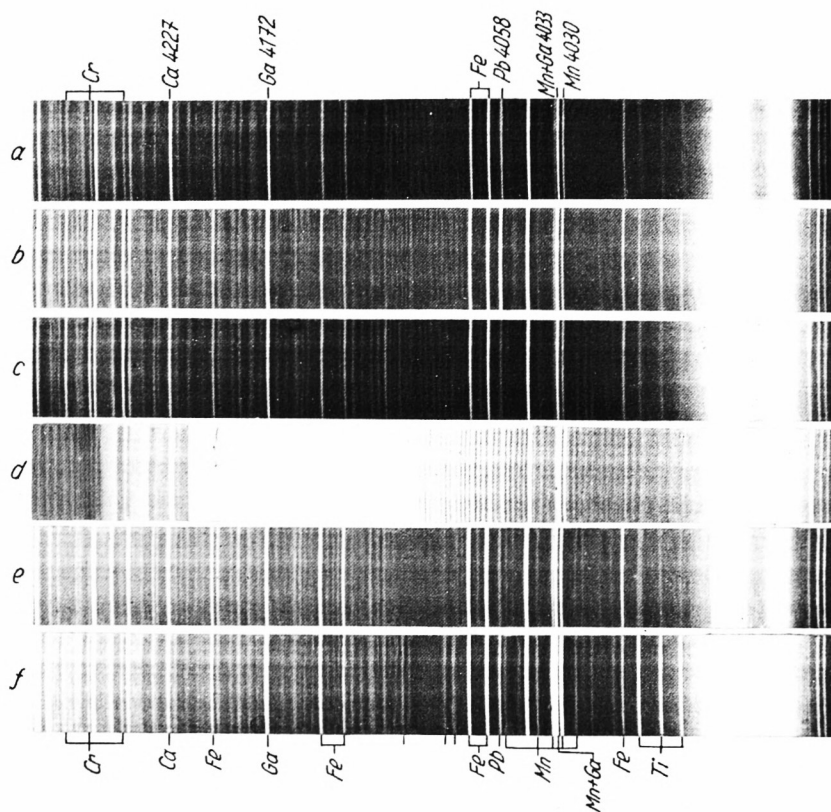


Fig. 2. Sechs verschiedene Al-Proben

Walther Gerlach und Else Riedl: Spektralanalytische Untersuchungen
an Aluminium.

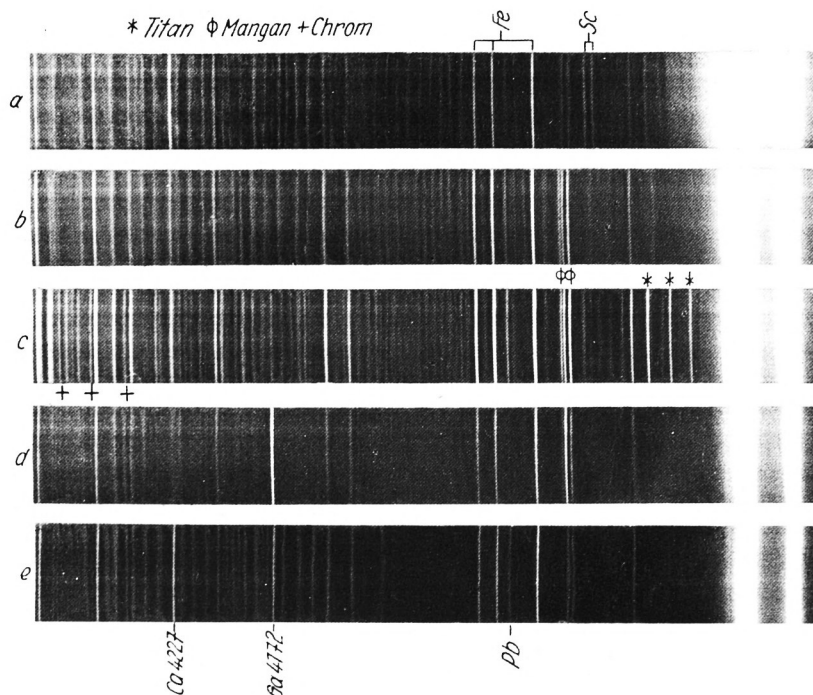


Fig. 3. Reinste Al-Sorten

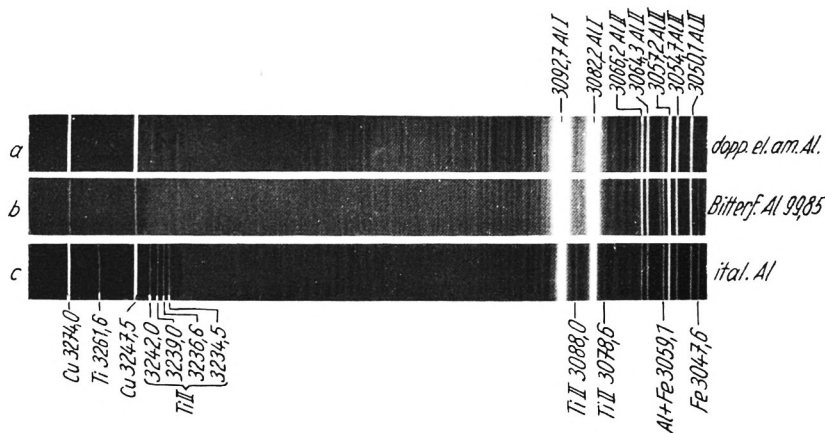


Fig. 4

Walther Gerlach und Else Riedl: Spektralanalytische Untersuchungen
an Aluminium.

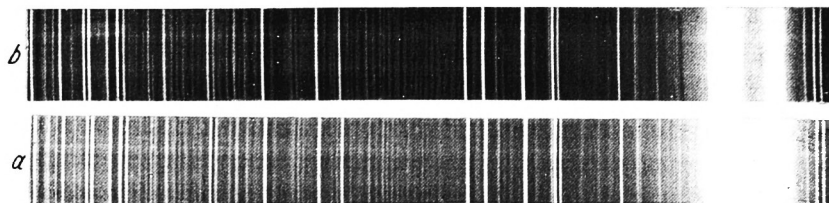


Fig. 5
a) Ausgangsmaterial b) Kristall

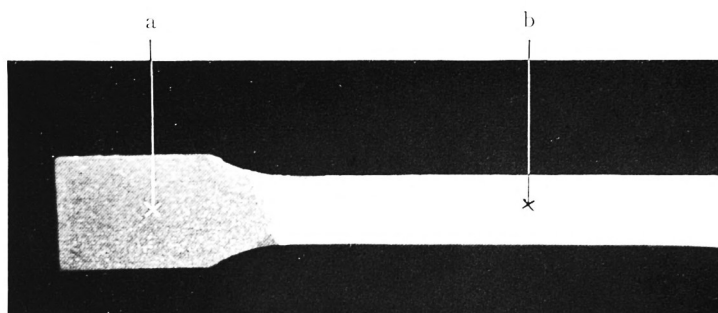


Fig. 6. Al-Kristall