

Untersuchungsmaterial	Mittelwerte			Hydrolyser-	Wasser-	Alkalilös-
	Cellulose- zahl	korrig. Kupferzahl	korrig. Hydrolyse- zahl			keit
				differenz	gehalt in %	
Echte Pergamentcellulosen aus:	0,56	7,11	17,63	10,5	—	9,3
	2,06 ^{a)}				9,3	70,1
Dreverhoff-filtrierpapier ^{b)}	2,42	4,9	15,7	10,8	—	9,0
	2,37				9,0	18,3
Ekströms Acidcellulose . .	2,43	11,2	30,4	19,2	7,0 ^{c)}	100 ^{c)}

gründet. Versetzt man eine kolloide Lösung (0,1 g) von dieser Acidcellulose mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, so werden 0,65 ccm verbraucht. Die annähernd gleichen Mengen Alkali, nämlich 0,55 ccm, verbrauchen aber auch Guignetcellulose und Flechsigamyloid. Man müßte nach diesem Befunde alle drei genannten Stoffe als Säuren betrachten.

Mit sämtlichen vorbeschriebenen Stoffen sind quantitative Bestimmungen der hygroskopischen Feuchtigkeit, des Aufsaugevermögens für kalte verd. Fehlinglösung, des Reduktionsvermögens beim Kochen mit Fehlinglösung, des Hydrolysevermögens und der Alkalilöslichkeit angestellt worden. Die gefundenen Werte sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die Bearbeitung der vorgenannten Celluloseabkömmlinge wird von dem einen von uns (Schwalbe) fortgesetzt, neben der genaueren Erforschung der kolloidchemischen Eigenschaften soll besonders das Verhalten bei der Acetylierung studiert werden. [A. 175.]

Über die chemische Untersuchung des Aluminiums.

Von J. CZOCHRALSKI, Karlshorst.

(Eingeg. 8./8. 1918.)

Eine allbewährte Einheitsmethode für Gesamtanalyse des Aluminiums besteht meines Wissens noch nicht. Es wird sogar öfters in der Literatur auf die Unzulänglichkeit der vorhandenen Untersuchungsmethoden und auf die Widersprüche zwischen chemischer und physikalischer Beobachtung hingewiesen, ohne daß scheinbar eine endgültige Klärung erfolgt wäre. Da das Aluminium immer mehr an Verbreitung gewinnt, dürften einige Angaben aus der Praxis von Interesse sein.

Handelt es sich um absolut genaue Bestimmung des Siliciums, so mag die von O t i s und H a n d y empfohlene Bestimmungsmethode die bestgeeignete sein; bei Handels- oder Betriebsanalysen, bei denen allgemein eine Genauigkeit von einigen Hundertstelprozenten genügt, wird man aber vorteilhaft einen kürzeren Weg einschlagen.

Nach meinen Erfahrungen hat sich mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure mittlerer Konzentration für die Abscheidung des Siliciums bewährt. Dieses Säuregemisch siedet erst gegen 130°, und die Kieselsäure scheidet sich bei dieser Temperatur annähernd vollständig ab. Der Vorteil der Methode ist der, daß man das Eindampfen der Lösung bis zur Trockne ersparen kann, das bei O t i s und H a n d y viel Zeit erfordert. Die Lösung des Aluminiums erfolgt, wie aus dem Temperaturlösungsdiagramm Abb. 1¹⁾ ersichtlich ist, in wenigen Minuten.

Es ist durchaus nicht erforderlich, die Siliciumbestimmung auf das graphitische Silicium auszudehnen, da man diesem nur selten, dann aber im Gange der Analyse automatisch begegnet; verascht man die Kieselsäure unmittelbar und versetzt man sie nach dem Wägen im Platintiegel

^{a)} Bezogen auf bei ca. 95° getrocknetes Material. Alle andern Werte auf bei ca. 105° getrocknete Produkte.

^{b)} Gültig für reine und salpetersäurefreie Schwefelsäure; der Salpetersäurezusatz übt auf die Lösungsgeschwindigkeit keinen wesentlichen Einfluß aus, ist aber bei Gegenwart größerer Mengen Kupfer zum Lösen notwendig.

mit etwas Fluß- und Schwefelsäure, so überzieht sich die Flüssigkeitsoberfläche bei Gegenwart von graphitischen Silicium mit einem graphitartig glänzenden Häutchen. Tritt dies ein, so kann man das graphitische Silicium nach dem Abfiltrieren und Auswaschen auf einem gewogenen Filter bei 100° trocknen und direkt als Si wägen, dabei gelangt etwa vorhandenes freies Silicium mit zur Bestimmung.

Durch Fällen der von der Kieselsäure befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff werden nach dem allgemein bekannten Verfahren die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe abgeschieden und bestimmt.

Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe werden in der Regel einzeln gefällt und bestimmt. Zur gemeinsamen Fällung dieser Metalle kann bekanntlich statt dessen eine nichtflüchtige organische Säure, ähnlich wie bei der Zinnanalyse, mit Vorteil verwendet werden.

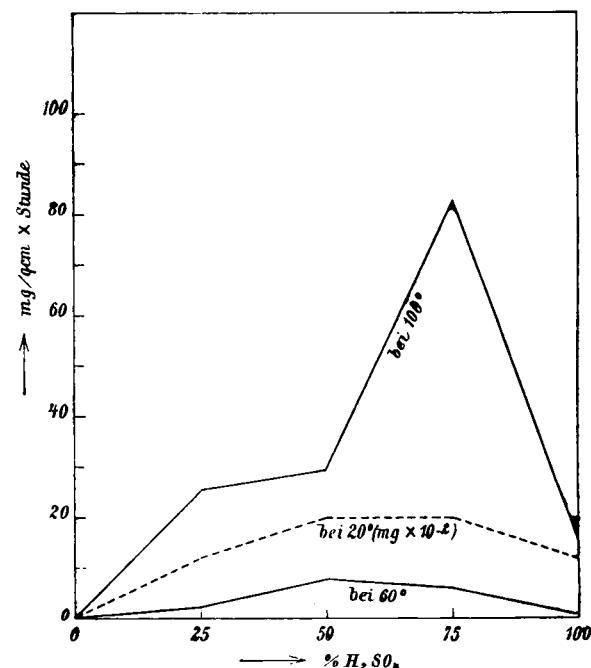


Fig. 1. Löslichkeit von Reinaluminium in Schwefelsäure nach St. Mauritus.

In dem von den Metallen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe befreiten Filtrat wird das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Über die Bestimmung der nichtmetallischen Verunreinigungen außer Silicium finden sich hierfür in den meisten analytischen Handbüchern²⁾ brauchbare Untersuchungsmethoden. Deren Besprechung erübrigt sich demnach.

Blei, Arsen, Zinn, Mangan und Magnesium kommen nur selten im Aluminium vor und dann auch nur in Spuren; Kupfer dagegen häufig, Silicium und Eisen stets. In Speziallegierungen können sämtliche Metalle vorkommen.

II.

Es ergibt sich als Gang der Analyse des Aluminiums und aluminiumreicher Legierungen:

2 g vom Eisen befreiter Bohrspäne werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit 40 ccm Wasser, 40 ccm konz. Schwefelsäure und etwa 2 ccm Salpetersäure (1,48 spez. Gew.) versetzt, der Kolben mit einem Trichter verschlossen und bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt. Hierauf wird der Kolbeninhalt noch heiß auf etwa 300 ccm mit kaltem Wasser verdünnt und, um das Zusammenballen der Kieselsäure zu fördern, die Lösung mit einer kleinen Flamme bei etwa 80° längere Zeit erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und nach dem Veraschen und Wägen mit Fluß- und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft. Ist der Rückstand beträchtlich, so wird er durch Soda-Schwefelaufschluß (im Porzellantiegel) auf Zinn, Antimon und Blei weiter untersucht.

^{a)} Vgl. z. B. Classen, Ausgewählte Methoden.

In dem von der Kieselsäure befreiten Filtrat werden, falls Arsen, Wismut usw. zu berücksichtigen sind, die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe mittels Schwefelwasserstoff gefällt und in der bekannten Weise bestimmt; andernfalls bestimmt man in der Lösung nur Kupfer und ev. noch vorhandene Spuren Blei elektrolytisch.

Zu der von der Kieselsäure und den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreiten Lösung werden nunmehr 20 g

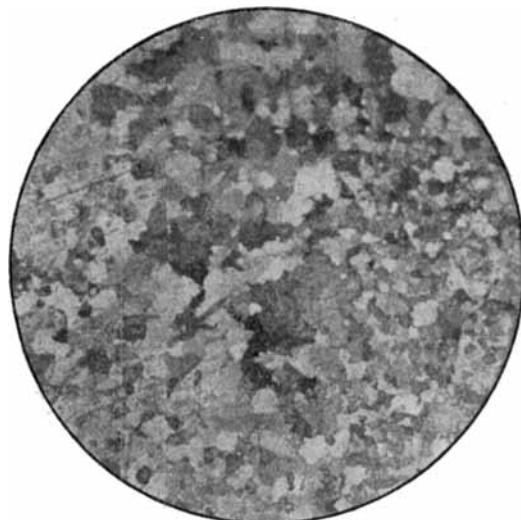


Fig. 2. — Lin. Vergr. 2.
Allotriomorphe Haufwerkskrystalle von Aluminium in uneingeformtem Guß.
Geätzt in etwa 20% iger alkoholischer Flüssigkeit.

Ammoniumtartrat oder die entsprechende Menge Weinsäure, in etwa 100 ccm Wasser zugegeben, die Lösung hierauf ammoniakalisch gemacht, mit der erforderlichen Menge von hellem Schwefelammonium versetzt und zum Abset-

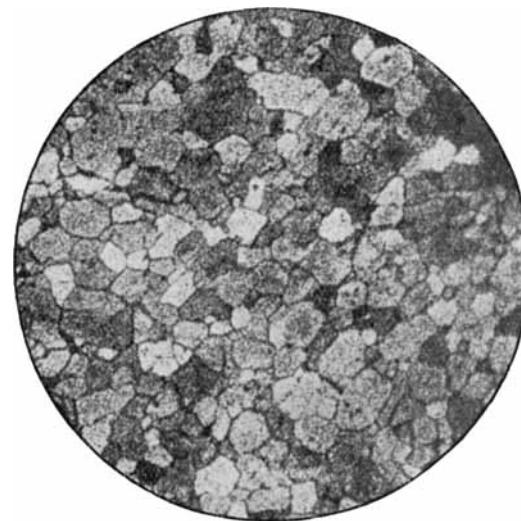


Fig. 3. — Lin. Vergr. 28.
Allotriomorphe α -Mischkrystalle einer Aluminiumzinklegierung
mit 10 v. H. Zink in eingeformtem Glühgut.
Ätzung wie bei Abb. 2.

zen des Niederschlages an einen mäßig warmen Ort gestellt.

Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird das ev. eingeengte Filtrat stark ammoniakalisch gemacht, Chlorammonium zugegeben, etwa vorhandenes Magnesium mit Natriumphosphat gefällt³⁾ und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

³⁾ Das Ammoniummagnesiumphosphat fällt auf diese Weise sehr grobkristallinisch; sein Volumen beträgt etwa nur ein Zehntel bis ein Fünftel des gewöhnlich gefällten, daher dürfen selbster sehr geringe Fällungsmengen nicht vernachlässigt werden.

Der Schwefelammoniumniederschlag wird in einem Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit etwas konz. Salzsäure bis zur vollständigen Lösung digeriert, in ein 200 ccm Becherglas hineingespült, mit Bromwasser oxydiert und mit reiner Ätznatronlösung in der Hitze gefällt (Fe, Ni, Mn).

Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, das Brom durch Kochen verjagt und mit Natronlauge neutralisiert, aber so, daß es deutlich alkalisch reagiert. Hierauf wird die



Fig. 4. — Lin. Vergr. 210.
FeAl₃-Krystalle als natürliche Verunreinigung in uneingeformtem
Gußaluminium mit 0,5 v. H. Eisen.
Ungeätzt.

Lösung mit etwa 1–2 g Kaliumcyanid versetzt und auf einer verkupferten Platinschale bei 2–4 Volt Klemmspannung und 0,01–0,03 Amp/qcm Stromdichte das Zink niedergeschlagen. Gegen Ende (nach 2–5 Stunden) ver-

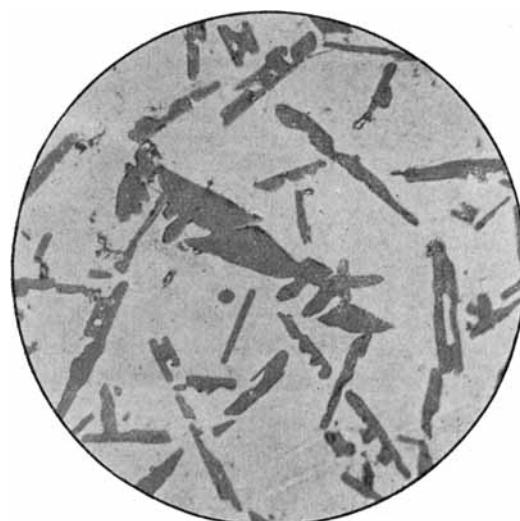


Fig. 5. — Lin. Vergr. 210.
AlSb-Krystalle in einer Aluminiumzinnantimonlegierung.
Ungeätzt.

bindet man die Anode mit einem winklig gebogenen Kupferdraht, der mit einem Schenkel in die Flüssigkeit eintaucht, und kontrolliert, ob die Abscheidung beendet ist. Ist dies geschehen, so wird der Niederschlag, wie üblich, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Der durch die Ätznatronlösung gefällte Niederschlag (Fe, Ni, Mn) wird mit verd. heißer Schwefelsäure vom Filter gelöst, mit Bromwasser oxydiert, in der Hitze mit Ammoniak das Eisen gefällt, als Fe_2O_3 gewogen und hierauf das ev. vorhandene Mangan eruiert. Das letzte Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert, durch Kochen das Brom verjagt, mit Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt und in der

stark ammoniakalischen Lösung Nickel (wie oben das Zink) elektrolysiert.

Die Aluminiumanalyse kann bei Anwesenheit von Spuren Kupfer und, falls es sich nur um die Bestimmung von Silicium, Eisen und Zink handelt, auch so ausgeführt werden, daß man 2 g Analysensubstanz in der angegebenen Schwefelsäure 1 : 1 unter Weglassen der Salpetersäure ziemlich langsam löst⁴⁾ (es kann nämlich sonst eine Reduktion der Schwefelsäure bis zum Schwefelwasserstoff erfolgen!), den noch heißen Kolbeninhalt auf 400 ccm mit kaltem Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen ungeachtet der ausgeschiedenen Kieselsäure den Eisengehalt titrimetrisch mittels Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Hierauf wird die Lösung erwärmt und nach dem Zusammenballen der Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammoniak anähernd neutralisiert, und in ganz schwachsaurer Lösung das Zink mittels Schwefelwasserstoff gefällt und wie bekannt bestimmt.

Bei Trennungen größerer Mengen einzelner Metalle in Aluminiumlegierungen können bequemere Spezialmethoden benutzt werden.

Größere Mengen Zinn werden durch Behandeln einer Probe mit Salpetersäure gemeinsam mit Kieselsäure abgeschieden, und das Zinn wird nach dem Verflüchtigen der Kieselsäure als Sn_2O bestimmt.

Kupfer bestimmt man am einfachsten, indem man etwa 0,5 g Metall in 4 ccm konz. Salpetersäure, 15 ccm Wasser und 5 ccm konz. Schwefelsäure löst, nach dem Auflösen mit noch etwa 4 ccm konz. Salpetersäure versetzt und mit einer Stromdichte von 0,02 Amp/qem und etwa 2 Volt Klemmenspannung elektrolysiert.

Für die Antimonbestimmung werden 2—5 g Legierung in Salzsäure und etwas Kaliumchlorat gelöst, das Chlor durch Kochen vertrieben, zu der erkaltenen Lösung etwa 20 ccm frisch bereiteter 20%iger Jodkaliumlösung hinzugegeben und unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes und Zugabe von Stärke das Antimon mittels einer auf reines Antimon eingestellten Zinchlorürlösung titriert. Kupfer und Eisen werden von dem gefundenen Wert in Abzug gebracht.

Nickel kann in einer von Kieselsäure und den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreien, sowie Schwefelwasserstoffreinen tartrathaltigen und ammoniakalischen Lösung mittels alkoholischer Diacetylchloridlösung gefällt werden. Der Niederschlag wird bei 110° bis zur Konstanz getrocknet (Auswage $\times 0,203 = \text{Ni}$ in g).

Bisweilen wird dem Aluminium auch Chrom einlegiert. Dieses bestimmt man, da die Weinsäure auf Chrom ebenso wie auf Aluminium fällungsverhindernde Wirkung ausübt, in besonderer Einwage wie folgt:

2 g Metall werden mit der erforderlichen Menge Natronlauge versetzt und bis zur vollständigen Lösung unter Kühlung Natriumperoxyd in kleinen Portionen zugegeben. Hierauf wird die Lösung gut aufgekocht; nach dem Abkühlen mit so viel verd. Schwefelsäure versetzt, daß sie etwa 5% freier Säure enthält, mit einer bestimmten Menge Mohrschem Salz übersättigt und das überschüssige Salz mittels Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert (3,353 Teile Eisen entsprechen 1,042 Teilen Chrom).

III.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Rohaluminiums ist stets die Kenntnis des technischen Verwendungszweckes von großer Bedeutung.

Metalle, die mit dem Aluminium feste Lösungen bilden (Kupfer, Zinn, Zink, Magnesium einschließlich Silicium), beeinflussen in geringen Legierungsmengen die Qualität des Aluminiums nicht gerade nachteilig, erniedrigen aber seine elektrische Leitfähigkeit. Auch das Gefüge des Reinmetalles wird durch sie in den Legierungsgrenzen: $\text{Si} < 1\%$; $\text{Cu} < 2\%$; $\text{Sn} < 20\%$; $\text{Zn} < 50\%$; $\text{Mg} < 35$ bis $< 55\%$ nicht prinzipiell verändert, vgl. Figg. 2 und 3.

Blei, Wismut und Cadmium werden von Aluminium überhaupt nicht gelöst und wirken wie alle suspendierten Fremdstoffe sehr schädigend auf das Metall ein; auch mechanische

Einschlüsse, wie graphitisches und freies Silicium, Tonerde und Kohle, verschlechtern die Qualität unter Umständen ganz erheblich. Sie sind in der Regel schon in dem ungeätzten polierten Querschnitt sichtbar.

Dagegen bilden alle übrigen technischen Metalle mit dem Aluminium Metallide, die beim Erstarren der Schmelze frei ausgeschieden werden, und die im polierten und nötigenfalls geätzten Querschnitt leicht sichtbar sind. Figg. 4 und 5 veranschaulichen dies für Eisen und Antimon. Größere Mengen dieser Metalle üben auf die Qualität des Aluminiums unter Umständen sehr schädlichen Einfluß aus und machen es nur für Spezialzwecke, z. B. als Lagermetall verwendbar.

Unverhältnismäßig wichtiger als beim Gußaluminium ist die Gefügeuntersuchung bei kalt oder warm gerecktem Arbeitsgut. Eine geschlossene metallographische Spezialarbeitsmethode ist für Aluminium bisher nicht bekanntgeworden. Auf die hier geltenden metallographischen Regeln kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden; vgl. hierzu das grundlegende Werk von Martens-Heyn, sowie den Aufsatz: „Technologische Schlüsse aus der Krystallographie der Metalle“, von W. v. Möllendorff und J. Czochralski, Z. Ver. d. Ing 1913, 931 bis 935 und 1014 bis 1020.

[A. 159.]

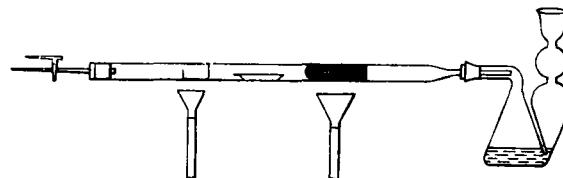
Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Von Dr. H. Apitzsch.

(Pharmazeutisches Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

(Eingeg. 20.8. 1918.)

Vor kurzem hat G. Rehbein¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder veröffentlicht, nach der er das Leder nach Denstedt im Verbrennungsrohr mit Sauerstoff und einer Platinquarz und Quarz enthaltenden Platinspirale als Kontakt verbrennt, die Verbrennungsprodukte in einer verd. Natriumsuperoxydösung absorbieren läßt und in dieser die Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt. Ob sich dieses Verfahren für den genannten Zweck empfiehlt, soll hier nicht erörtert werden, es scheint bisher keine besonders günstige Beurteilung ge-



funden zu haben²⁾. Als Absorptionsgefäß dient Rehbein eine Vorlage nach Fresenius, die mittels zweier Gummistopfen und eines rechtwinklig gebogenen, bis auf den Boden der Vorlage reichenden Glasrohres mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung steht. Für seinen speziellen Zweck, d. h. um Aschenbestandteile zurückzuhalten, bringt Rehbein einen Bausch Glaswolle vor den Stopfen in das Verbrennungsrohr und schützt den Stopfen selbst vor strahlender Hitze durch eine Asbestplatte. Zweifellos wird aber ein Teil, wenn nicht der größte, der bei der Verbrennung gebildeten Schwefelsäure sich schon im Rohre kondensieren bzw. durch den Stopfen (vor allem auch durch die Glaswolle) zurückgehalten werden. Wie Rehbein diese Schwefelsäure in die Vorlage übergeführt haben könnte, läßt sich aus seiner Abhandlung nicht ersehen, jedenfalls wird von ihm ein nachträgliches Ausspülen des Rohres nicht erwähnt, scheint auch von ihm mit Rücksicht auf vorhandene Aschenbestandteile unterlassen zu sein.

Schon seit einigen Jahren werden im hiesigen Institut Schwefelbestimmungen in organischen Verbindungen nach einer von mir vorgeschlagenen Methode ausgeführt, die sich im Prinzip mit der Rehbeinschen deckt, aber deren

¹⁾ Ledertechn. Rundschau 5, 97 (1913). — Collegium 1913, 300—308.

²⁾ Chem.-Ztg. 37, 906 (1913).

⁴⁾ Vgl. Ahrens, Anleitung z. chem.-technischen Analyse 1901.