

Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums.

Von GERHART JANDER und ERWIN WENDEHORST, Göttingen.

(Eingeg. 3./4. 1922.)

Das Aluminium sowohl als reines Metall als auch in Form von Legierungen, welche meistens verhältnismäßig viel Aluminium und nur geringe Mengen anderer Metalle enthalten, hat im Laufe der Jahre für die Industrie, die Technik und den Handel eine immer weiter steigende Bedeutung gewonnen. Der chemischen Analyse des Aluminiums hingegen ist kaum die entsprechende Aufmerksamkeit zugewandt worden. Es erschien uns daher keineswegs überflüssig, eine Nachprüfung und eingehende Bearbeitung der quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden des Aluminiums in Angriff zu nehmen, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der hauptsächlich interessierenden Fälle. Hierzu gehören, wie schon angedeutet, die Bestimmungen von großen Mengen Aluminium neben kleinen Mengen anderer Metalle als da sind: Kupfer, Magnesium, Zink, Silicium, Blei, Mangan, Eisen und Nickel.

Vorversuche¹⁾.

Bei der analytischen Untersuchung war beabsichtigt, in folgender Weise vorzugehen: Lösungen von reinem Aluminiumchlorid bzw. -nitrat²⁾ bekannten Aluminiumgehaltes sollten mit wechselnden Mengen einer Lösung versetzt werden, deren Gehalt an einem der soeben erwähnten anderen Metalle gleichfalls zuvor festgelegt war. In diesen Flüssigkeitsgemischen sollten dann die Bestandteile nach den Vorschriften, welche die analytische Literatur bietet, voneinander getrennt und bestimmt werden.

Aber schon im Anfang bei der Untersuchung des Systems viel Aluminium — wenig Magnesium zeigten sich nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Während nämlich die Bestimmung des Gehaltes der verwendeten Magnesiumchloridlösung leicht geschehen konnte — die Magnesiumwerte, welche nach der Sulfatmethode³⁾ und nach der Pyrophosphatmethode in der Ausführungsform von Schmitz⁴⁾ zahlreiche erhalten wurden, stimmten sehr gut untereinander überein —, ließ sich der Metallgehalt der verwendeten Aluminiumnitrat- bzw. -chloridlösung nicht einwandfrei ermitteln. Einmal wiesen die Aluminiumwerte, welche bei der Überführung des zuvor mittels Ammoniak gefällten Oxyhydrates in Oxyd durch Glühen erhalten wurden, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen stets beträchtliche Abweichungen voneinander auf, und ferner stimmten sie keineswegs mit den Aluminiumwerten überein, die sich durch einfaches Eindampfen der schwach salpetersauren Aluminiumnitratlösung und vorsichtiges aber starkes Verglühen des Rückstandes zu Oxyd ermitteln ließen. Die auf dem zuletzt genannten Wege gewonnenen Resultate hatten ausgezeichnete Übereinstimmung und Konstanz, lagen aber 0,2% bis reichlich 2,0% höher als die nach vorhergehender Fällung erzielten. Wir sahen uns daher veranlaßt, zunächst einmal von der Bearbeitung der Trennungsmethode Abstand zu nehmen und unsere Aufmerksamkeit allein der Fällung und Bestimmung des Aluminiums in reinen Aluminiumsalzlösungen zuzuwenden.

Hierbei stellte sich nun heraus, daß von den vorgeschlagenen Bestimmungsmöglichkeiten, die auf einer Fällung mittels Ammoniak, Ammoniumsulfid — namentlich diese beiden Verfahren wurden eingehender untersucht — Acetat, Natriumthiosulfat, Kaliumjodid-Kaliumjodat oder Phosphat beruhen, keine für das Aluminium Werte ergibt, welche einigermaßen strengen Ansprüchen auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit genügen. Bei allen Fällungsmethoden findet man, wie auch immer die Versuchsbedingungen während der Ausfällung selbst und der späteren Filtration des gallertartigen Niederschlages gewählt sein mögen, nicht zu vernachlässigende Mengen von Aluminium im Filtrat. Dieses Aluminium rührt sowohl von der überhaupt nicht ganz vollständigen Ausfällbarkeit her, als auch von dem Auswaschen des Niederschlages mit Waschflüssigkeit und ist nur höchst unvollkommen durch Einengung und Wiederholung der Fällungsoperationen aus dem Filtrat zu gewinnen. Die Verwendung von Membranfiltern und der dazu gehörenden Filtrierapparatur, welche neuerdings⁵⁾ mehrfach mit so großem Vorteil bei quantitativen, chemischen Arbeiten benutzt worden sind, beschleunigte zwar alle Operationen um ein Beträchtliches, änderte aber an den mitgeteilten Feststellungen nichts, ein Beweis dafür, daß das der Ausfällung entgangene Aluminiumoxydhydrat sich entweder in molekularer oder äußerst fein kolloider Verteilung in Lösung befindet. Die wenigen in der chemischen

Literatur bisher vorliegenden Andeutungen oder Hinweise⁶⁾ über unvollständige Ausfällbarkeit des Aluminiumoxydhydrates und Löslichkeit desselben scheinen nicht genügend Berücksichtigung gefunden zu haben, müssen aber nach unseren Befunden als durchaus zu Recht bestehend betrachtet werden.

Was nun die Bestimmung des Magnesiums bei der Trennung von Aluminium und Magnesium nach vorhergehender Abscheidung des Aluminiums mittels Ammoniak oder Ammonsulfid anbelangt, so ist darüber folgendes zu sagen: Das Magnesium läßt sich trotz der unvollständigen Fällung des Aluminiumoxydhydrates im Filtrat des Niederschlages nach der Methode von Schmitz genau bestimmen. Die kleinen Mengen Aluminium, die sich noch beim Magnesium im Filtrat befinden, fallen nicht zugleich mit dem Magnesiumammoniumphosphat aus, da das Aluminiumphosphat besonders in der stark ammoniakalischen Flüssigkeit viel zu löslich ist. Liegen größere Mengen von Magnesium bei der Analyse vor — ungefähr 0,4 g $Mg_2P_2O_7$ auf 0,4 g Al_2O_3 — so muß der Aluminiumniederschlag noch einmal aufgelöst und abermals gefällt werden, da er das erstmalig magnesiuhaltig ist; bei kleinen Mengen von Magnesium hingegen — etwa 0,02 g $Mg_2P_2O_7$ auf 0,4 g Al_2O_3 — befindet sich die Gesamtmenge desselben schon im Filtrat der ersten, vorsichtig mittels Ammoniak erhaltenen Aluminiumoxydhydratfällung. Die gegenteilige Feststellung von Wilke-Dörfurt⁷⁾, nach der sich kleine Mengen von Magnesium zum überwiegenden Teile auch bei dreimaliger Umfällung des Oxyhydratniederschlages noch bei der Aluminiumabscheidung befinden, konnte von uns nicht bestätigt werden. So wurden z. B. gefunden bei etwa 454 mg Al_2O_3 -Niederschlag:

1. ohne Umfällung der Oxyhydratabscheidung 396,8, 397,6, 399,7, 398,8 mg statt 401,2 mg $Mg_2P_2O_7$ (die Aluminiumfällung war magnesiuhaltig);

2. nach erfolgter einmaliger Umfällung des Oxyhydratniederschlages 400,7, 402,1, 401,3, 401,8 mg statt 401,2 mg $Mg_2P_2O_7$ (die Aluminiumfällung war nunmehr magnesiuhaltig);

3. ohne Umfällung des Oxyhydratniederschlages 15,9, 16,4, 15,7, 16,2 mg statt 16,1 mg $Mg_2P_2O_7$ (die Aluminiumfällung war magnesiuhaltig).

Aus allen vorhergehenden Darlegungen erhellt nun, daß es nach den bisher gebräuchlichen Methoden wohl möglich ist, neben Aluminium große sowohl wie kleine Mengen Magnesium zu bestimmen, und zwar nach zuvor erfolgter Abscheidung des Aluminiums⁸⁾. Nicht aber ist es möglich, Aluminium wirklich exakt nach vorhergehender Ausfällung zu bestimmen oder von anderen Metallen dadurch zu trennen⁹⁾.

Über ein Verfahren zur Trennung und direkten Bestimmung des Aluminiums in Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt.

Abgesehen von den mittels Ammoniak, Ammoniumsulfid, Natriumacetat, Natriumthiosulfat, Kaliumjodid-Kaliumjodat und Kaliphosphat erhaltenen Aluminiumfällungen¹⁰⁾ sind andere, schwerlösliche Aluminiumverbindungen nicht bekannt, von denen ausgehend man eine quantitative Trennungs- und Bestimmungsmethode ausarbeiten könnte. Wir haben daher versucht, auf einem anderen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen, und das ist auch, wenigstens für sogenanntes Reinaluminium und für Aluminiumlegierungen mit hohem Aluminiumgehalt, gelungen. Hierüber soll nunmehr berichtet werden.

Das Prinzip.

Das Prinzip ist folgendes: Das sogenannte Reinaluminium oder eine Legierung mit verhältnismäßig hohem Aluminiumgehalt wird in Form von feinen Dreh- oder Schabspänen in einem Schiffchen abgewogen, mit diesem in ein weiteres Glasrohr eingeführt und dann in einem absolut trockenen Strom von Chlorwasserstoffgas allmählich und sehr vorsichtig angewärmt. Um 200° C herum sublimiert das Aluminium als wasserfreies Aluminiumchlorid über und setzt sich an den hinter dem Schiffchen befindlichen, nicht erwärmten kälteren

⁶⁾ Classen, Angew. Methoden der analyt. Chem. I, 563 [1901]. Blum, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 19 [1888]. Tucan, N. Jb. f. Mineralogie Beil.-Bd. 34, 410—430 [1912]. v. Weimarn, Zeitschr. f. Kolloidchemie 4, 38 [1909]. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine 97 und 101 (Leipzig 1910).

⁷⁾ Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern I, 84 [1921].

⁸⁾ Man kann übrigens auch nach einem schon von Fresenius (Quantitative Chemische Analyse I, 562, Braunschweig 1910) gegebenen Vorschlage sich in dem Fall die Abscheidung des Aluminiums ganz ersparen, indem man es mit hinreichend Weinsäure in Lösung hält und nun das Magnesium direkt mit Kaliphosphat fällt. Vergleiche hierzu auch die zitierte Veröffentlichung von Wilke-Dörfurt.

⁹⁾ Zur Bekräftigung des Gesagten möge hier mitgeteilt sein, daß auch nach Ansicht der Dürener Metallwerke A.-G., Düren (Rheinland) „eine rasche und annähernd genaue quantitative Aluminiumbestimmung bisher überhaupt fehlt“.

¹⁰⁾ Bei den Abscheidungen des Aluminiums mittels Natriumacetat, Natriumthiosulfat und Kaliumjodid-Kaliumjodat liegen die Verhältnisse noch ungünstiger als bei den Ammoniakfällungen: Das Filtrat enthält stets reichlich Aluminium, der Niederschlag hingegen ist alkalihaltig und selbst durch sehr reichliches Auswaschen nicht ganz von Alkali zu befreien. Hierdurch geht aber auch wiederum Aluminium in Lösung. Die Aluminiumphosphatfällungen sind ebenfalls nicht quantitativ und haben außerdem offenbar inkonstante Zusammensetzung. Vgl. auch die zitierte Dissertation von E. Wendehorst.

¹⁾ Über die in dem Abschnitt „Vorversuche“ nur kurz zusammengefaßt dargestellten Versuche soll gelegentlich ausführlicher berichtet werden. Man vergleiche die Dissertation von E. Wendehorst: Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums. Göttingen 1921.

²⁾ Die verwendeten Salze waren mehrfach gereinigt und enthielten außer Aluminium und dem entsprechenden Säurerest keine qualitativ nachweisbaren Fremdbestandteile.

³⁾ F. P. Treadwell, Quantitative Analyse 56 [1913].

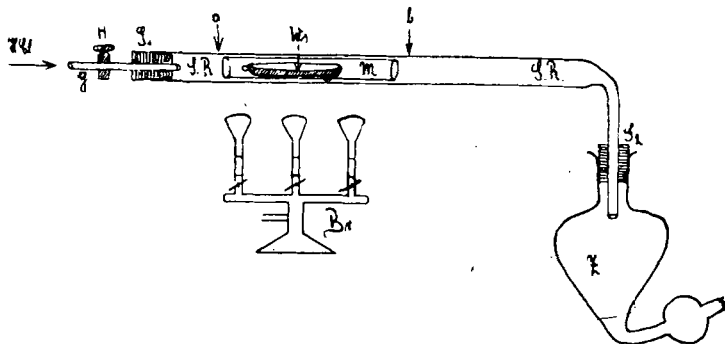
⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 278 u. 512 [1906].

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 58, 241 ff. [1919]; 60, 289 ff. [1921] und 61, 141 ff. [1922].

Wandungen des weiteren Glasrohres als dichter, weißer Beschlag ab. In dem Schiffchen bleiben zurück: Silicium, Kupfer, Eisen usw. Nach beendeter Reaktion wird das Aluminiumchlorid vorsichtig in Lösung gebracht, und die Lösung unter Zugabe von Salpetersäure zur Abscheidung der Kieselsäure und Überführung in Nitrat mehrfach eingedampft. Nunmehr nimmt man mit Salpetersäure auf, filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab und dampft das Filtrat nach Überführung in einen vorher gewogenen Tiegel ein. Der Rückstand wird mit langsam gesteigerter Temperatur erwärmt, schließlich durch starkes Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Aluminiumoxyd Al_2O_3 übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Die Apparatur.

Im Laufe der analytischen Untersuchung erwies sich die nachstehend skizzierte einfache Apparatur als am meisten zweckmäßig.



Das Chlorwasserstoffgas wurde in einem gewöhnlichen, großen Kipp entwickelt, passierte drei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Rohr mit absolut trockener Glaswolle. Von hier tritt es in die mit einem guten Schliffhahn H versehene Glasröhre g ein. Die Schmierung des Schliffhahnes H erfolgt am besten mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei allen Verbindungen soll nach Möglichkeit Glas an Glas sitzen, die übergeschobenen Schlauchenden müssen aus gutem, trockenem Gummi bestehen. Die Schliffhahnröhre g geht durch einen einmal durchbohrten, ebenfalls trockenen Gummistopfen G_1 , welcher fest und gutschließend in das eigentliche Sublimationsrohr SR eingesetzt werden kann. Das Sublimationsrohr SR ist am zweiten Ende verjüngt und rechtwinklig nach unten gebogen. Die Verjüngung führt durch die Durchbohrung eines zweiten Gummistopfens G_2 in ein sogenanntes Zehnkugelrohr Z. Die rechtwinklig umgebogene Verjüngung des Sublimationsrohres muß natürlich ebenfalls gasdicht durch den Gummistopfen hindurchgehen, die Durchdringung von G_2 jedoch soll so eingerichtet sein, daß das Zehnkugelrohr Z um die Längsachse der Verjüngung des Sublimationsrohres sich drehen läßt. Das Wägeschiffchen Ws soll nicht zu schmal und hoch, sondern eher breit und flach sein, damit die Metallspäne gut mit dem Chlorwasserstoffstrom in Berührung kommen; es befindet sich innerhalb eines kürzeren Manschettenrohres M, welches bequem in das Sublimationsrohr SR eingeschoben werden kann. Die zwischen a und b bezeichnete Stelle, innerhalb deren sich das Manschettenrohr M mit dem Wägeschiffchen Ws befindet, geht durch ein am besten aus Asbestpappe hergestelltes Heizkästchen — ein Luftheizbad —, das durch eine Längsbrennerreihe Br erwärmt werden kann. In das Luftheizbad hinein ragt ein gewöhnliches Thermometer. Das Heizkästchen ist vorteilhafterweise so eingerichtet, daß von Zeit zu Zeit der Fortschritt der Reaktion im Schiffchen beobachtet werden kann.

Experimentelle Grundlagen.

Bringt man nun Späne von sogenanntem Reinaluminium des Handels oder von einer Aluminiumkupferlegierung mit hohem Aluminiumgehalt in das Schiffchen, setzt die Apparatur in der aus der Figur ersichtlichen Weise zusammen und beginnt man nach Einschaltung des Chlorwasserstoffgasstromes allmählich mit dem Erwärmen, so beobachtet man zwischen 180 und 200° C das Auftreten dichter, weißer Nebel von Aluminiumchlorid, die das Einsetzen der Reaktion zwischen Chlorwasserstoffgas und dem Metall anzeigen. Die Dämpfe verdichten sich jedoch schon bald hinter der letzten erwärmten Stelle des Sublimationsrohres und setzen sich als weißes Sublimat an den Wandungen fest. Nur ein sehr geringer Teil verläßt mit dem unverbrauchten Chlorwasserstoffgas und dem bei der Reaktion gebildeten Wasserstoff das Sublimationsrohr und tritt in das Zehnkugelrohr ein. Hier werden die letzten Anteile des Aluminiumchlorids von der Wasserbeschickung der Kugelfolge leicht absorbiert. Untersucht man nach dem Erkalten den Rückstand im Porzellanschiffchen, so findet man darin Kupfer — wenn eine kupferhaltige Legierung vorlag —, Eisen und Silicium, aber kein Aluminium. Spült man den Beschlag des Sublimationsrohres nach vorsichtigem Lösen, denn er besteht aus wasserfreiem Aluminiumchlorid, in das Zehnkugelrohr hinein, so findet man in dieser Lösung nur etwas Kieselsäure neben viel Aluminium.

Die gewöhnlich recht geringen Mengen von Silicium im Schiffchen liegen meistens zum allergrößten Teile als Siliciumdioxid und nur selten zum kleineren Teile daneben auch als kristallisiertes Silicium vor. Das Siliciumdioxid war offenbar schon in dieser Form —

als sogenannte Zwischensubstanz¹¹⁾ — in der ursprünglichen Legierung vorhanden. Kristallisiertes Silicium kann nur dann vorliegen, wenn die Metalle, mit denen das Aluminium verunreinigt oder absichtlich legiert ist, entweder keine Silicide bilden, oder in so geringem Maße vorhanden sind, daß beim Erstarren der Schmelze ihre Gesamtmenge zur Bindung des Siliciums als Silicid nicht ausreichte. Mit Aluminium selbst bildet nämlich das Silicium im festen Zustande weder Mischkristalle noch Verbindungen, so daß es also beim Erstarren der Aluminiumschmelze als kristallisiertes Silicium sich abscheidet. Bei der Zersetzung der Legierung im Chlorwasserstoffstrom bleibt es dann zurück, da Silicium unterhalb Rotglut nur langsam von Chlorwasserstoffgas unter Bildung von hauptsächlich Silicochloroform angegriffen wird¹²⁾.

Das in der Vorlage befindliche Silicium entstammt den Siliciden der Metalle, die sich als Verunreinigungen oder absichtlich hinzugefügte Legierungsbestandteile beim Aluminium befinden: Eisen, Kupfer, Magnesium usw. Sie zersetzen sich beim Erwärmen im Chlorwasserstoffstrom unter Bildung von Siliciumwasserstoffen, Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid; alle diese Verbindungen geben bei der Berührung mit dem Wasser der Vorlage Kieselsäure. Unzersetzte Siliciumwasserstoffe verlassen nicht das Zehnkugelrohr, wovon wir uns mehrfach überzeugten.

Behandelt man nun in der beschriebenen Weise Späne von Aluminium-Magnesiumlegierungen (Magnalium), welche außer Aluminium, Eisen und Silicium wechselnde Mengen von Magnesium — etwa $\frac{1}{4}$ –5% — enthalten, so findet man nach beendeter Reaktion zwischen dem Chlorwasserstoffgas und der Legierung im Schiffchen Silicium, Eisen und Magnesium, in der Vorlage neben viel Aluminium und etwas Silicium leider auch Spuren von Magnesium.

Bei der Zersetzung von Aluminium-Kupfer-Magnesium-Manganlegierungen (Duraluminsorten) hinterbleibt im Schiffchen Kupfer, Eisen, Silicium, Magnesium und Mangan, in der Vorlage findet sich das Gesamtaluminium, Kieselsäure, daneben leider auch hier Spuren von Magnesium und Mangan, obwohl die Schmelzpunkte des Magnesiumchlorides und des Manganchlorides bei Atmosphärendruck etwa 500° C höher liegen als die Temperatur, bei welcher die Sublimation des Aluminiumchlorides vorgenommen wird.

Da es sich jedoch nur um Spuren der genannten Metallchloride handelt, läßt sich auf den geschilderten Versuchen trotzdem eine quantitative Trennungs- und direkte Bestimmungsmethode des Aluminiums aufbauen, wie aus den nachfolgenden Ausführungen hervorgeht.

Der Analysengang.

Von der zu analysierenden Aluminiumlegierung werden ungefähr 0,5 g Späne am besten mit Hilfe eines Dreikantstahlschabers abgeschabt und in das völlig trockene Porzellanschiffchen Ws hineingewogen. Sie werden auf der möglichst großen Bodenfläche des Schiffchens ausgebreitet. Nunmehr schiebt man das Wägeschiffchen in das Manschettenrohr M, dieses in das Sublimationsrohr SR und setzt die ganze Apparatur gasdicht zusammen, so wie es in der Skizze dargestellt ist. Unmittelbar danach stellt man den Chlorwasserstoffgasstrom, der, wie früher schon angedeutet, vor Eintritt in das Sublimationsrohr drei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure¹³⁾ und ein Röhrchen mit Glaswolle passiert hat, an, damit von der Wasserbeschickung der Zehnkugelrohrvorlage keine Feuchtigkeit in das Sublimationsrohr gelangen kann; denn absolute Trockenheit aller Apparateile vor dem Zehnkugelrohr ist Vorbedingung für das gute Gelingen der Analyse. Feuchtigkeit verzögert den Eintritt der Reaktion zwischen der Legierung und dem Chlorwasserstoffgas ganz erheblich. Außerdem bildet sich in diesem Falle im Innern des Manschettenrohres rings um das Porzellanschiffchen herum ein dünner, leichter Beschlag von Aluminiumoxyd, was durchaus vermieden werden muß.

Wenn die Luft völlig aus der Apparatur verdrängt ist, legt man das Luftheizbad aus Asbestpappe an die Stelle des Sublimationsrohres, an welcher sich das Manschettenrohr M mit dem Wägeschiffchen befindet. Jetzt wird langsam mit kleinen Flammen des Brenners angeheizt, bis das Thermometer im Innern des Heizkästchens neben dem Sublimationsrohr etwa 200° C anzeigt. Man beschleunigt nunmehr den Chlorwasserstoffgasstrom so, daß man das Perlen der Gasblasen in den Waschflaschen eben nicht mehr zählen kann. Nach kurzer Zeit erscheint ein dichter Nebel von Aluminiumchlorid hinter dem Heizkästchen im Sublimationsrohr. Da die Reaktion von selbst weiter verläuft, entfernt man den Brenner, wonach die Temperatur langsam um ungefähr 30° sinkt. Sobald sich nur noch ein minimaler, meist weißlich-graubraun erscheinender Rückstand im Schiffchen befindet, und keine Wasserstoffblasen mehr die Zehnkugelrohrvorlage durchperlen, erwärmt man wieder und hält die Temperatur etwa 10 bis 20 Minuten lang auf 200–230°. Währenddessen vertreibt man das Sublimat, welches hinter dem Heizkästchen die nicht erwärmten Wandungen des Sublimationsrohres überall dicht beschlagen hat, aus der oberen Rundung des Rohres durch Fächeln mit einem Brenner, so daß es nur noch in der unteren Zylinderrundung haftet. Hierdurch

¹¹⁾ Tammann, Metallographie, S. 90 [1921].

¹²⁾ Abegg-Auerbach, Bd. III, Abt. 2, S. 317 [1909].

¹³⁾ Bei der Trocknung des Chlorwasserstoffgases im Trockenturm, der mit Phosphorpentoxyd beschickt war — so ist es im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chem. von Stähler, Bd. IV, Abt. 1, S. 50 [1916] empfohlen — fanden wir stets Phosphorsäure in der Zehnkugelrohrvorlage.

wird das spätere Herauslösen des Sublimates vereinfacht. Der Chlorwasserstoffstrom darf bei dieser Operation nicht unterbrochen werden! Danach dreht man die Flammen ab und läßt im Chlorwasserstoffstrom erkalten. Kann man das Sublimationsrohr an der erwärmten Stelle mit der Hand anfassen, so zieht man den Gummistopfen G₁ heraus und dreht erst jetzt den Schliffhahn H und den Hahn des Salzsäurekippes ab. Man muß vermeiden, daß das Sperrwasser der Vorlage zurückschnellt und in das Sublimationsrohr hineintritt. Hierauf zieht man mit Hilfe eines Glasstabes, dessen Ende zu einem kleinen Häkchen umgebogen ist, das Manschetttenrohr M — dieses ist zu dem Zwecke mit einer kleinen Einbeulung, durch die ein Loch gestoßen wurde, versehen — mitsamt dem Schiffchen heraus und verschließt das Sublimationsrohr SR mit einem gut passenden Gummistopfen. Das Schiffchen läßt man in eine Porzellanschale gleiten, feuchtet mit etwas Wasser, damit nichts verstaubt, an und spült das Manschetttenrohr mit Wasser oder verdünnter Salzsäure aus und in dieselbe Porzellanschale hinein. Die Flüssigkeit in der Schale wird mit Salzsäure angesäuert und zum Einengen auf das Wasserbad gestellt. Nach einiger Zeit wird das Schiffchen herausgenommen und gut abgespritzt.

Der Inhalt des Sublimationsrohres und der Zehnkugellohrvorlage wird folgendermaßen weiter behandelt: Man lüftet den Gummistopfen des Sublimationsrohres, spritzt einige Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure hinein, verschließt sofort wieder und hebt nun das Rohr so an, daß die Salzsäure mit dem Sublimat in Berührung kommt. Ist die erste stürmische Reaktion vorüber, so nimmt man die miteinander immer noch verbundenen Teile (Sublimationsrohr und Vorlage) in die Hand und bewirkt durch leichtes Bewegen die Auflösung des gesamten Sublimates. Nach Bedarf müssen von neuem einige Kubikzentimeter Salzsäure in das Sublimationsrohr hineingegeben werden. Bei einiger Übung bereitet das Lösen des Sublimates gar keine Schwierigkeiten. Man dreht nunmehr das Sublimationsrohr um die Längsachse seiner Verjüngung um 180°, so daß die Kugelfolge der Vorlage und das Rohr gleichgerichtet sind, und spült den Inhalt des Sublimationsrohres in die Vorlage hinüber, indem man beide ungefähr aufrecht stellt. Jetzt nimmt man den Gummistopfen G₂ aus dem Hals der Zehnkugellohrvorlage und spritzt ihn und die hindurchragende Verjüngung nochmals ab in eine am besten dunkelglasierte Porzellanschale hinein. Die Flüssigkeit des Zehnkugellohres wird gleichfalls in dieselbe Porzellanschale quantitativ hinübergebracht. Die Lösung wird auf dem Wasserbade nach Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salpetersäure vorsichtig nahezu zur Trockne gebracht, und der Rückstand noch mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, bis alles Chlor entfernt ist. Hierauf löst man in etwas warmer verdünnter Salpetersäure und filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab in eine kleinere Porzellanschale hinein. Das Filter mit der Kieselsäure hebt man auf. Nach Einengung wird das Filtrat in einen vorher gewogenen Platintiegel übergeführt und vollständig eingedampft. Den hinterbleibenden Rückstand führt man durch zunächst vorsichtiges Erwärmen und nachfolgendes Glühen in Oxyd über.

Lag sogenanntes Reinaluminium des Handels vor oder eine Aluminiumkupferlegierung, so ist hierdurch der Aluminiumwert exakt bestimmt.

Enthielt das zu untersuchende Metall außer viel Aluminium, wenig Kupfer, Eisen und Silicium noch Magnesium (Magnaliumsorten), so ist das auf dem beschriebenen Wege erhaltene „Rohoxyd“ verunreinigt durch kleine Mengen Magnesiumoxyd. Man schließt daher das „Rohoxyd“ durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat auf, hält in der Auflösung der erkalteten Schmelze das Aluminium mit reichlich

Weinsäure¹⁴⁾ in Lösung und fällt in bekannter Weise das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat. Der Niederschlag wird durch Goochtiiegel oder vorteilhafter durch ein Membranfilter¹⁵⁾ abfiltriert, in bekannter Weise weiter behandelt und als Pyrophosphat zur Wägung gebracht. Man zieht das so bestimmte Magnesium als Magnesiumoxyd von dem „Rohoxyd“ ab und erhält damit das Gewicht des Aluminiumoxydes.

Lagen zur Analyse Duraluminsorten vor, welche außer Aluminium, wenig Kupfer, Eisen, Silicium und Magnesium noch Mangan enthalten, so ist das sogenannte „Rohoxyd“ verunreinigt durch kleine Beimengungen von Magnesiumoxyd und Manganoxyd Mn₂O₃. Auch in diesem Falle wird es mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Aus der Auflösung der erkalteten Schmelze werden durch Schwefelammonium Aluminium und Mangan doppelt gefällt und im Niederschlag das Mangan kolorimetrisch bestimmt. Im Filtrat wird nach Zugabe von etwas Weinsäure das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Die Abscheidung des Mangans kann auch in der Auflösung der Kaliumbisulfatschmelze mittels Chlorat in salpetersaurer Lösung vorgenommen werden. Das Mangan wird als Mn₂O₃, das Magnesium als MgO von dem Gewicht des „Rohoxydes“ abgezogen. So erhält man das Gewicht des Aluminiumoxydes.

Die analytische Behandlung des Schiffchenrückstandes braucht kaum eingehender besprochen zu werden.

Die Beleganalysen.

Aus der großen Zahl von Analysen, welche nach der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methode der direkten Aluminiumbestimmung erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle einige zusammengestellt. Aus ihr ist alles ohne weiteres leicht zu ersehen.

Legierung I war eine Aluminiumkupferlegierung¹⁶⁾ mit 4,00% Cu, 0,37% Si, 0,40% Fe und 100-(Cu + Si + Fe) = 95,23% Al.

Legierung II war ein Magnalium mit 0,48% Mg, 0,32% Fe, 0,25% Si und 100-(Mg + Fe + Si) = 98,95% Al.

Legierung III war ebenfalls ein Magnalium mit 1,91% Mg, 0,30% Fe, 0,41% Si und 100-(Mg + Fe + Si) = 97,38% Al.

Legierung IV war desgleichen ein Magnalium mit 4,10% Mg, 0,48% Fe, 0,52% Si und 100-(Mg + Fe + Si) = 94,90% Al.

Legierung V endlich war ein Duralumin mit 4,05% Cu, 0,51% Mg, 0,27% Fe, 1,11% Mn, 0,15% Si und 100-(Cu + Mg + Fe + Mn + Si) = 93,91% Al.

Seit ihrer Ausarbeitung ist die beschriebene Methode der direkten Aluminiumbestimmung wiederholt von Praktikanten des allgemeinen chemischen Institutes der Universität zu Göttingen nachgeprüft worden, die Resultate fielen stets recht zufriedenstellend aus; die mit einem Stern bezeichneten Analysen der Tabelle gehören hierher.

Schlußworte.

Wenn auch die beschriebene Methode noch einige Schönheitsfehler besitzt, so ist durch sie doch ein Weg gegeben, in den heutigen

¹⁴⁾ Auf 1 Teil des Oxydes 3—5 Teile Weinsäure. Vgl. Fußnote (Seite 8).

¹⁵⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 58, 241 ff. [1919]; 61, 141 ff. [1922].

¹⁶⁾ Diese Legierungen wurden uns freundlicherweise von den Dürener Metallwerken zur Verfügung gestellt, von welchen auch die indirekten Aluminiumbestimmungen durchgeführt wurden.

Nummer der Analyse	Bezeich- nung der Legierung	Angewen- dete Menge Substanz Milli- gramm	Im Sublimat wurden gefunden							Gefundener Gesamt- gehalt an Magnesium		Gefundener Gesamt- gehalt an Mangan	
			Gesamt- roboxyd: Al ₂ O ₃ +MgO +Mn ₂ O ₄	MgO (Mg) Milli- gramm	Prozente an Mg	Mn ₃ O ₄ (Mn) Milli- gramm	Prozente an Mn	Danach reines Al ₂ O ₃ in Milli- gramm	Prozente an Al	in Milli- gramm Mg	in Prozenten	in Milli- gramm Mn	in Prozenten
1	I	212,5	381,3					381,3	95,17				
2*	"	582,0	1046,0					1046,0	95,32				
3	II	337,5	629,6	0,8 (0,5)	0,14			628,8	98,86	1,6	0,47		
4	"	402,0	750,7	1,1 (0,7)	0,17			749,6	98,92	1,9	0,47		
5	"	344,3	643,8	1,3 (0,8)	0,23			642,5	98,95	1,7	0,49		
6	"	331,7	621,2	1,2 (0,7)	0,22			620,0	99,15	1,6	0,48		
7	"	422,1	787,0	1,3 (0,8)	0,19			785,7	98,74	2,0	0,47		
8	III	393,5	724,6	1,6 (1,0)	0,25			723,0	97,43	7,5	1,90		
9	"	443,1	812,6	1,3 (0,8)	0,18			811,3	97,12	8,5	1,92		
10	"	300,1	552,2	1,1 (0,7)	0,22			551,1	97,43	5,7	1,90		
11	"	386,6	710,1	0,6 (0,4)	0,09			709,5	97,31	7,3	1,89		
12*	"	491,6	904,2	1,8				902,4	97,35		2,06		
13	IV	494,4	885,6	2,7 (1,6)	0,33			882,9	94,71	20,3	4,11		
14	"	438,1	788,0	3,8 (2,3)	0,52			784,2	94,93	18,0	4,11		
15	"	330,0	594,5	3,2 (1,9)	0,58			591,3	95,04	13,5	4,10		
16	"	426,6	765,9	2,7 (1,6)	0,38			763,2	94,86	17,5	4,10		
17	V	353,0	626,7	1,2 (0,7)	0,21	0,4 (0,3)	0,08	625,1	93,93	1,8	0,51	3,9	1,10
18	"	303,9	539,2	0,6 (0,4)	0,12	0,9 (0,6)	0,21	537,7	93,87	1,5	0,49	3,4	1,12
19	"	401,6	713,6	1,3 (0,8)	0,20	1,2 (0,9)	0,22	711,1	93,96	2,0	0,50	4,5	1,12
20	"	321,4	569,8	0,4 (0,2)	0,08	0,5 (0,4)	0,11	568,9	93,90	1,6	0,50	3,6	1,12
21	"	337,0	598,0	1,2 (0,7)	0,22	0,8 (0,6)	0,18	596,0	93,80	1,7	0,51	3,7	1,10
22	"	463,6	823,2	1,4 (0,8)	0,18	1,2 (0,9)	0,18	820,6	93,87	2,4	0,52	5,1	1,10
23	"	347,0	615,5	0,6 (0,4)	0,10	0,4 (0,3)	0,08	614,5	93,97	1,8	0,52	3,9	1,12

Tages so wichtigen Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt das Aluminium direkt zu bestimmen.

Die Untersuchungen hierüber werden fortgesetzt und sollen auch auf andere Zusätze der Aluminiumlegierungen z. B. Zink und Nickel ausgedehnt werden. Ferner besteht Hoffnung, das übergebende Aluminiumchlorid durch wiederholte Sublimation frei von Magnesium und Mangan zu erhalten. [A. 87.]

Neue Bücher.

Die Praxis des organischen Chemikers. Von Dr. phil. Ludwig Gattermann, Geh. Hofrat, o. Prof. der Chemie und Direktor der naturwissenschaftlich-mathematischen Abt. des chem. Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. 16. Auflage. Berlin u. Leipzig 1921, Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co. Preis geb. M 60

Die 16. Auflage des „Gattermann“ bildet gewissermaßen das Testament des leider inzwischen dahingegangenen hervorragenden Lehrers der Chemie. Seit 25 Jahren haben zahlreiche Generationen von organisch-präparativ arbeitenden Studierenden eingehende Belehrung aus dem „Gattermann“ geschöpft, und auch die erfahrenen Fachgenossen haben vielerlei wertvolle Anregung und Förderung bekommen. Ebenso wie durch seine experimentellen Arbeiten hat sich Gattermann durch die „Praxis des organischen Chemikers“ ein dauerndes Andenken in unserer Wissenschaft gesichert. Die inzwischen notwendig gewordene 17. Auflage ist ein unveränderter Abdruck der 15. und 16. Auflage. *Rassow.* [BB. 264.]

Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreiches. Unter Mitwirkung zahlreicher Autoren von Prof. Dr. Julius von Wiesner f. 3., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. Nach dem Tode J. von Wiesners u. T. F. Hanauseks fortgesetzt von J. Moeller. 3. Bd. mit 332 Textfiguren. Leipzig, Wilh. Engelmann. 1921. VII u. 1019 S. Preis geh. M 108 in Leinen geb. M 124 einschl. Verl.-Teuerungszuschl.

Mit dem vorliegenden Bande hat die 3. Auflage des allseitig rühmlichst anerkannten Werkes ihren von den weiten Kreisen seiner Interessenten sehnlichst erwarteten Abschluß gefunden. Dieser Band enthält folgende gerade für den Chemiker besonders wichtige Abschnitte 17 bis 23: Fasern (1–405); Unterirdische Pflanzenteile (406–489); Blätter und Kräuter (490–596); Blüten und Blütenteile (597–661); Samen (662–790); Früchte (791–911); Hefe (912–948). Ein eigenartiges Verhängnis waltete über dem Werk. Nicht genug mit den starken Hemmungen, die ihm gleich anderen literarischen Unternehmungen Kriegs- und Nachkriegszeit bereiteten, hatte schon bei den Vorarbeiten zum zweiten Bande Wiesners Tod die Fortführung des Werkes gefährdet, und nachdem sich zur Vollendung dieses Bandes in Hanausek und Moeller berufene Fachleute gefunden hatten, stand nach Hanauseks plötzlichem Hinscheiden Moeller wieder allein vor der Aufgabe, das Werk des Altmeisters zum Abschluß zu bringen. Um so dankbarer müssen wir ihm sein, daß er es unter Mitwirkung angesehener Fachleute zustande gebracht und somit den Schlußstein zu einer Arbeit gelegt hat, die sich den zahlreichen klassischen Werken unserer deutschen Fachliteratur würdig an die Seite stellt. Die Grundlagen, zum Abschnitt „Fasern“ stammen noch von Wiesner selbst; der Stoff ist ebenso wie die von Hanausek verfaßten Abschnitte 19, 21 und 22 von Prof. Weese ergänzt worden. Moeller selbst hat Abschnitt 18 („Unterirdische Pflanzenteile“) geschrieben. Abschnitt 20 („Blüten- und Blütenteile“) hat Prof. Linsbauer in Graz zum Verfasser und der Abschnitt „Hefe“ ist von Dr. Franz Lafar. Besonders wichtige Einzelkapitel sind dann noch von Sonderfachleuten verfaßt worden, so die „Chemische Charakteristik der Faserstoffe“ von Dr. S. Zeisel, Prof. an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, „Zuckerrübe“ von Prof. Krasser in Prag und „Zuckerrohr“ von Prof. von Iterson jr. in Delft. Die zahlreichen guten Abbildungen seien zum Schluß noch erwähnt, wie auch sonst die gute Ausstattung, die der Verlag dem Buche angedeihen ließ, wenn auch das für diesen Band verwendete Papier nicht völlig mehr dem der vorhergehenden Bände gleichkommt. Im übrigen sei auf die Besprechung dieser beiden Bände (Angew. Chem. 32, II, 200 (1919)) verwiesen. *Scharf.* [BB. 165.]

Die Farbenfibel. Von W. Ostwald. 7., unveränderte Auflage mit 10 Zeichnungen und 252 Farben. Leipzig 1922. Verlag Unesma G. m. b. H. geb. M 50 und 20% Sortimentszuschlag

Schon aus dem Umstande, daß die im August 1921 erschienene 6. Auflage bereits vergriffen ist und eine neue Auflage erfolgen mußte, ist zu ersehen, wie die Ostwaldsche Farbenlehre, die in ihren Grundbegriffen in klarer leichtverständlicher Weise in der Farbenfibel dargestellt wird, immer mehr das Interesse weiter Kreise erregt hat und erregt. An Hand dieses Buches ist es jedem, der für Farbenfragen Interesse hat, möglich, sich über die neue Lehre Ostwalds zu unterrichten, und die vorzügliche Ausstattung des Buches, für die dem Verlag Unesma besondere Anerkennung gebührt, mit dem außerordentlich reichhaltigen Anschauungsmaterial trägt das ihrige dazu bei, der Ostwaldschen Farbenlehre immer wieder neue Freunde und Anhänger zu gewinnen. *R. Fischer.* [BB. 63.]

Personal- und Hochschulsachrichten.

Am 7. Mai beging der Nestor der Universität Leipzig, Geh. Rat Dr. C. Neumann, em. Prof. der Mathematik, seinen 90. Geburtstag. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. R. Willstätter, München, wurde die Würde eines Dr.-Ing. e. h. von der Technischen Hochschule zu Darmstadt verliehen.

Es wurden berufen: Dr. K. Freudenberg, etatsm. a. o. Prof. an der Universität Freiburg i. Br. als o. Prof. auf den durch den Weggang P. Pfeiffers erledigten Lehrstuhl der Chemie an der techn. Hochschule zu Karlsruhe; Prof. Dr. L. Michaelis als o. Prof. für physiologische Chemie auf die Dauer eines Jahres an die Universität Nagoya (Japan); er hat gleichzeitig den Auftrag, an anderen japanischen Universitäten Vorträge zu halten.

Dr. R. König, a. o. Prof. der Mathematik an der Universität Tübingen, wurde zum o. Prof. der Mathematik an der Universität Münster als Nachfolger von Prof. Lichtenstein ernannt.

Gestorben ist: C. R. Besserer, Berlin-Lichterfelde, Begründer und langjähriger Generaldirektor der Kali-Werke Neu-Staßfurt, im Alter von 75 Jahren.

Verein deutscher Chemiker.

Hauptversammlung zu Hamburg, 7.–10. Juni 1922.

(Vgl. Tagesordnung S. 225.)

1. Die Abfahrt zur Besichtigung der Anlagen der Vakuum-Öl-Aktiengesellschaft in Schulan findet nicht um 9³/₄ Uhr, sondern erst um 10¹/₄ Uhr ab St.-Pauli-Landungsbrücken statt.
2. Anfragen, sowohl an die Kongreß- und Verkehrsstelle Hamburg, sowie an die Geschäftsstelle des Ortsausschusses ist ein Freiumschlag beizulegen. Bei telegraphischen Anfragen ist die Rückantwort zu bezahlen.
3. Die Absendung der Teilnehmerkarten erfolgt erst nach eingegangener Zahlung.

Geschäftsstelle des Ortsausschusses.

Fachgruppe für organische Chemie.

Nachfolgende Vorträge sind bis zum 26. 4. 1922 bei den Unterzeichneten angemeldet worden:

Roland Scholl, Dresden: „*Innerkomplexe Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.*“

Hans Meerwein, Bonn: „*Über Gleichgewichtsisomerie zwischen Bromylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.*“

Richard Anschütz, Bonn: „*Über O-Acylsalicylsäureamide und ihre Umwandlung in N-Acylsalicylsäureamide oder Acylsalicylimide.*“

Otto Diels, Kiel: „*Über das Verhalten der Oxime α , β -ungesättigter 1,2-Diketone gegen salpetrige Säure.*“

Hartwig Franzen, Karlsruhe: „*Über Crassulaceenäpfelsäure.*“

Franz Feist, Kiel: „*Dibrommethylal.*“

Edmund Speyer, Frankfurt: „*Studien in der Oxykodeinreihe.*“

Helmuth Scheibler, Berlin-Lichterfelde: „*Über die Verwendung tertiärer Äthynylcarbinole zu Synthesen.*“

Derselbe: „*Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese.*“

Zur Erleichterung und Beschleunigung der Veröffentlichung der Vorträge werden die Herren Kollegen dringend gebeten, kurze Eigenberichte schon vorher an die Geschäftsstelle in Leipzig, spätestens aber unmittelbar nach der Sitzung dem unterzeichneten Schriftführer einzureichen.

Der 1. Vorsitzende: Anschütz. Der 1. Schriftführer: Skita.

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Tagesordnung:

Erste Sitzung Donnerstag, den 8. Juni 1922, nachmittags 4 Uhr:

1. Geschäftlicher Teil.
2. Vortragsteil:
 - a) Oberingenieur Georg Duffing, Hamburg: „*Über Reibungsversuche und Messung derselben unter Bezugnahme auf die Verwendung von Schmierölen.*“
 - b) Regierungsrat Vieweg, Charlottenburg: „*Optische Meßgeräte zur Bestimmung der Dicke der Ölschicht in Lagern unter Berücksichtigung der Anwendung auf Schmieröle.*“
 - c) Dr. Vogel, Hamburg: „*Die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Ölen für ihre Beurteilung.*“

Zweite Sitzung Freitag, den 9. Juni 1922, vormittags 8¹/₂ Uhr:

- a) Dr. Rudolf Koetschau, Hamburg: „*Über Erdölazonide.*“
- b) Direktor Steinert, Hamburg: „*Neue Verfahren zur Torfverwertung und Torfveredlung.*“
- c) Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer: Mülheim-Ruhr: „*Über die neuere Entwicklung der Urteergewinnung und die weitere Verarbeitung der Urteere.*“