

Was der Verfasser unter einem Hineinpressen von Arsenmitteln in den Markt versteht, ist schwer verständlich. Wer den Markt für Pflanzenschutzmittel kennt, weiß, daß der Verbrauch von dem Bedarf, d. h. von dem jeweiligen Auftreten der betreffenden Schädlinge abhängt. So ist es ohne weiteres erklärlich, daß bei dem plötzlichen Auftreten des Baumwollkäfers im Jahre 1920 nicht genügend Mittel vorhanden waren und die vorhandenen mit kolossalen Preisen beschafft werden mußten. Die Pflanzenschutzmittelindustrie muß also in der Lage sein und hat sich darauf eingestellt, plötzlich auftretenden Nachfragen entsprechen zu können. Die volle Leistungsfähigkeit der Fabrikationsanlage muß daher größer sein als die Produktion bei dem normalen Auftreten der Schädlinge. Die Flugzeugbekämpfung in Deutschland ist lediglich aus der

zwingenden Notwendigkeit entstanden, von den Behörden ins Werk gesetzt und unter ihrer Aufsicht ausgeführt worden, die Wälder vor der Vernichtung zu retten, und nicht, wie der Verfasser meint, um künstlich einen Markt für Arsenmittel zu schaffen. Die ersten Waldbestäubungen konnten erst nach kostspieligen und zum Teil sehr mühsamen Vorversuchen ins Werk gesetzt werden; sie haben die Durchführbarkeit und die Gefährlosigkeit der verwandten Mittel bei Einhalten der erlassenen Vorschriften bewiesen. Selbstverständlich trifft dies nicht ohne weiteres bei Schweinfurtergrün zu, das erheblich giftiger ist, auf dem grünen Untergrund (Laub und Wiesen) gar nicht oder nur schwer zu erkennen ist und daher entgegen der Ansicht des Verfassers viel leichter die Gefahren der Vergiftung bietet. [A. 28.]

Erwiderung auf die vorstehenden Ausführungen.

Von Dr. GADEMANN, Schweinfurt.

Zu den Bemerkungen von Dr. K. Friedrici, Hamburg, will ich bemerken, daß es nicht meine Absicht ist, all die angeschnittenen Fragen eingehend weiterzubehandeln, wenn sich auch sehr viel dazu sagen ließe. Nur kurz folgendes:

Ich kenne sehr genau die Vorzüge und Nachteile des Schweinfurtergrüns, aber auch ebensogut die der anderen von Friedrici genannten Verbindungen. Ich habe einige Nachteile der letzteren, die Farblosigkeit und dadurch bedingte Gefährlichkeit, die anscheinend von anderer Seite zu wenig beachtet wird, hervorgehoben und den Vorzug des Schweinfurtergrüns, der in seiner giftgrünen Farbe liegt, betont. Natriumarseniat ist, weil wasserlöslich und stark ätzend, als direktes Schädlingsgift nur in Ausnahmefällen verwendbar und nur als Kalk- oder sonstige Fällung mit Schweinfurtergrün in Parallele zu setzen, scheidet also hier aus, jedenfalls darf es Laien nicht in die Hand gegeben werden. Bleiarseniat ist eine wirtschaftliche Verschwendung, da Blei selbst unwirksam ist und nur vertuernd wirkt, andererseits aber bei der Herstellung und Packung ganz besonders gefährlich für die Arbeiter, an die doch auch gedacht werden sollte. In Amerika hat es den größten Konsum, wie Friedrici richtig bemerkt. Aber trotz aller Anerkennung der Leistungen Amerikas auf dem Gebiete der Entomologie wird auch an den dortigen Verhältnissen Kritik geübt werden müssen. Erstens wird in Amerika weniger Wert auf Schonung von Menschenleben gelegt, man hat auch im Autowesen keinen Führerschein, jeder fährt drauf los, dann handelt es sich dort zum größten Teil um andere Schädlinge, wie solche an den Baumwollpflanzen, auch den Kartoffelkäfer haben wir, Gott sei Dank, nicht. Weiter herrscht in Amerika, wo ja die Mode eine kolossale Rolle spielt, zurzeit eben die Bleiarseniatmode: das kann sich morgen ändern. Endlich wird zurzeit in Amerika mit Arsenikmitteln, speziell mit Bleiarseniat, geradezu Verschwendung getrieben, ein Beweis dafür die sich immer wiederholenden Klagen in englischen Zeitungen über Arsenikgehalt in Äpfeln aus den Ver. Staaten, welche zu gerichtlichen Verfahren und großen Schwierigkeiten im Import solcher Früchte geführt haben. Ich habe vor mir eine

solche Notiz aus der „Times“ vom 23. 1. 1926, betitelt: Arsenic in imported Apples, worin festgestellt wird, daß in einem Fall in 2 lbs. Äpfeln $\frac{1}{35}$ grain Arsenik per lb., in einem anderen Fall $\frac{1}{50}$ grain per lb. nachgewiesen wurde, welcher Gehalt von den Gesundheitsbeamten als absolut gefährlich bezeichnet wurde. Das Arsenik war als Bleiarseniat vorhanden. Die Strafen für die Verkäufer waren noch mild, aber für Wiederholung wurde Verschärfung angedroht, jedenfalls haben sich solche Fälle wiederholt und dem Import sehr geschadet. Wenn dieser Gehalt an Bleiarseniat nicht von einem Spritzen der Früchte bis zur Reife herrührt, ist er nur mit einem leichtsinnigen Umgehen mit dem weißen Pulver und mit Verwechslung desselben zu erklären. Ich habe mir damals erlaubt, auf diese Umstände und die Vorzüge des Schweinfurtergrüns, gegenüber der Gefahr bei Bleiarseniat, in einer englischen Zeitung hinzuweisen.

Einer solchen Gefahr gehen wir auch in Deutschland entgegen. Nur wenige Chemiker und fast keine Entomologen kennen die Stürme, die früher die Anwendung von Arsenikverbindungen als Farbe erregte, es dürfte sehr wichtig sein, allzu eifrigen Freunden von Bleiarseniat und Calciumarseniat gerade für Deutschland vor Augen zu führen, welchen Schaden sie anrichten können, denn in Deutschland wird der Mensch stets als wichtiger betrachtet werden als der technische Nutzeffekt. Deshalb ist auch der Schutz desselben durch die Färbung des Schweinfurtergrüns wichtiger als in anderen Ländern und wiegt geringe Vorzüge in anderer Richtung sicher auf.

Daß gegenüber Menschen Bleiarseniat weniger giftig sein soll als Schweinfurtergrün, ist unrichtig, da beide gefährlich genug sind. Die Erkennbarkeit einer Bestäubung auf grünem Untergrund ist bei den hollen leichten Schweinfurtergrünsorten ohne weiteres möglich. Über die Gefahr einer Vergiftung muß ich auf meine früheren Ausführungen hinweisen. Auf die Marktlage und Preisentwicklung brauche ich nicht einzugehen, der Preissturz von Arsenik und die Preise für Arsenikgifte sagen dem Kenner völlig genug.

Analytisch technische Untersuchungen

Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums und seiner Begleiter sowie der oxydischen Beimengungen in aluminiumreichen Legierungen.

Von GERHART JANDER und FRITZ BAUR.

Allgemeines chemisches Institut der Universität zu Göttingen, anorganische Abteilung.

(Eingeg. 28. Okt. 1926.)

I. Allgemeiner Teil.

Vor einiger Zeit wurden von einem von uns gemeinsam mit E. Wendehorst und B. Weber in dieser Zeitschrift¹⁾ Mitteilungen gemacht über ein Verfahren zur Bestimmung und Trennung des Aluminiums von seinen Begleitern, wie Kupfer, Eisen, Mangan, Magnesium usw., in aluminiumreichen Legierungen und im

Reinaluminium des Handels. Die Methode beruhte darauf, daß Dreh- oder Schabespäne der Legierung in einem möglichst weiten Schiffschen abgewogen und in ein etwa 1,8 cm weites Glasrohr gebracht wurden. Darin wurden sie in einem absolut trockenen, luftfreien, kräftigen Chlorwasserstoffstrom vorsichtig auf etwa 200° erhitzt, wobei das Aluminium als wasserfreies Aluminiumchlorid in den kühleren Teil des Rohres sublimierte. Im Schiffschen blieben Kupfer, Mangan, Eisen usw. teils als Metalle,

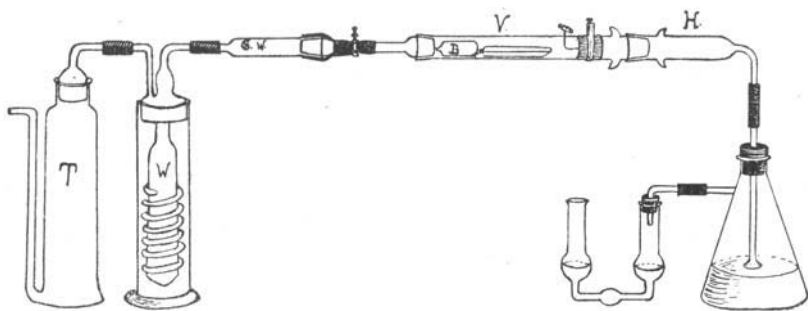
¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 244 [1922] und 36, 586 [1923].

teils als Chlorüre zurück. Das in der Legierung elementar oder als Silicid vorliegende Silicium ging als Wasserstoffchlorverbindung in eine mit Wasser gefüllte Vorlage, wurde dort zersetzt und konnte als Kieselsäure bestimmt werden. Das Aluminiumchlorid wurde aus dem Rohr, das eine Länge von etwa 75–80 cm hatte, herausgelöst, mit der Vorlageflüssigkeit vereinigt und nach Abscheidung des Siliciumdioxydhydrates durch einfaches Eindampfen des Filtrats und Verglühen des Rückstandes zu Aluminiumoxyd bestimmt. Die Fällung des Aluminiums als Oxydhydrat mittels Ammoniak ist also unnötig und würde sogar zu niedrige Werte liefern²⁾. Der Schiffchenrückstand wurde nach den üblichen analytischen Methoden bestimmt, jedoch wurden dabei die oxydischen Beimengungen zunächst nicht berücksichtigt.

Bei der Analyse von magnesiumhaltigen Legierungen nach diesem Verfahren bestanden aber insofern Schwierigkeiten, als Anteile des entstehenden Magnesiumchlorids offenbar in außerordentlich feiner Verteilung als Staub von dem Gasstrom mitgerissen wurden und sich erst mit dem Aluminiumchlorid zusammen absetzten. Dadurch wurde ein mehrfaches sorgfältiges Resublimieren des Aluminiumchlorids zur Trennung der beiden Chloride notwendig. Die ganze Operation dauerte infolgedessen etwa 3 Stunden.

Außerdem scheint es mit der Apparatur und nach dieser Arbeitsweise nicht möglich zu sein, die oxydischen Beimengungen, die fast in jeder Aluminiumlegierung vorhanden sind, einwandfrei zu bestimmen³⁾. Die gefundenen Werte für Aluminiumoxyd und Siliciumoxyd im Schiffchenrückstand waren nicht konstant, was nur auf die Anwesenheit von Sauerstoff im Chlorwasserstoffstrom zurückgeführt werden konnte.

Um nun diesen Fehler auszuschalten, wurde der in einem Kippischen Apparat aus chemisch reiner Schwefelsäure und Ammonchlorid erzeugte Chlorwasserstoff



mit einer geringen Menge (Verhältnis etwa 10:1) aus chemisch reinem Zink und reiner Salzsäure entwickeltem Wasserstoff gemischt und über glühenden Platinasbest geleitet. Der Platinasbest befand sich in einem etwa 0,5–0,6 cm weiten Quarzrohr.

Der Gasstrom wurde danach in einem mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten Trockenturm T (vgl. die obige Fig.) und einer mit Schwefelsäure gefüllten Schraubenwaschflasche W — System Greiner und Friedrichs — getrocknet, bevor er über trockner Glaswolle (G. W.) filtriert in die Apparatur eintrat. Nach unserer Erfahrung ist die Apparatur, nachdem der Gasstrom 20 Minuten hindurchgeleitet wurde, vollkommen

luftfrei. Die mit dem so gereinigten Gasstrom ausgeführten Bestimmungen von sogenanntem Reinaluminium des Handels ergaben übereinstimmende Werte für den Schiffchenrückstand, jedoch wurde darin kein Siliciumdioxyd gefunden. Diese Abweichung von den früheren Befunden kann nur auf den völlig von Sauerstoff gereinigten Gasstrom zurückgeführt werden. Das analysierte Reinaluminium enthält offenbar kein Siliciumdioxyd, was uns aus folgenden Versuchen hervorgehen scheint.

Das bisher analysierte Aluminium mit einem Gehalt von 0,44 % Gesamtsilicium wurde bei 850° C mit reiner pulverisierter Kieselsäure vermischt und öfters umgerührt, so daß wiederholt eine vollkommene Durchmischung erreicht wurde. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde später analysiert und ergab im Mittel einen Siliciumgehalt von 0,51 %, aber keinen Gehalt an Kieselsäure. Derselbe Versuch wurde bei 1000° durchgeführt. Die Analyse ergab einen Siliciumgehalt von 0,58 % Gesamtsilicium. Das Ergebnis dieser Versuche stimmt auch mit einer Angabe von H. Le Chatelier⁴⁾ überein, wonach Siliciumdioxyd von metallischem Aluminium bei 800° reduziert wird unter Bildung von Aluminiumoxyd und elementarem Silicium. Dagegen wurde zu den Aluminiumspänen vor der Analyse im Schiffchen zugesetzte Kieselsäure als solche wiedergefunden. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß das sogenannte Reinaluminium des Handels, welches über 800° umgeschmolzen wurde, Siliciumdioxyd enthält. Der Schiffchenrückstand von dem analysierten Reinaluminium bestand aus Aluminiumoxyd und Ferrochlorid. Die Analyse ergab für beide Stoffe konstante Werte.

Die vorstehend angegebenen Bestimmungen wurden in einer Apparatur ausgeführt, die außerdem auch für die Analyse von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen Verwendung finden kann. Die Apparatur besteht außer den schon angegebenen Teilen aus einem Sublimationsrohr V + H von etwa 32–35 cm Länge und einer lichten Weite von 1,8 cm. Das Sublimationsrohr ist in zwei Teile geteilt, die durch einen Schliff miteinander gasdicht verbunden sind. Teil V, der mit Schliff eine Länge von etwa 22 cm hat, enthält das Schiffchen mit der zu analysierenden Substanz und wird während der Reaktion vom Schiffchen bis zum Ende des Schliffs mit einem Reihenzylinder erhitzt. Das ganze Rohr V + H liegt in einer halbrunden, mit Asbest ausgekleideten Mulde, die in der Länge des erhitzten Rohrteils mit Asbest abgedeckt wird. Vor dem Schiffchen befindet sich ein Glasbolzen B, der nur wenige Millimeter Durchgang für den Gasstrom läßt. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle wird verhindert, daß sich Aluminiumchlorid vor dem Schiffchen niederschlägt. Etwa 2 cm vor dem verbindenden Schliff ist ein Glasinterfilter der Firma Schott u. Gen., Jena, eingeschmolzen. Das Filter ist grobkörnig und für starken Gasdurchgang berechnet. Das Sublimationsrohr wurde nach unseren Angaben aus Geräteglas von der Fa. Schott u. Gen., Jena, hergestellt.

Für die Analyse von magnesiumhaltigen Legierungen, wobei das Filter wohl den größten Teil des Magnesiumchlorids auffing, aber trotzdem den analytischen Erfordernissen noch nicht ganz genügte, wurde mit Hilfe eines eingeschmolzenen, in der Mitte des Rohres angebrachten Platindrahtes und eines um das Rohr gewickelten Streifens aus Aluminiumfolie die Möglichkeiten für ein konzentrisch wirkendes elektrisches Feld geschaffen. Es sollten nach dem Prinzip der Entstaubung mit dem elektrischen Feld die feinen Magnesiumchloridteilchen festgehalten werden. An die beiden Klemmen wurde die Spannung eines kleinen Induktorkreises angelegt. Wie die später folgenden Analysendaten zeigen, gelang es mit dieser Einrichtung, praktisch alles Magnesiumchlorid im Teil V des Sublimationsrohres zurückzuhalten. Weitere Vorteile der Appa-

²⁾ Jander u. Ruperti, Z. anorg. u. allgem. Ch. **153**, 253 [1926].

³⁾ Private Mitteilung von Dr. Dornauf, Chem. Labor. der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft Frankfurt a. M. vom 7. 11. 1924.

⁴⁾ H. Le Chatelier, Kieselsäure und Silicate, Leipzig 1920, S. 31.

ratur bestehen darin, daß die Reaktionsdauer auf 40–60 Minuten herabgesetzt wird, und daß sich das Aluminiumchlorid und der Rückstand in zwei leicht zu trennenden Teilen der Apparatur befinden. Die Reaktionsdauer kann durch Erhöhen der Temperatur, die bisher 190–210° betrug, auf etwa 250° noch um einiges verkürzt werden. Dabei ist jedoch die Beobachtung gemacht worden, daß das bei der Reaktion entstehende Ferrochlorid zum Teil versprüht und sich an den Wandungen des Rohres und am Filter niederschlägt, von dem es aber durch geringe Mengen von konzentrierter Schwefelsäure leicht abgelöst werden kann. Bei der Analyse von Reinaluminium wird der Rückstand im Schiffschen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, in einen Platintiegel gespült, eingedampft, abgeraucht und bei etwa 1000° geglüht. Die Trennung von Eisen und Aluminiumoxyd wurde so vorgenommen, daß die zusammenwogenen Oxyde von Aluminium und Eisen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, das Eisen in schwefelsaurer Lösung mit eisenfreiem Zink reduziert und dann mit $\frac{n}{20}$ Kaliumpermanganatlösung titriert wurde. Es wird sich vielleicht ermöglichen lassen, daß sich im Schiffschen, wenn bei erhöhter Temperatur gearbeitet wird, nur noch Aluminiumoxyd befindet, während alles vorhandene Eisen als Ferrochlorid versprüht ist und sich an den Wandungen und am Filter abgesetzt hat.

Der Rückstand und der Inhalt des Rohres V bei der Analyse von Magnesium-Aluminiumlegierungen kann zur Magnesiumbestimmung mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen werden. Die Lösung wird mit Weinsäure versetzt, das Magnesium mit Ammoniak und Ammoniumphosphat als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Das in Teil H befindliche Aluminiumchlorid wird vorsichtig herausgelöst, mit der Vorlageflüssigkeit vereinigt und mit Salzsäure versetzt zur Trockne eingedampft. Das abgeschiedene Siliciumdioxidhydrat wird abfiltriert, und im Filtrat wird durch einfaches Eindampfen und Verglühen bei etwa 1000° das Aluminium als Aluminiumoxyd bestimmt.

Die Analysenergebnisse.

Nachstehend sind als Belege für die gemachten Ausführungen einige Analysendaten tabellarisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Analyse von Reinaluminium zur Bestimmung der oxydischen Beimengungen.

Nummer der Analyse . .	1	2	3	4	5
Angewandte Menge in mg	837,6	946,6	966,0	908,2	1578,9
Rückstand (Al ₂ O ₃) in mg	0,9	1,15	0,90	1,45	1,45
Rückstand (Al ₂ O ₃) in Proz.	0,11	0,12	0,093	0,16	0,092
Fe ₂ O ₃ vom Filter und Wandung gelöst in mg . . .	2,87	3,5	2,6	2,9	4,5
Eisen in Proz.	0,24	0,26	0,19	0,23	0,20
Siliciumdioxid in der Vorlage in mg	8,35	8,8	10,3	8,4	--
Silicium in Proz.	0,47	0,44	0,50	0,43	--

Vorstehende Analysen wurden bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die große Einwage hatte den Zweck, einen noch gut wägbaren Rückstand zu erhalten. Dadurch wurde aber die Reaktionsdauer etwas verlängert.

Tabelle 2.

Analyse der bei 850° bzw. 1000° hergestellten Schmelzen von Aluminium und Kieselsäure.

Nummer der Analyse	850°				1000°		
	1	2	3	4	5	6	7
Angewandte Menge in mg	638,8	797,0	806,65	860,3	546,3	869,0	850,45
Siliciumdioxid i. der Vorlage in mg	7,15	8,4	9,15	9,3	6,75	10,6	10,7
Silicium in Proz.	0,53	0,49	0,53	0,51	0,58	0,57	0,59

Tabelle 3.

Analyse eines Magnaliums.

Es wurde nur das Magnesium in der Vorlage und im Schiffschen bzw. im Rohrteil V bestimmt.

Nummer der Analyse . .	1	2	3	4	5
Angewandte Menge in mg	412,0	541,4	544,15	794,8	519,5
Mg ₂ P ₂ O ₇ *) in der Vorlage in mg	6,2	<0,2	<0,2	1,6	<0,2
Magnesium in der Vorlage in Proz.	0,34	—	—	0,04	—
Mg ₂ P ₂ O ₇ im Rückstand in mg	71,9	102,45	102,0	148,2	98,1
Magnesium im Rückstand in Proz.	3,83	4,14	4,10	4,08	4,13
Gesamtmagnesium in Proz.	4,17	4,14	4,10	4,12	4,13

Analyse Nr. 1 wurde in der beschriebenen Apparatur, jedoch ohne elektrisches Wechselfeld, ausgeführt. Nr. 2 und 3 wurden mit derselben Apparatur und elektrischem Wechselfeld analysiert, in der Vorlage wurden stets weniger als 0,2 mg Mg₂P₂O₇ gefunden. Nr. 4 wurde in einer Apparatur ohne Filter, jedoch mit etwa 8 cm langem elektrischem Feld, an welches 440 Volt Gleichstrom angelegt waren, durchgeführt. Analyse Nr. 5 wurde wieder mit derselben Apparatur wie bei 2 und 3 ausgeführt.

Schlufßworte.

Durch das mitgeteilte Analysenverfahren ist eine leichte und verhältnismäßig rasche Abtrennung des in überwiegender Menge vorhandenen metallischen Aluminiums von den absichtlichen oder unabsichtlichen Beimengungen technischer Aluminiumlegierungen hohen Aluminiumgehaltes gegeben. Dadurch vereinfacht sich der qualitative Analysengang der Zusätze recht erheblich, denn es ist meist mißlich, quantitative Trennungen und Bestimmungen durchführen zu müssen, wenn einer der Bestandteile in so außerordentlich überwiegender Menge vorhanden ist. Das Magnesium ist durch die gegenüber früher abgeänderte Apparatur und Arbeitsweise schon nach der Zersetzung praktisch vollständig im Rückstand, ohne daß ein wiederholtes und inmerhin zeitraubendes Resublimieren des ersten Sublimates notwendig wäre.

Das metallisch vorliegende Aluminium läßt sich nach Abscheidung der Kieselsäure in der Vorlageflüssigkeit durch einfaches Eindampfen des Kieselsäurefiltrates oder eines Teiles desselben -- also ohne vorherige Fällung -- einwandfrei genau erhalten.

Die Analysenmethode erlaubt, die oxydischen Beimengungen (Al₂O₃ und SiO₂) analytisch im Rückstand zu bestimmen. Die Kenntnis des Prozentgehaltes an oxydischen Beimengungen ist im Hinblick auf die damit im Zusammenhang stehende Verarbeitbarkeit der Aluminiumlegierungen von Bedeutung.

Unsere weiteren Versuche erstrecken sich darauf, die Analysendauer noch weiter herabzusetzen. Wir denken in diesem Zusammenhang an die Verwendung mikroanalytischer Methoden in bezug auf den Rückstand unter Verwendung einer Mikrowage, welche sich auch für den Gebrauch in technischen Laboratorien eignet. Ferner sind wir bestrebt, auf den Analysengang der Vorlageflüssigkeit, welche ja das metallische Aluminium der Legierung enthält, physikalisch-chemische, maßanalytische Verfahren anzuwenden. [A. 307.]

*) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 329 [1925].