

Haarfilzhut durch eine längere Schwefelwasserstoffbehandlung, die sein Quecksilber in unflüchtiges, unschädliches Sulfid überführt, entgiften, wie die folgenden Versuche mit den vorher bei Versuchsreihe III verwendeten getragenen Hüten bewiesen:

Die Hüte wurden einige Tage unter einer Glasglocke einem mit Schwefelwasserstoff beladenen, feuchten Luftstrom ausgesetzt. Hut III 1 gab ursprünglich an 100 l Luft 13,2 γ Hg ab, nach der H_2S -Behandlung 0,2 γ Hg, nach 18stündiger Besonnung 0,1 γ Hg. Hut III 3 ursprünglich 7,6 γ Hg, nach der H_2S -Behandlung 0,2 γ Hg, 3 Monate im Dunkeln aufgehoben 0,1 γ Hg, 18 h besonnt 0,05 γ Hg. Hut III 2 ursprünglich 17,4 γ Hg, nach der H_2S -Behandlung 0,01 γ Hg, nach $\frac{3}{4}$ Jahren 0,03 γ Hg. Die Unschädlichmachung des Quecksilbers war also praktisch vollständig und dauernd, auch bei Be-

lebung der Hüte. Die mit Schwefelwasserstoff behandelten Hüte zeigten, ohne sonst an Aussehen und Farbe nennenswert eingebüßt zu haben, in hellem Licht ein eigenartiges Glitzern. Die Lupe ließ auf den Haaren dunkle Kristallchen erkennen, die leicht abzuwischen waren und aus HgS bestanden. Genau dieselben glitzernden Kristalle entstanden im Laufe einer Woche auf einer Filtrierpapier-Extraktionshülse, die innen Quecksilber enthielt und außen von der H_2S -haltigen, feuchten Luft bestrichen wurde.

Für eine allgemeine Anwendung kommt diese zeitraubende, mit dem ebenfalls sehr giftigen Schwefelwasserstoff arbeitende Entgiftung nicht in Betracht. Den viel stärker bedrohten Filz- und Hutarbeitern kann sie überhaupt nichts nützen.
[A. 119.]

Neuere Analysenmethoden zur Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium*)

Von Dr. K. STEINHÄUSER, Lautawerk

Eingeg. 11. September 1937

Mit dieser Besprechung soll nicht etwa nur der Zweck verfolgt werden, die heute in der Praxis üblichen Verfahren zu erläutern, sondern es soll dabei auch gezeigt werden, in welchen Fällen die Industrie die Unterstützung der Hochschulen brauchen könnte, da der Industriechemiker vielfach aus Zeitmangel nicht in der Lage ist, neuere Ergebnisse auf diesem Gebiet nach allen Richtungen hin durchzuarbeiten. Infolgedessen kann der Industriechemiker wohl diese oder jene neue Methode bringen, ohne daß es ihm möglich sein wird, in allen Fällen den Chemismus vollständig aufzuklären. Hand in Hand damit müßte eine kritische Sichtung und Gegenüberstellung der vorhandenen Methoden mit den neu hinzukommenden gehen. Diese Arbeit, welche zum Teil von den Chemikerfachausschüssen einzelner Industriezweige (Eisenhüttenleute, Metallhütten- und Bergleute) geleistet wird, ist eigentlich als ein Aufgabengebiet der analytischen Laboratorien der Hochschulen einschließlich der Kaiser-Wilhelm-Institute zu betrachten. Denn der Industriechemiker kann, wie schon gesagt, infolge seiner andersartigen Aufgabenstellung daran immer nur ein begrenztes Interesse haben.

Was die Genauigkeit und die Zeitdauer zur Ausführung von Analysen betrifft, so wird ebenfalls der Industriechemiker ganz andere Forderungen stellen müssen als der Hochschulchemiker, da es in der Praxis auf Methoden ankommt, welche bei gerade noch ausreichender Genauigkeit in möglichst kurzer Zeit zu Ende geführt werden müssen. Viele Methoden, welche vom wissenschaftlichen Standpunkt aus durchaus exakt sind, sind also aus den angeführten Gründen in der Praxis nicht verwendbar. Dies soll zunächst einmal an einem Beispiel erörtert werden.

Bei der Bestimmung von Mangan und Magnesium in Aluminiumlegierungen kommt es in der Praxis darauf an, daß die Analyse in 1–1½ h vorliegt, um die Zusammensetzung der Legierung, wenn es erforderlich sein sollte, vor dem Gießen noch entsprechend abändern zu können. Es lassen sich die üblichen Verfahren zwar für spezielle Fälle so vereinfachen, daß dieser Forderung genüge geleistet ist (z. B. Mg-Bestimmung in Hydronalium bei immer gleichbleibendem Mn-Gehalt). Aber in vielen anderen Fällen ist eine derartige Vereinfachung nicht möglich, vor allem dann nicht, wenn es sich nicht um Serienanalysen handelt. Außerdem soll auch der Fehler in den meisten Fällen 5% des Wertes nicht übersteigen. Eine Legierung mit einem Sollgehalt von 0,40% Mg (wie Aldrey, Aludur)

kann demnach Werte zwischen 0,39 und 0,41% Mg geben, eine solche von 0,8% Sollgehalt (wie Legal, Pantal) Werte zwischen 0,78 und 0,82. In diesem Fehler sollte jedoch nicht nur der Analysenfehler, sondern auch der Fehler in der Probenahme, welcher durch Seigerungen im Pröbchen und vielleicht durch nicht einwandfreies Anbohren bedingt ist, enthalten sein¹⁾. Infolgedessen dauert bei den letzt erwähnten Legierungen die chemische Bestimmung aber fast einen Tag; die Forderung der Praxis nach einer Schnellmethode ist also nicht erfüllt.

Bestimmt man diese Bestandteile spektrographisch, so liegt die Analyse schon nach etwa 1 h vor, aber der Fehler kann nach Literaturstellen $\pm 10\%$ betragen. In den angegebenen Beispielen würde ein Fehler von $\pm 10\%$ im ersten Fall Schwankungen von $\frac{8}{100}$, im zweiten sogar solche von $\frac{16}{100}\%$ ergeben. Derartig große Schwankungen sind für die Praxis nicht mehr tragbar. Glücklicherweise gelingt es durch sehr genaues spektrographisches Arbeiten, diese in der Literatur angegebene Fehlergrenze auf die Hälfte bis ein Drittel herunterzudrücken. Es kommt also bei den angeführten Legierungsanalysen die spektrographische Bestimmung erst dann, wenn man nur einen Fehler von $\pm 3\%$ erhält, an die Genauigkeit der chemischen Analyse heran. Da man mit anderen Worten in diesen Fällen schon an der Grenze der Leistungsfähigkeit der heutigen spektrographischen Methoden überhaupt steht, liegt der Wert dieser Methode lediglich in der größeren Zeitsparnis und darin, daß man sofort sehen kann, ob die Legierung noch andere, nicht gewünschte verunreinigende Bestandteile enthält oder nicht.

Dasselbe gilt für all die vielen Versuche, die alte chemische Analyse durch konduktometrische, potentiometrische, polarographische, colorimetrische usw. Methoden zu ersetzen. Auch in diesen Fällen hat das Herausbringen neuer Verfahren nur dann einen wirklichen Wert, wenn damit gleichzeitig eine kritische Gegenüberstellung mit den alten, schon bekannten Verfahren verbunden ist, aus welcher man entweder die Geschwindigkeitserhöhung bei gleichbleibender Genauigkeit oder andererseits die Erhöhung der Genauigkeit bei gleichbleibendem Zeitaufwand entnehmen kann.

Im folgenden soll nun versucht werden, in diesem Sinne verschiedene Bestimmungsverfahren von Legierungsbestandteilen im Aluminium kritisch einander gegenüberzustellen

¹⁾ Wenn man bei stark seigernden Legierungen diesen Fehler in der Probenahme vermeiden will, kann man sich durch Gießen von Granalien helfen, welche dann ganz zur Analyse verarbeitet werden.

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Analytische Chemie und Mikrochemie auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

und den Vorteil der neuen Verfahren gegenüber den alten klarzulegen.

1. Fe-Bestimmung.

Bei Einzelbestimmungen in Aluminium und Aluminiumlegierungen ist die am häufigsten ausgeführte Methode die Bestimmung des Eisens durch Lösen der Späne (2 g) in NaOH (1 : 3,25 cm³), Ansäuern mit Schwefelsäure (1 : 1,40 cm³) und Titrieren mit Kaliumpermanganat. Nimmt das Auflösen längere Zeit in Anspruch (u. U. infolge der Gegenwart bestimmter Legierungsbestandteile, wie Zink), so tritt eine Autoxydation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem ein. Die Geschwindigkeit dieser Oxydation im alkalischen Zustand hängt stark von der verwendeten Glassorte ab. Sie verläuft am raschesten in Duranglas, langsamer in Jenaer Glas und fast gar nicht in Quarzglas.

Diese Methode ist jedoch nicht anwendbar in Legierungen, welche z. B. Kupfer enthalten, und auch dann nicht, wenn man — was sehr häufig vorkommt — in einem Arbeitsgang mehrere Legierungsbestandteile bestimmen will. In dieser Falle wird das Fe als dreiwertiges Hydroxyd abgeschieden und muß nun nach dem an sich bewährten Verfahren nach Zimmermann-Reinhardt ermittelt werden. In der Praxis ist man jedoch wegen der langen Dauer der Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt schon seit langem dazu übergegangen, mit dem Cadmiumreduktor oder mit Aluminiumgrieß zu reduzieren und den dabei unter Umständen auftretenden Fehler (infolge des Eisengehaltes der Reduktionsmittel) wegen der größeren Zeiterparnis in Kauf zu nehmen. Die Reduktion mit Aluminiumgrieß wurde meines Wissens zuerst von der AIAG Neuhausen durchgeführt. Aluminiumgrieß mit seiner sehr großen wirksamen Oberfläche wird hergestellt durch Erhitzen des Metalles (99,8%ig) bis fast zum Schmelzen und Zerstoßen im Mörser. Der Zerfall geht an den Korngrenzen vor sich, an welchen meistens auch die Verunreinigungen (Fe usw.) sitzen. Wenn man nun den durch Absieben vom Staub befreiten Grieß abbeizt, und zwar zuerst mit Salpetersäure/Salzsäure und dann durch Kochen mit 2 n-Schwefelsäure, erhält man ein Produkt, welches fast keine Verunreinigungen mehr enthält. Von anderer Seite²⁾ wurde als gutes Reduktionsmittel Reinaluminiumdraht (99,99%ig) angegeben, welcher die Form von 8—10 cm langen Spiralen haben soll.

Nenerdings hat sich jedoch gezeigt, daß man durch Anwendung des alten, von Treadwell stanumenden Verfahrens der Titration mit Titantrichlorid zu sehr genauen Analysen kommt. Dabei wird der Fehler, welcher bei Verwendung eines Reduktionsmittels in die Analyse geraten kann, vermieden. Die Analysenlösung (etwa 75 cm³), welche das Eisen in dreiwertiger Form enthält, wird mit 2 cm³ 50%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt und mit Titantrichloridlösung bis zum Verschwinden der roten Eisenrhodanidfarbe titriert. Gegen Ende verläuft die Umsetzung langsam. Diese Methode ist jedoch im Gegensatz zu der nach Zimmermann-Reinhardt in verhältnismäßig kurzer Zeit ausführbar. Es ist nur erforderlich, daß mit Hilfe einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre (in der Aufbewahrungsflasche) die Oxydation der Titantrichloridlösung verhindert wird. Die Verwendung des Titantrichlorids hat noch den weiteren Vorteil, daß sie immer zu genauen Ergebnissen führt, auch wenn — wie eingangs erwähnt — die „NaOH-Methode“ versagt. Man kann also jede Permanganattitration durch direktes Nachtitrieren mit Titantrichlorid kontrollieren. Das einzige Element, welches bei der Titantrichloridmethode stört, ist Kupfer³⁾.

Bei Legierungen, welche einen Ti-Gehalt von 0,05 % und mehr enthalten, ist es sehr praktisch, die Umkehrung der erwähnten Methode zu verwenden. Dies bedeutet, daß man, wenn Ti als Legierungsbestandteil vorhanden ist, nicht mehr die colorimetrische Methode zu verwenden braucht, sondern zu einer für solche Zwecke genaueren Titrationsmethode übergehen kann⁴⁾.

²⁾ S. H. Wolf in der Aussprache zu diesem Vortrag, diese Ztschr. 50, 609/610 [1937].

³⁾ Die Methode ist ausführlich gebracht in der Zusammenstellung: „Chem.-Analyt. Methoden f. Aluminium u. seine Legierungen“ (Blatt Fe 2), welche von der Aluminium-Zentrale in Berlin herausgegeben wurden.

⁴⁾ S. Blatt Ti 2 der oben erwähnten Analysenmethoden.

2. Si-Bestimmung.

Für die Si-Bestimmung in höherprozentigen Si-Legierungen (Silumin) ist ebenfalls eine Schnellmethode für den Betrieb äußerst erwünscht. Es werden in der Praxis verschiedene Methoden verwendet, um hier zu gerade noch brauchbaren Ergebnissen zu kommen. Z. B. wird nach einem Verfahren das Metall in Salzsäure gelöst, das Gemisch von Si und SiO₂ abfiltriert, bei 180° getrocknet und das Ganze als Si gewogen. Dabei wird der Verlust, der einerseits durch Verflüchtigung von SiH_x auftritt, andererseits dadurch, daß eine gewisse Menge Kieselsäure im Filtrat verlorengeht, gerade durch die Menge Kieselsäure ausgeglichen, welche im Si enthalten ist und als Si gewogen wird. Um zu Werten zu kommen, welche mit denen übereinstimmen, welche man nach dem alkalischen Aufschluß nach Regelsberger (Standardmethode) erhält, sind die Arbeitsbedingungen (Dauer der Auflösung, Eindampfvolumen usw.) bis in alle Einzelheiten genau festzulegen und einzuhalten. Die Methode versagt jedoch, wenn das Si infolge Änderungen der Gießbedingungen in einem anderen Verteilungszustand vorliegt oder die Legierungen einer mechanischen oder einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Aber nicht nur durch die Änderung der Korngröße des Si im Aluminium, sondern auch durch Zulegieren bestimmter Bestandteile (z. B. Mg) wird die Methode wesentlich beeinflußt, da dann die Mengen, welche als Si-Wasserstoff entweichen können, stark schwanken. Es handelt sich also bei der angeführten Methode nur um eine Schnellmethode, welche für ganz bestimmte Fälle zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Aus diesem Grunde hat man versucht, auf dem Wege der Chlorierung zu einer Schnellmethode zu kommen. Dabei wird die Si-Legierung bei etwa 350° chloriert. Aluminiumchlorid und die Chloride anderer Legierungsbestandteile schlagen sich mehr oder weniger rasch nieder, während das flüchtige Siliciumtetrachlorid in Isopropylalkohol aufgefangen und als SiO₂ bestimmt wird. Auch in dieser Methode steckt noch eine Reihe von Fehlerquellen, so daß man nicht immer genau dasselbe Ergebnis erhält wie nach der Standardmethode (Aufschluß nach Regelsberger). Es ist z. B. nicht möglich, die erhaltene Kieselsäure durch Glühen chlorfrei zu halten. Dies gelingt erst, wenn man den Rückstand noch einmal mit Schwefelsäure abraucht.

Da auch diese Methode nicht in allen Fällen zu befriedigenden Ergebnissen führt, ist von anderer Seite⁵⁾ ein Verfahren entwickelt worden, nach welchem die Si-Bestimmung als Restbestimmung ausgeführt wird, d. h. es wird durch Bestimmung der gebundenen und der freien Säure der Aluminiumgehalt der Analysenlösung ermittelt und durch Rechnung dann der Si-Gehalt gefunden. Zur Erläuterung des Prinzips seien noch die Grundgleichungen für die Bestimmung gegeben:

Säurebestimmung als Differenz der Gesamtsäure und der freien Säure.

Titration A: $\text{AlCl}_3 + 3 \text{ Oxin} \rightarrow \text{Al}(\text{Oxin})_3 + 3\text{HCl}$ (die geb. Säure ist titrierbar, Ergebnis: Gesamtsäure).

Titration B: $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{NaCl}$ (Hydrolyse verhindert, Ergebnis: freie Säure).

Aber auch diese Methode ist nur für ganz spezielle Zwecke braubar, da auch die übrigen Legierungsbestandteile (Cu, Fe, Mn, Ti usw.) mit dem Aluminium zusammen mitbestimmt werden und ihr Säureverbrauch rechnerisch ermittelt und eingesetzt werden muß. Infolgedessen soll hier nicht näher auf Einzelheiten eingegangen werden⁶⁾, sondern nur betont werden, daß auf diesem Gebiet noch eine Schnellmethode fehlt, welche allen Fällen gerecht werden kann.

3. Mn-Bestimmung.

Die alten Methoden nach Hampe und nach Volhard-Wolff führen an sich bei Einhaltung der in der Literatur zur Genüge festgelegten Arbeitsbedingungen zu recht guten Ergebnissen. Trotzdem haben beide Methoden auch Nachteile; erstere deswegen, weil das in salpéttersaurer Lösung mit Kaliumchlorat abgeschiedene MnO₂ immer gewisse Mengen Mg enthält, und zweitens, weil in manchen Fällen die Mn-Abscheidung nicht

⁵⁾ Fulda, Aluminiumwerk Bitterfeld.

⁶⁾ S. Analysenblätter der Aluminium-Zentrale.

quantitativ ist. Es tritt z. B. ein Verlust⁷⁾ ein, wenn der Si-Gehalt etwa 5% beträgt, während bei Gehalten von 1% und andererseits von 12% Si die richtigen Werte erhalten werden. So wurden bei einem Pantal mit 5% Si nach der Chloratmethode (Hampe) gefunden:

| Wismutatmethode (alkal. Aufschluß) | Mangangehalt von Pantal. | | |
|---------------------------------------|--|--|------|
| | Chloratmethode („saurer“ Aufschluß) | Im Filterrückstand (nach Wismutatmethode) | Sa. |
| % | % | % | % |
| 0,49 | 0,27 | 0,20 | 0,47 |
| 0,50 | 0,30 | 0,20 | 0,50 |
| 0,50 | 0,32 | 0,18 | 0,45 |
| 0,48 | 0,29 | 0,18 | 0,47 |
| 0,49 | 0,27 | 0,19 | 0,46 |

Der Verlust fand sich also im SiO_2 -Rückstand. Im Gegensatz dazu werden im Si- SiO_2 -Gemisch von Silumin nur Manganmengen von einigen $1/1000\%$ gefunden.

Bei der zweiten Methode muß beobachtet werden, daß nicht organische Bestandteile in die Analyse geraten, daß nur reines Zinkoxyd verwendet wird und auch kein großer Überschuß an Oxyd zur Verwendung kommt. Werden nicht gerade Serienanalysen ausgeführt, so kann auch erst nach einer Vortitration, bei welcher der ungefähre Gehalt ermittelt wird, die eigentliche Titration ausgeführt werden. Vor allem aber braucht auch dieses Verfahren eine gewisse Zeit für die Abscheidung des Mn von anderen Legierungsbestandteilen.

Im Gegensatz dazu wird bei der Bestimmung des Mangans nach dem Wismutatverfahren⁸⁾, wobei der Wismutatzusatz in sehr stark salpetersaurer Lösung und in der Kälte erfolgt, sehr rasch eine einwandfreie Permanganatfarbe erhalten. Diese Methode hat weiter den Vorteil, daß man sich noch nach Bildung der Permanganatfarbe entscheiden kann, ob man die Bestimmung titrimetrisch oder colorimetrisch zu Ende führen will. Als wesentlich hat sich ferner gezeigt, daß man nicht mit Ferrosulfat zu titrieren braucht, sondern daß man mit der viel beständigeren Oxalsäurelösung arbeiten kann und daß es sogar möglich ist, bei 60° und Anwesenheit großer Mengen Salpetersäure ($15 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3/100 \text{ cm}^3$) mit Oxalsäure und anschließend mit Kaliumpermanganat einwandfrei zu titrieren.

Der Chemiker-Fachausschuß der Eisenhüttenleute lehnt zwar die Wismutatmethode ab, da sie umständlich sei und nicht allzu genaue Ergebnisse liefern. Das mag für die Bestimmung von Mangan in Chrom-Nickel-Stählen, da die Anwesenheit von Chrom, Kobalt und Cer stört, durchaus zutreffen, trifft jedoch nicht zu für die meisten Aluminiumlegierungen.

Da die neueren Aluminiumlegierungen ja doch auch Chrom enthalten, könnte man der Meinung sein, daß damit die Wismutatmethode unbrauchbar wird. Es ist jedoch leicht, in diesem Falle zuerst in üblicher Weise durch Oxydation in der Kälte die Summe von Chrom und Mangan zu bestimmen. Wenn man dann anschließend in einem zweiten Ansatz die Oxydation mit Wismutat in der Hitze durchführt, scheidet sich das gesamte Mangan als MnO_2 ab, und nach dem Filtrieren kann die Titration des Chroms allein durchgeführt werden. Die Titration kann jedoch nur mit Ferrosulfat und Permanganat ausgeführt werden und nicht mit Oxalsäure und Permanganat, wie bei der Mn-Bestimmung allein. Der Mn-Gehalt errechnet sich aus der Differenz.

Der Chemiker-Fachausschuß der Eisenhüttenleute⁹⁾ schlägt statt dessen die Verwendung von Kaliumpersulfat zur Oxydation des Mangans vor. Die Persulfatmethode reagiert sehr empfindlich auf Änderungen in der Konzentration der angewandten Mengen Silbernitrat, Salpetersäure, Persulfat und der Erhitzungstemperatur, also Faktoren, die unter allen Umständen ganz genau eingehalten werden müssen, während bei der Wismutatmethode derartige Dinge nicht zu beachten sind. Hier wird die salpetersaure Lösung mit Wismutat versetzt, einige Minuten stehengelassen, abfiltriert und titriert. Zusammenfassend ist also wohl zu sagen, daß das Wismutatverfahren als das genaueste und am leichtesten auszuführende Bestimmungsverfahren für Mangan zu bezeichnen ist, welches wir überhaupt besitzen. Diese Erfahrung, welche wir in der Aluminiumindustrie gemacht haben, deckt sich auch voll-

ständig mit der Anschauung der Amerikaner und Engländer auf diesem Gebiet.

4. Zn-Bestimmung.

Für die Zn-Bestimmung ist ebenfalls ein Titrationsverfahren, eine Schnellmethode erwünscht statt der Bestimmung des Zn als ZnO , wobei man den Weg über das Zinksulfid gehen muß. Das so gewonnene ZnO ist immer unrein (Al_2O_3 , Fe_2O_3), Zinksulfid filtriert verhältnismäßig schlecht und wird unter Umständen auch nicht quantitativ abgetrennt. Es ist infolgedessen auf ein Titrationsverfahren zurückgegriffen worden, welches in Amerika zuerst ausgearbeitet wurde und in dem Buch von Kolthoff¹⁰⁾ näher beschrieben ist.

Die Zinkbestimmung wird in Schwefelsäurelösung nach Abtrennung des Kupfers ausgeführt. Man schüttelt $50-100 \text{ cm}^3$ der Analysenlösung mit 25 cm^3 einer Fällungslösung ($27 \text{ g HgCl}_2 + 39 \text{ g NH}_4\text{CNS/l}$), läßt entweder über Nacht stehen oder röhrt $1/2 \text{ h}$ aus und filtriert den Niederschlag ($\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$) durch einen Glassintertiegel G_4 . Man wäscht mit wenig Waschwasser, welches 2% Fällungslösung enthält, aus und kann nun entweder nach dem Trocknen direkt wägen oder mit Kaliumjodat in Chloroform titrieren. Zur Titration löst man den Niederschlag in Salzsäure $1:1$, versetzt mit etwa 2 cm^3 Chloroform und titriert mit Kaliumjodat, bis die zuerst aufgetretene Violettfärbung des Chloroforms verschwunden ist; $3,929 \text{ g KIO}_3/\text{l} : 1 \text{ cm}^3 = 0,0002 \text{ g Zn}$. Es ist darauf zu achten, daß nach Beendigung der Titration noch 12% HCl in der Analysenlösung vorhanden sind; dadurch wird eine Hydrolyse des bei der Titration gebildeten ICl und damit ein erhöhter Verbrauch an KIO_3 verhindert.

Bei dieser Bestimmung stört nur Cu, welches unter den gleichen Bedingungen wie Zink als Kupferquecksilberrhodanid aussfällt. Die Trennung des Kupfers vom Zink ist jedoch sehr leicht in saurer Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff durchzuführen.

Das für die Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen vorgeschlagene Verfahren der jodometrischen Bestimmung nach Lang¹¹⁾ ist noch nicht in diesem Zusammenhang mit den erwähnten Methoden verglichen worden, so daß eine Begründung über die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens hier noch nicht erfolgen kann.

5. Mg-Bestimmung.

Auch bei der Mg-Bestimmung ist ein Schnellverfahren der neueren Zeit erwähnenswert. Es beruht auf der Fällung des Mg mit Oxychinolin, der Umsetzung des gebildeten Oxychinolates mit Schwefelsäure in Sulfat und Titration der im Überschuß zugesetzten, nicht gebundenen Schwefelsäure mit Natronlauge. Die Grundlage dieses Verfahrens ist von Berg gegeben worden¹²⁾. Die Methode ist jedoch im Aluminiumwerk Bitterfeld weitgehend für den Betrieb abgeändert worden. Diese Methode gestattet allerdings auch nur Mg-Bestimmungen in Legierungen, die kupferfrei sind und deren Mn-Gehalt 30% des Mg-Gehaltes nicht übersteigt. Da also auch diese Methode bis jetzt nur für speziellere Fälle anwendbar ist, soll hier nicht näher auf Einzelheiten eingegangen werden¹³⁾.

6. Mn-Mg-Bestimmung.

Mit der Bestimmung des Mn-Mg hat man sich in der Aluminiumindustrie deswegen von jeher besonders eingehend befaßt, weil es fast keine Legierung gibt, die nicht einen von diesen Bestandteilen enthält. Da jedoch leider noch keine Methode in allen Fällen in 1—2 h auszuführen ist, hat man auch versucht, diese Bestimmung auf physikalischer Weise einwandfrei durchzuführen. Am meisten hat man sich bisher mit der spektrographischen Bestimmung beschäftigt, die die kürzeste Zeit beansprucht. Eine Reihe von Fehlermöglichkeiten, welche durch Mitaufnehmen von Standardstiften und die Ungleichmäßigkeit in den Proben selbst hervorgerufen wird, ist vor allem von Seith¹⁴⁾ erörtert worden. Es werden dort aber auch wichtige Hinweise gebracht, auf welche Weise man die noch vorhandenen Fehler ausmerzen kann.

¹⁰⁾ Kolthoff: Maßanalyse, 2. Teil.

¹¹⁾ S. Carlssohn in der Aussprache zu diesem Vortrag, diese Ztschr. **50**, 609/610 [1937].

¹²⁾ Vgl. diese Ztschr. **47**, 403 [1934].

¹³⁾ S. Analysenblätter der Aluminium-Zentrale.

¹⁴⁾ Seith, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 342 [1937].

Daß man mit Hilfe der spektrographischen Bestimmung von Legierungsbestandteilen im Aluminium heute durchaus an die Genauigkeit der chemischen Analyse herankommt, ist anfangs schon erwähnt worden. Es soll zum Schluß aber an einer Reihe von Kurven noch gezeigt werden, wie groß bei Daueruntersuchungen die Übereinstimmung zwischen dem Sollgehalt der chemischen Analyse und der spektrographischen Analyse ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die spektrographische Analyse nicht von demselben Stück erhalten wurde wie die chemische, sondern daß neben den Proben für die chemische Analyse Stifte von 5 mm Dmr. für die spektrographische Analyse genommen wurden.

Bei Abb. 1, Aluminiumlegierungen mit etwa 0,4% Mg, ist die Übereinstimmung zwischen spektrographischer und

Während sich also bei Einhaltung bestimmter Aufnahmebedingungen und bei der Untersuchung bestimmter Legierungen die Spektralanalyse durchaus bewährt und infolge der Kürze der Zeitdauer auch der chemischen Analyse bei gleicher Genauigkeit überlegen ist, ist es nicht möglich, die spektrographische Analyse nunmehr ohne besondere Voruntersuchungen auf alle Fälle gleicher Art (z. B. Mg in den verschiedensten Aluminiumlegierungen) anzuwenden. Daß sich Chemiker und Physiker, welche sich mit der Spektralanalyse befassen, nicht mit dieser Genauigkeit zufrieden geben können, liegt auf der Hand. Denn wenn bei Methoden der subjektive Fehler so weit ausgeschlossen wird, wie das im Grunde genommen bei Verwendung der Spektralanalyse der Fall ist, muß es möglich sein, zu einer größeren Genauigkeit zu kommen

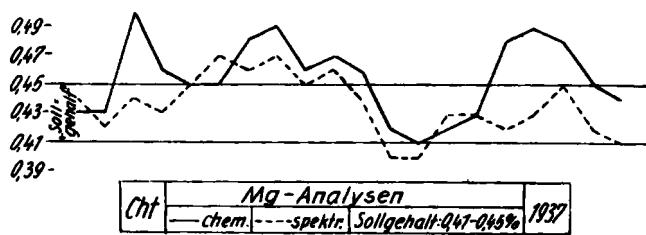


Abb. 1.

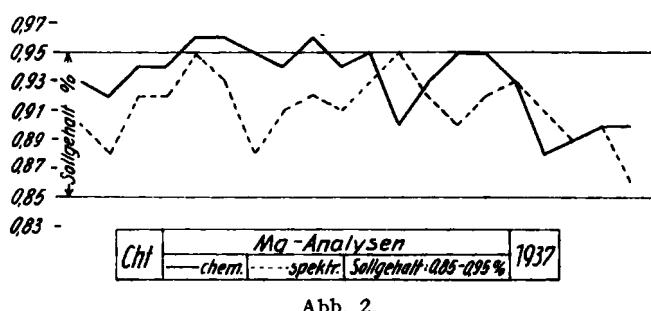


Abb. 2.

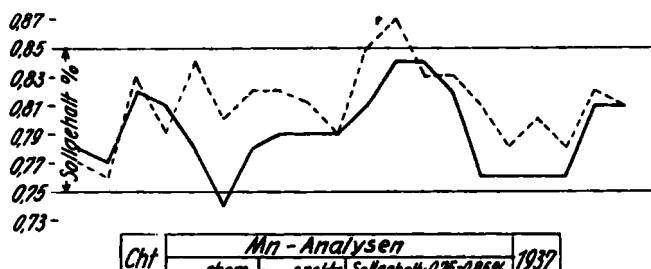


Abb. 3.

chemischer Analyse hinreichend gut. Dasselbe gilt für die Abb. 2 und 3, welche Mg- und Mn-Analysen mit 0,9 bzw. 0,8% zeigen.

Ungünstig liegen die Verhältnisse bei einer Mg-Legierung mit 1,5% Mg (Abb. 4). Die starken Schwankungen sind jedoch in diesem Fall auf die Anwesenheit einer größeren Menge Zn, welche eine starke Seigerung zur Folge hatte, zurückzuführen. Ganz abgesehen davon, daß in den Proben nicht der angegebene Sollgehalt erreicht wurde, ist auch die Übereinstimmung zwischen chemischer und spektrographischer Analyse unzureichend. Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse bei einer Legierung mit etwa 1,45% Mn (Abb. 5). Auch hier sind die Ergebnisse infolge der starken Seigerungen (ungünstige Gießbedingungen!) so ausgefallen, daß die spektrographische Analyse kein einwandfreies Bild über die Zusammensetzung der Proben geben kann.

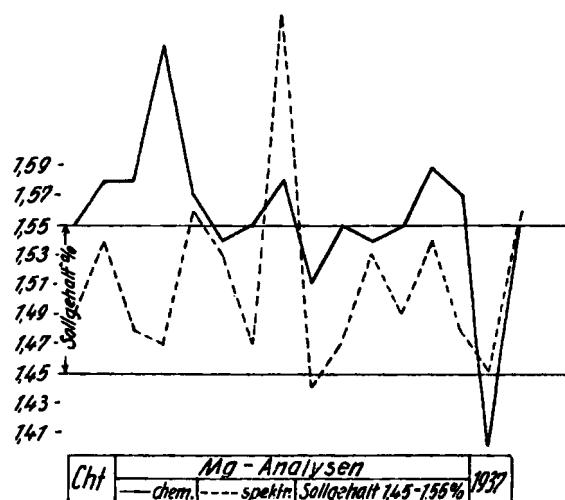


Abb. 4.

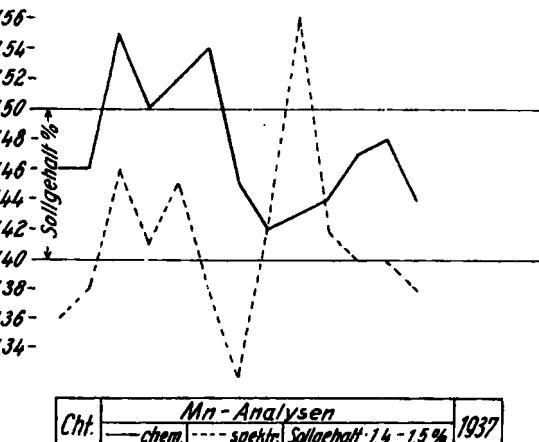


Abb. 5.

als bei Verwendung chemischer Methoden, in welchen noch ein sehr großer subjektiver Fehler enthalten sein kann.

Ganz allgemein ist festzustellen, daß sich die Industrie bei dem Versuch, zu rasch arbeitenden Methoden mit hinreichender Genauigkeit zu kommen, niemals auf eine bestimmte Art der Analyse festlegen kann, sondern selbstverständlich die Probleme elektrochemisch, elektrometrisch, colorimetrisch, spektrographisch oder auch rein analytisch zu lösen versucht, je nachdem, welche Methode am raschesten und genauesten ausführbar ist. In diesem Zusammenhang wäre eigentlich noch eine große Zahl colorimetrischer Verfahren zu erwähnen, welche heute schon bei der Bestimmung von Verunreinigungen und sogar von Legierungsbestandteilen in Aluminium und Aluminiumlegierungen Eingang gefunden hat¹⁵⁾.

[A. 109.]

¹⁵⁾ Eine ausführliche Darstellung dieser Methoden s. Ginsberg, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **48**, 1107 [1937].