

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 Analysesubstanz 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 annähernd neutralisiert, und in ganz schwachsaure 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/qcm 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 erkalteten 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 Zinnchlorürlösung 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 Schwefelwasserstofffreien tartrathaltigen und ammoniakalischen Lösung mittels alkoholischer Diacetyldioximlösung gefällt werden. Der Niederschlag wird bei 110° bis zur Konstanz getrocknet ($\text{Auswage} \times 0,203 = \text{Ni in g}$).

Bisweilen wird dem Aluminium auch Chrom einlegiert. Dieses bestimmt man, da die Weinsäure auf Chrom ebenso wie auf Aluminium fällungsverhindernde Wirkung ausübt, in besonderer Einwaage 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 Reinetalles wird durch sie in den Legierungsgrenzen: Si < 1%; Cu < 2%; Sn < 20%; Zn < 50%; 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 bekannt geworden. 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 Kristallographie der Metalle“, von W. v. Moellendorf und J. Czochralski, Z. Ver. d. Ing 1913, 931 bis 935 und 1014 bis 1020. [A. 159.]

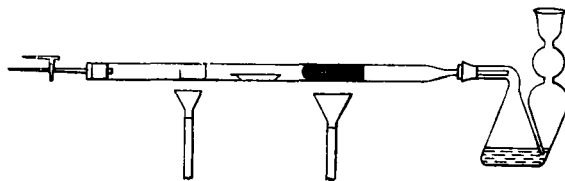
Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

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 Dennstedt im Verbrennungsrohr mit Sauerstoff und einer Platinquarz und Quarz enthaltenden Platinspirale als Kontakt verbrennt, die Verbrennungsprodukte in einer verd. Natriumsuperoxydlösung 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 Rehbein'schen 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.

Fehler vermeidet und sich so bewährt, daß sie hier die sonst übliche Schwefelbestimmung nach Carius ganz verdrängt hat. Im folgenden sei meine Methode kurz beschrieben.

Das die Substanz enthaltende Platinschiffchen — ein solches ist unbedingt einem Porzellanschiffchen vorzuziehen — befindet sich ungefähr in der Mitte eines Verbrennungsrohres von den üblichen Dimensionen. Das eine Ende des Rohres steht mittels Gummistopfen, Hahnrohr und Schlauch mit einem Sauerstoffbehälter in Verbindung, während das andere gerade ausgezogen und mit Hilfe eines gutpassenden Gummistopfens gasdicht mit einer ca. 5%ige Bromnatronlauge enthaltenden Vorlage verbunden ist, deren Form aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich ist. Diese Anordnung verhindert, daß die gebildete Schwefelsäure mit dem Stopfen in Berührung kommt, während Schwefeldioxyd absorbiert und oxydiert werden kann, ohne daß ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit bei gelegentlich ungleichmäßigem Gang der Verbrennung befürchtet zu werden braucht.

Als Sauerstoffüberträger befindet sich in einer Entfernung von ca. 8 cm hinter dem Schiffchen eine Spirale aus feinem Platindrahtnetz von 12 cm Seitenlänge, die am Ende nach dem Schiffchen zu mit einer kleinen Haube aus Platindrahtnetz versehen ist. Letztere trägt zur Verteilung der Verbrennungsprodukte wesentlich bei. Es ist darauf zu achten, daß die Spirale gut an der Wandung des Rohres anliegt. Zwischen dieser Spirale und dem Schiffchen kann noch nach dem Vorschlage Dennstedts eine sog. Platinlocke Platz finden. Sie ist aber nicht unbedingt notwendig. Ebenfalls in einer Entfernung von ca. 8 cm befindet sich noch ein zweiter Kontaktkörper vor dem Schiffchen. Er besteht aus zusammengerollter dünner Platinfolie von ca. 4 cm Seitenlänge und leistet sehr gute Dienste, falls, wie es sich manchmal nicht vermeiden läßt, etwas Substanz oder Zersetzungsprodukte nach rückwärts destillieren sollten. Hierdurch wird auch eine sog. doppelte Sauerstoffzufuhr nach Dennstedt entbehrlich, die wenig handlich ist und zugleich ein sehr weites Verbrennungsrohr bedingt.

Als Kontaktkörper wird gewiß auch die Rehbeinsche Spirale gute Dienste tun, ebenso wie die bekannten Dennstedtschen Platinsterne vor und hinter dem Schiffchen Verwendung finden können. Diese haben außerdem den Vorzug eines geringen Platingewichtes, dürfen aber nicht zu kurz sein.

Ist das Verbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so werden die beiden Platinkontakte, am zweckmäßigsten in einem Dennstedtschen Verbrennungsgestell durch Teclubrenner mit Spaltaufsatz auf dunkle Rotglut gebracht und dann die Verbrennung in flottem Tempo bei reichlicher Sauerstoffzufuhr ausgeführt. Nach Beendigung der Verbrennung muß das Rohr frei von allen öligen oder teerigen Rückständen sein, wird dagegen meist wasserhelle Tröpfchen der gebildeten Schwefelsäure aufweisen. Sollte im Laufe der Verbrennung die vorgelegte Bromlauge entfärbt worden sein, so kann sie nach Bedarf durch das Trichterrohr der Vorlage bequem nachgefüllt werden.

Das erkaltete und von der Vorlage gelöste Rohr wird samt Schiffchen und Spiralen sorgfältig mit heißem Wasser ausgespült, worauf die mit dem Inhalt der Vorlage in einem Becherglase vereinigten Waschwässer, nach Zusatz von Salzsäure und Verjagen des überschüssigen Broms durch Erhitzen in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Sind sehr flüchtige Verbindungen zu analysieren, so kann man natürlich das Vergasen der Substanz außerhalb des Verbrennungsrohres in einem passenden Glasröhrchen in der üblichen Weise vornehmen.

Diese Methode empfiehlt sich durch ihre einfache Ausführung vor der eigentlichen Dennstedtschen mit Bleisuperoxydschiffchen in all den Fällen, wo es sich um Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen handelt und nicht besonders Wert darauf gelegt wird, in ein und derselben Substanzmenge Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Auch bei Verwendung der Bleisuperoxydschiffchen läßt sich ein Ausspülen des Rohres und der Vorrichtung zur doppelten Sauerstoffzuführung nicht umgehen, und zudem bietet die Behandlung der Bleisuperoxydschiffchen keine angenehme Aufgabe. Vor der Methode nach

Carius hat sie den großen Vorteil der schnelleren Ausführung und geringeren Gasverbrauches und bietet bei einigermaßen vorsichtigem Verbrennen auch volle Gewähr allen Schwefel in Schwefelsäure überzuführen, ohne daß Material- und Zeitverlust, wie er infolge Platzens der Bombenröhren nur allzu häufig eintritt, zu befürchten wäre.

Zum Schluß seien einige im hiesigen Institut ausgeführte, mir von Herrn Prof. Busch freundlichst zu Verfügung gestellte Analysen als Beleg für die Brauchbarkeit des Verfahrens mitgeteilt:

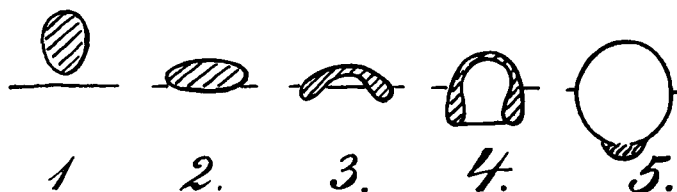
- I. $C_3H_7ON_3S_3$. — 0,1238 g Sbst. — 0,3495 g $BaSO_4$.
Ber. 38,82% S. — Gef. 38,80% S.
- II. $C_{15}H_{15}N_3S_3$. — 0,2010 g Sbst. — 0,4210 g $BaSO_4$.
Ber. 28,86% S. — Gef. 28,78% S.
- III. $C_4H_7N_3S_3$. — 0,1903 g Sbst. — 0,6773 g $BaSO_4$.
Ber. 49,26% S. — Gef. 48,90% S.
- IV. $C_{11}H_{15}O_2N_4S_3$. — 0,1862 g Sbst. — 0,3908 g $BaSO_4$.
Ber. 29,04% S. — Gef. 28,83% S.
- V. $C_2H_5N_2S_2$. — 0,1623 g Sbst. — 0,6186 g $BaSO_4$.
Ber. 52,46% S. — Gef. 52,36% S. [A. 161.]

Über die Bildung von Hohlkugeln beim Granulieren von Metallen.

Von Dr. ALBERT MOYE.

(Eingeg. 25./8. 1913.)

Die in dem Aufsätze von Dr. Albert Hempel in Nr. 67 (Angew. Chem. 26, I, 464 [1913]) geschilderte Beobachtung der Bildung hohler, wassergefüllter Metallkugeln beim Eingießen flüssiger Metalle in viel kaltes Wasser ist interessant genug, um zum Nachdenken über die Bildungsweise der Kugeln anzuregen. Es wird vielleicht niemals möglich sein, die Bildungsweise durch die Beobachtung aufzuklären, weil der Vorgang sich zu rasch vollzieht und



der Wasserdampf ihn verschleiert. Jedoch kann man sich wohl den Vorgang so denken, wie ihn die Bilder 1 bis 5 andeuten, und wie im folgenden näher beschrieben werden soll.

Bei dem Aufprallen auf die Oberfläche des Wassers plattet sich der flüssige Metalltropfen infolge des Widerstandes des Wassers zunächst zu einem ungefähr linsenähnlichen Körper ab (Bild 2). Der unter diesem glühenden Linsenkörper sofort gebildete Wasserdampf erreicht unter der Mitte des Körpers, wo die Hitzeabgabe am stärksten ist, die größte Spannung und wölbt durch deren Druck sofort die noch flüssige Metallmasse (Bild 3). Die sich wölbende Metallmasse aber erhält durch die Wärmeabgabe für die Wasserverdampfung eine dünne Erstarrungskruste, über welche nun der noch flüssige Hauptteil rings hinabfließt (Bild 4). Das hinabfließende Metall erzeugt auf der äußeren Oberfläche des Hohlkörpers durch die explosionsartige Wasserdampfbildung einen Druck von größerer Stärke als der den Hohlraum füllende Wasserdampf ausüben kann, denn der letztgenannte besitzt bereits die mit der Wärmezufuhr in dem nur durch Wasser abgeschlossenen Raume erreichbare Höchstspannung. Dadurch wird der Hohlkörper in seinem unteren beständig in der Richtung der senkrechten Achse sich verlängernden Teile rings zusammengebogen, bis ihn das letzte flüssige Metall in Gestalt eines Tropfens schließt (Bild 5). Durch diese Tropfenbildung aber wird ein wenig Wasser in den sich schließenden Hohlraum hineingerissen. Dort trennt es sich zunächst durch eine Dampfschicht von dem Metall (Leidenfrostsches Phänomen) und dehnt den Metalltropfen; gleich darauf wird nach gleichzeitiger Hitze- und Drucksteigerung, infolge des Erstarrens des Metalltropfens, durch das Verdampfen des eingeschlossenen Wassers die Explosion der Metallhohlkugel herbeigeführt.