

## Zur Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen.

Von

Dr. F. Regelsberger.

Bei der zunehmenden technischen Verwendung und wachsenden Bedeutung des Aluminiums mögen manchem Fachgenossen die nachstehenden Mittheilungen dienlich sein. Dieselben erheben nicht den Anspruch, völlig Neues bringen zu wollen; ihr Werth mag vielmehr darin gefunden werden, dass sie Methoden angeben, welche sich in Hinsicht auf die von der Technik geforderte Genauigkeit und Raschheit der Ausführung bei vielfachen Untersuchungen bewährt haben. Sie mögen so dem Analytiker Zeit und Mühe des Suchens nach einem passenden Bestimmungsgang sparen helfen und wohl auch dem Einen oder Anderen Anregung zu weiteren Untersuchungen und Verbesserungen bieten.

I. Aluminium. Dasselbe kommt jetzt in mehreren Qualitäten in den Handel, die sich durch verschiedenen Gehalt an Verunreinigungen auszeichnen und dementsprechend auch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften zeigen. Ein geübtes Auge wird schon durch wenige, leicht aufzufindende Merkmale einen Schluss auf die Güte des Metalls und daraus auf die ungefähre Art und Menge der Verunreinigungen ziehen können. Solche Merkmale sind: Farbe, Verhalten beim Schlagen mit dem Hammer, beim Durchhauen mit dem Meissel, Bruch. Je reiner das Metall ist, desto weniger Kantenrisse bekommt es beim Zusammentreiben mit dem Hammer (Walzen), desto zäher ist es und desto weiter lässt es sich durchhauen, ohne zu brechen. Der künstlich erzeugte Bruch ist bei der reinsten Qualität sehnig seidenglänzend und wird mit zunehmendem Gehalt an Silicium und Eisen körnig bis grobkristallinisch. Gleichzeitig damit geht die Farbe von weiss in blaugrau über. Sehr in die Augen springend ist auch das Verhalten beim Giessen: das Metall saugt um so mehr nach, es zieht sich umso mehr zusammen, je reiner es ist. Auch die Oberflächenbeschaffenheit des in Kokillen gegossenen Metalls ist charakteristisch: reines Aluminium zeigt auf der Oberfläche das Bild von feinen, dendritisch verzweigten Nadelchen, mit zunehmendem Eisengehalt erscheint die Oberfläche gröber krystallinisch, mit zunehmendem Siliciumgehalt verschwindet dagegen das äusserliche Anzeichen einer Krystallisation. Bei einem bedeutenderen Eisengehalt lässt sich sogar die Erscheinung

des Saigerns an dem Metall nachweisen, indem ein an Eisen ärmeres Aluminium durch das grobkristallinische Netzwerk einer an Eisen reicher Legirung hindurch gesägert ist.

Es ist hier nicht der Ort, auf diese Verhältnisse näher einzugehen; nur das mögliche gesagt sein, dass von den häufigsten Verunreinigungen, Silicium und Eisen, das letztere die Qualität mehr verschlechtert als das erstere. Technische Untersuchungen und Erwägungen haben ergeben, dass ein Metall mit 98 Proc. Aluminium, in dem der Gehalt an Silicium den Gehalt an Eisen übersteigt, andere Verunreinigungen aber nur in Mengen unter 0,1 Proc. vorhanden sind, noch brauchbar ist für jene technischen Zwecke, bei denen Streckbarkeit und Walzbarkeit vor Allem in Betracht kommen, Eigenschaften, die im besonderen Grade beim reinen Metall entwickelt sind. Man kann daher die unterste Grenze eines zu den angedeuteten Zwecken zu verwendenden Metalls bei 98 Proc. Aluminiumgehalt setzen.

Wie schon gesagt, sind die häufigsten Nebenbestandtheile des Handels-Aluminiums Silicium und Eisen, ja es wird sich im gewöhnlichen technischen Verlauf der Aluminiumfabrikation — sei dieselbe nun auf einen rein chemischen oder elektrochemischen Vorgang begründet — kaum ein Product ohne jede Spur dieser Bestandtheile erhalten lassen. Andere Verunreinigungen, wie Blei, Kupfer, Calcium, Natrium, Schwefel, Kohlenstoff u. a. sind zufälliger Natur; ihre Anwesenheit wird sich — sofern sie der technischen Verwendung schädlich ist — schon bei sehr geringem Gehalt durch Veränderung äusserer Merkmale erweisen.

So wird sich in den meisten Fällen die Untersuchung auf die Bestimmung von Silicium und Eisen beschränken können; wünschenswerth wäre es allerdings, durch eine rasche Aluminiumbestimmung eine Controle zu erhalten dafür, dass kein anderweitiger Bestandtheil in schädlicher Menge vorhanden ist.

Aluminium ist leicht löslich in Salzsäure, Alkalilauge, Königswasser mit vorwiegender Salzsäure, verdünnter Flussäure; schwer löslich in Schwefelsäure, fast unlöslich in Salpetersäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Um kleine Stückchen für die Analyse zu erhalten, ist die Anwendung der Feile nicht zu empfehlen, da unvermeidlich Eisen in die Feilspäne gelangt, das sich auch mit dem Magnet nicht vollständig entfernen lässt. Es ist besser, die (vielleicht platt gehämmerten) Stücke mit scharfem Meissel auf untergelegtem Aluminiumblech zu zerhauen oder mit einer Blechscheere zu zerschneiden.

Bei der Lösung in Kalilauge bleiben Eisen, Kupfer und einige andere Metalle zurück, während Silicium in Lösung geht. Man könnte hierauf eine Art der Trennung und Bestimmung gründen; doch ist der Rückstand nicht unmittelbar nach dem Glühen wägbar, da er in der Regel etwas Alkali und Thonerde zurückhält, auch muss man vorsichtig und nicht zu lange auswaschen, da sonst Eisen in Lösung geht, welches sich später in Flocken als Hydrat abscheidet. Man löse dann den Niederschlag ohne zu glühen in Schwefelsäure, scheide allfälliges Kupfer durch Schwefelwasserstoff oder elektrolytisch ab und titriere das Eisen.

Die alkalische Lösung mit oder ohne den Rückstand wird zur Bestimmung des Siliciums mit Salzsäure neutralisiert und vorsichtig zur Trockne eingedampft, dann mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen, abfiltrirt und gut ausgewaschen. Der gebrühte und gewogene Rückstand muss jedenfalls mit etwas reiner Flusssäure und Schwefelsäure geprüft werden. Aluminium ist in diesem sauren Filtrat wie gewöhnlich zu bestimmen, wobei man noch den Gehalt der obigen Niederschläge an Thonerde berücksichtigen muss.

Wenn man Salzsäure als Lösungsmittel anwendet, so hat man geringen Verlust an Silicium durch Bildung von Siliciumwasserstoff. Hat man die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne — unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder chlorsaurem Kali oder Brom — unlöslich abgeschieden, so kann man in einem Theil des Filtrats das Eisen mit Zinnchlorür titriren, das Aluminium durch Behandlung mit Kalilauge trennen und bestimmen.

Für genaue Bestimmungen hat sich mir folgendes Vorgehen als rasch fördernd erwiesen<sup>2)</sup>:

I. Silicium. Je nach Qualität des Metalls werden 2 bis 4 g Schnitzel in geräumiger Platinschale mit 13 bis 25 g (6 fache Menge) reinem Ätzkali und etwa 50 cc warmem Wasser überdeckt und mit aufgelegtem Platindeckel sich selbst überlassen, bis die anfangs stürmische Reaction gemässigt ist. Zur völligen Lösung erwärmt man noch etwas, spritzt den Deckel mit Salzsäure ab, neutralisiert die Lösung mit Salzsäure unter Umrühren und dampft dann — ebenfalls unter fleissigem Umrühren — auf dem Asbestbad zur Trockne ein. Der

<sup>2)</sup> Hier wie bei allen späteren Methoden muss der Gehalt der Reagentien an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bez.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch einen der Hauptmethode angepassten blinden Versuch ermittelt werden.

gebrühte und gewogene Niederschlag ist mit Flusssäure zu prüfen.

II. Eisen. 3 g Metallschnitzel werden im Kolben (0,5 l) mit 50 cc 40 proc. Kalilauge übergossen, die Lösung schliesslich durch Erwärmen beschleunigt; dann werden unter starkem Umschütteln 200 cc reine verdünnte Schwefelsäure von etwa 1,16 spec. Gew. zugegeben und bis zur Klärung gekocht. Nach kurzem Abkühlen lässt sich der Kolbeninhalt ohne Weiteres mit Permanaganat titriren, da sämmtliches Eisen im Oxydulzustand vorhanden ist.

III. Aluminium. 2 g Metallschnitzel werden in Kalilauge (= 12 g Kali, aber weniger concentrirt wie bei I.) gelöst, zu 200 cc aufgefüllt, 50 cc klare Lösung mit etwa 20 g Ammonnitrat gekocht<sup>3)</sup> und auf Saugfilter (anfangs ohne Saugen) abfiltrirt, gut ausgewaschen, dann gebrüht und gewogen. Der Niederschlag wird dann fein gepulvert und (nach nochmaligem Glühen und Erkalten) ein bestimmter Theil zur Prüfung und etwaigen Bestimmung von mitgefälltem Alkali mit Wasser ausgekocht, ein anderer Theil im geräumigen Platiniegel mit entwässertem Kaliumbisulfat geschmolzen. Im letzteren Falle bleibt die mitgefällte Kieselsäure bei der Aufnahme der Schmelze in Wasser ungelöst zurück, sodass man ihre Menge bestimmen und beim Gesamtniederschlag in Rechnung ziehen kann.

IV. Qualitative Prüfung auf andere Metalle gestattet das saure Filtrat aus der Kieselsäure in I oder auch die alkalische Lösung aus III.

Die Bestimmung des Aluminiums erfordert auch nach der angegebenen Abkürzung noch viel Zeit und wäre eine raschere Methode wohl zu wünschen. Durch Titriren etwa zum Ziel gelangen zu wollen, ist von vornherein zweifelhaft, da eine äusserst geringe Abweichung bei dem hohen Aluminiumgehalt schon beträchtliche Differenzen ergeben muss. In der That haben dahinzielende Versuche diese Voraussage bestätigt<sup>4)</sup>.

Ich glaubte die Einwirkung des Quecksilberchlorids benutzen zu können: die Reduction dieses Salzes in Lösung geht unter Abscheidung von Thonerde auch anfangs

<sup>3)</sup> Der Niederschlag wird körniger und ist leichter auszuwaschen als der durch  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erzeugte.

<sup>4)</sup> Dies gilt besonders für die von K. Bayer u. A. zu Thonerdebestimmungen angewandte alkalimetrische Methode. Genauer werden die Resultate bei Anwendung von Phosphat- und Uralösung. Es scheint als ob sich hiermit bei geeignetem Vorgehen eine Genauigkeit von ± 0,02 Proc. Al erreichen liesse.

sehr rasch vor sich, wird aber immer langsamer, indem wahrscheinlich die Reactionsprodukte noch unangegriffenes Metall wie einen Kern umhüllen und vor weiterem Angriff schützen. G. Klemp schlug die Bestimmung des durch Alkali oder Salzsäure entwickelten Wasserstoffs vor; dieser Weg wird aber erschwert dadurch, dass in dem einen Falle Silicium, in dem andern Eisen, die das Metall verunreinigen, ebenfalls Wasserstoff entwickeln (vgl. S. 20 d. Z.).

Aber auch die eben angeführte Bestimmungsweise des Siliciums kann dem Bedürfnisse des technischen Betriebs wegen der hierzu erforderlichen Zeit nicht genügen.

Wenn der beim Lösen des Metalls in Salzsäure entstehende geringe Verlust an Silicium nicht in Betracht kommt, führt folgender Weg kürzer zum Ziel: 3 bis 5 g Substanz werden im hohen, mit Uhrglas bedeckten Becherglas mit 80 bis 100 cc Salzsäure von 1,08 spec. Gew. gelöst. Die Reaction ist anfangs sehr heftig, kann aber durch Aufgiessen von Wasser auf das Uhrglas gemässigt werden; die vollständige Lösung wird durch Erwärmen beschleunigt. Man dampft zur Trockne ab, glüht den gut ausgewaschenen Rückstand, muss ihn aber noch durch Umschmelzen mit 2 bis 5 g Na KCO<sub>3</sub> reinigen, da er stets neben SiO<sub>2</sub> noch Silicium und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Nachstehend seien einige Analysenresultate nach beiden Methoden zur Vergleichung angeführt<sup>5)</sup>:

a) 4,82 6,47 1,85 0,76 0,76 0,72 0,71  
 b) 4,90 6,44 1,83 0,56 0,67 0,63 0,68.

a) Bestimmung durch Auflösen in Kali u. s. w. (genaue Methode).

b) Bestimmung durch Auflösen in Salzsäure.

Die Zahlen geben den Gehalt an Silicium in Proc. der angewandten Substanz.

Bei vielfachen Versuchen zur Abkürzung der Siliciumbestimmung hat sich nun gezeigt, dass der nach dem Lösen in Salzsäure ohne vorheriges Eindampfen erhaltene Rückstand, der geglüht Si, SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, fast genau das Gewicht des in der Substanz wirklich vorhandenen Siliciums besitzt, dass man also diesen Rückstand ohne weitere Reinigung durch Schmelzung mit Na KCO<sub>3</sub> direct wägen und als Silicium in Rechnung stellen kann. Der Fehler, den man begeht, indem man die in Lösung gegangene Kieselsäure vernachlässigt, wird dadurch fast aufgehoben, dass der

<sup>5)</sup> Aus diesen Zahlen lässt sich der Verlust an Silicium durch Verflüchtigung als SiH<sub>4</sub> erschließen; derselbe ist nahezu stets derselbe der absoluten Menge nach bei sonst gleichem Verfahren, relativ wächst also der Verlust an Silicium mit abnehmendem Siliciumgehalt.

Rückstand selbst neben Si noch SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält.

Eine wissenschaftliche Begründung dieses empirisch beobachteten Satzes kann ich nicht geben; es ist möglich, dass die verschiedenen Modificationen, in denen das Silicium im Aluminium vorhanden ist, sowie vielleicht Eisensilicide hierbei eine Rolle spielen.

Von vielen Analysenresultaten seien hier nur einige aufgeführt zur Vergleichung mit den Ergebnissen auf anderem Wege:

a)	b)	c)
—	0,52	0,46 Proc. Si
—	0,55	0,42
—	0,33	0,31
0,52	—	0,52
0,76	—	0,67
0,65	—	0,52
0,69	—	0,73
0,49	—	0,46
0,72	0,63	0,73
0,71	0,68	0,76
0,77	0,78	0,48
0,80	0,87	0,73
0,28	0,19	0,08
0,44	—	0,17
1,30	1,40	1,57
1,85	1,83	1,83
1,98	1,70	1,56

dagegen bei sehr hohem Si-Gehalt:

6,44	6,47	9,25
9,70	9,99	12,02

a) Auflösung mit Kali (genaues Verfahren).

b) Auflösung mit Salzsäure, zur Trockne verdampft, Rückstand gereinigt.

c) Auflösung mit Salzsäure, nicht zur Trockne, Rückstand als Si berechnet.

Diese ausserordentlich an Zeit sparende Abkürzung ist natürlich für wissenschaftliche Zwecke oder solche technische Zwecke, welche eine bestimmte Genauigkeit erfordern, nicht anwendbar, für Betriebscontrole jedoch oder für eine rasche Beurtheilung des technischen Werthes mag dieselbe recht gut passen. Jedenfalls ist es z. B. allein damit möglich, in 12 Stunden in 50 und mehr Aluminiumproben Silicium und Eisen zu bestimmen.

Ähnlich wie das Rein-Aluminium lassen sich beufs Analyse auch diejenigen Legirungen behandeln, welche als Hauptbestandtheil Aluminium enthalten. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile, deren Vorhandensein die qualitative Untersuchung ergibt, wird nach den Regeln der gewöhnlichen Analyse vorgenommen, wobei sich je nach dem gewählten Lösungsmittel, Alkali oder Säure, gewisse Abkürzungen ergeben werden.

Kupfer-Aluminium, welches mit 6 Proc. Kupfer eine werthvolle Legirung ist, lässt z. B. mit Alkali behandelt, Kupfer und Eisen im Rückstand, während Aluminium und Silicium in Lösung gehen, so dass also die weitere Bestimmung bedeutend verein-

facht ist. Nickel-Aluminium verhält sich ähnlich; selbst noch eine Legirung, welche 73 Proc. Aluminium und 20 Proc. Nickel enthielt, liess sich mit Kalilauge in Nickel und Eisen einerseits, Aluminium und Silicium andrerseits trennen. Auch Silber-Aluminium kann auf diesem Wege zur weiteren Analyse vorbereitet werden. Doch ist hier die Auflösung mit Königswasser vorzuziehen; dieselbe geht rasch vor sich und hinterlässt das Silber und Silicium, während Aluminium und Eisen in Lösung gehen.

Andere Legirungen mit weniger Aluminium werden in besonderen Abschnitten behandelt: es interessiren hier vor Allem das Aluminium-Eisen und das Aluminium-Kupfer.

Es mag hier gestattet sein, eine Bemerkung einzuschieben, die allerdings vorläufig noch kein technisches Interesse besitzt.

Schon daraus, dass der durch Behandeln mit Salzsäure erhaltene Rückstand neben  $\text{SiO}_2$  auch Silicium enthält, auch dann, wenn man mit Oxydationsmitteln (Königswasser, Bromsalzen u. dgl.) zur Trockne gedampft hatte, lässt sich schliessen, dass das Silicium im Aluminium wenigstens in 2 Formen vorkommt<sup>6)</sup> und zwar darf man wohl die oxydirbare Form als chemisch gebunden (mit Al), die nicht oxydirbare Form als freies Silicium ansprechen. Dass letztere Form kry stallisiert ist, erkennt man besonders gut in denjenigen Aluminiumsorten, welche einen höheren Siliciumgehalt haben. Man sieht hier nämlich im Rückstand der salzauren Lösung die schwarzen glänzenden Nadelchen des sog. graphitischen Siliciums zahlreich auftreten.

Es lässt sich auch die Menge des in jeder Form auftretenden Siliciums bestimmen auf folgende Überlegung hin: Der in Salzsäure unlösliche Theil ergibt, gebrüht und gewogen, das Gewicht

$$p = x (\text{Si}) + y (\text{SiO}_2) + z (\text{Fe}_2\text{O}_3).$$

Nach dem Umschmelzen mit  $\text{NaKCO}_3$  und Eindampfen mit Salzsäure ergibt der neue Rückstand das Gewicht  $q$  des gesammten Siliciumgehalts als  $\text{SiO}_2$ , aus dem Filtrat lässt sich das Gewicht  $z$  des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  finden.

Zieht man nun von  $p$  zunächst  $z$  ab und bildet dann die Differenz  $\Delta = q - (p - z)$ , so gibt dieselbe diejenige Sauerstoffmenge an, welche noch zur Umwandlung des nicht oxydirten Si in  $\text{SiO}_2$  nötig war. Nach der Proportion  $32 : 28 = \Delta : x$  lässt sich hieraus

<sup>6)</sup> Beobachtungen hierüber wurden schon veröffentlicht von Rammelsberg, siehe Kerl-Stohmann's Handbuch.

Williams, Transactions of the Amer. Instit. of Min. Engin. Vol. 17, 542.

leicht die Menge des nicht oxydirten (graphit.) Siliciums und daraus wieder die Menge des oxydirten (chemisch gebundenen) Siliciums berechnen.

Ein Beweis dafür, dass man auf diese Weise die beiden Siliciumarten wirklich bestimmen könne, scheint mir darin zu liegen, dass man sowohl aus der salzauren Lösung mit oder ohne Eindampfen zur Trockne, wie aus der Königswasserlösung nach dem Eindampfen zur Trockne nahe übereinstimmende Werthe erhält.

Auch hierfür mögen einige Analysenresultate angeführt werden:

	a.	b.
I. Si chem. gebunden	1,02	1,28
- graphitisch	1,40	1,35
II. Si chem. gebunden	0,84	0,76
- graphitisch	1,12	1,09
III. Si chem. gebunden	0,49	0,62
- graphitisch	0,97	0,00

a) mit Salzsäure gelöst,  $\text{SiO}_2$  im Rückstand und in Lösung gesondert bestimmt;

b) mit Königswasser gelöst und durch Eindampfen die gesammte  $\text{SiO}_2$  zusammen unlöslich gemacht.

Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei anderen siliciumhaltigen Legirungen, wie ich gelegentlich zeigen werde.

## Trockenapparat.

Von

Prof. Dr. F. Soxhlet.

Die Bestimmung des Wassergehalts einer Substanz — der Ausgangspunkt der meisten Analysen und eine der am häufigsten vorkommenden analytischen Operationen — nimmt mit den gegenwärtig benützten Hülfsmitteln mehr Zeit in Anspruch als viele sonst umständlichere Untersuchungen. Die lange Trockendauer verzögert aber nicht nur die Erreichung des Analysenresultats, sie bewirkt in vielen Fällen auch eine unerwünschte Beeinflussung des Untersuchungsergebnisses dadurch, dass eine Veränderung der Substanz durch Caramelisirung, Verharzung, Oxydation u. dgl. eintritt.

Diese der Trockensubstanzbestimmung anhaftenden Übelstände sind veranlasst durch die Anwendung eines irrationalen Trockenverfahrens; insbesondere machen sich diese Übelstände geltend bei Benutzung der gebräuchlichsten aber für den Zweck ungeeigneten Trockenvorrichtung des sog. Luftbades oder Trockenschrankes, des be-