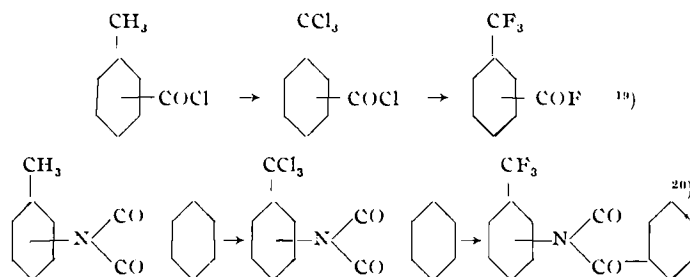
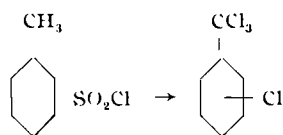


Phthalimid-Gruppe Perchlorierung und Fluorierung der Methylgruppe gemäß folgenden Gleichungen:

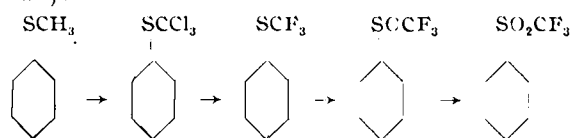


Die übrigen Substituenten, die wir noch untersucht haben, stören entweder bei der Fluorierung oder schon bei der Chlorierung. So läßt sich z. B. Tolunitril zwar noch in das Trichlormethylbenzonitril überführen, aber nicht mehr fluorieren.

Nitrotoluol läßt sich schon nicht mehr perchlorieren, man erhält im günstigsten Falle Nitrobenzalchlorid, und im Falle des Toluolsulfochlorids wird sogar die Sulfochloridgruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt gemäß folgender Gleichung:



Zum Schluß sei noch eine andere Gruppe von aromatischen Fluorverbindungen erwähnt, deren  $\text{CF}_3$ -Gruppe nicht mehr direkt am Benzolkern sitzt. Im Trichlormethylphenylsulfid<sup>21)</sup> nämlich, das durch die Arbeiten von Zinke leicht zugänglich geworden ist, kann man die Chloratome leicht gegen Fluor austauschen. Man erhält das Trifluormethylphenyl-sulfid gemäß folgendem Reaktionsschema<sup>22)</sup>:



Im Gegensatz zu den Methylbenzolen kann hier der Phenylkern alle möglichen Substituenten, so z. B. Chlor-, Methyl-, Carboxyl- und Nitrogruppen, enthalten, so daß

<sup>19)</sup> Franz. Pat. 820 795.

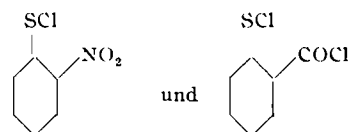
<sup>20)</sup> Franz. Pat. 805 704.

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 845 [1910].

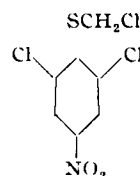
<sup>22)</sup> Franz. Pat. 820 796.

die Reaktion nicht auf das einfache Trifluormethyl-phenylsulfid beschränkt ist.

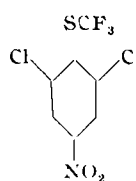
Diese Körperklasse ist recht stabil, die Verbindungen lassen sich nitrieren und chlorieren. Mit Oxydationsmitteln erhält man entweder die entsprechenden Sulfoxyde oder die Sulfone. Auch hier haben wir einige Ausnahmen beobachtet. Sitzt in o-Stellung zur Methylsulfidgruppe ein Substituent 2. Ordnung, so erhält man unter Abspaltung der Methylgruppe ein Derivat des Phenylschwefelchlorids, also z. B.



Ist die Methylsulfidgruppe von 2 Substituenten flankiert, so wird nur ein Chloratom bei der Seitenkettenchlorierung aufgenommen. Man erhält also aus 2,6-Dichlor-4-nitrophenyl-methylsulfid folgendes Derivat:



Dieses Verhalten erscheint um so erstaunlicher, als sich 2,6-Dichlortoluol immerhin bis zur Benzalchloridstufe chlorieren läßt. Diese sterische Hinderung ist wahrscheinlich durch den Valenzwinkel des Schwefels begründet. Das wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß es uns nicht gelang, das auf einem anderen Wege dargestellte 2,6-Dichlor-5-nitro-trifluorthioanisol



zum Sulfon zu oxydieren.

Dieser Bericht ist einseitig und lückenhaft; die Arbeiten sind eben vom technischen Standpunkt aus unternommen worden. Trotzdem dürfte die eine oder andere Beobachtung auch für den reinen Wissenschaftler von Interesse sein.

[A. 41.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die photometrische Bestimmung von Eisen und Kupfer in Aluminium und Aluminiumlegierungen

Von Ing.-Chem. ROBERT BAUER und cand. chem. JOSEF EISEN

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Forschungsanstalt der Dürener Metallwerke A.-G.

Eingeg. 4. März 1939

#### 1. Die photometrische Bestimmung des Eisens.

Zur Beurteilung der Güte einer Leichtmetall-Legierung ist die Kenntnis ihres Eisengehaltes unerlässlich. Eine einfache, schnelle und billige Eisenbestimmung, die auch in der Hand einer angelernten Arbeitskraft als Serienbestimmung zuverlässige Werte ergibt, ist daher von allgemeinem Interesse.

Die bisher vorgeschlagenen und angewandten Verfahren<sup>1)</sup> erfüllen weder die Forderung nach geringem Zeitbedarf, noch gewährleisten sie nach unseren Erfahrungen genügende Sicherheit in der Hand angelernter Kräfte. Fast alle Methoden zur Feststellung des Eisengehaltes werden durch anwesende Legierungsbestandteile gestört und setzen ihre Abtrennung voraus. Steinhäuser u. Ginsberg<sup>2)</sup>

haben nachgewiesen, daß das bekannteste colorimetrische Verfahren mit Rhodansalzen nur dann reproduzierbare Werte ergibt, wenn der Ferrirhodanidkomplex mit  $\text{SO}_2$ -gesättigtem Äther ausgeschüttelt wird. Durch die damit verbundene Arbeiterschwerung (dreibisviermaliges Ausschütteln, Geruchsbelästigung, Notwendigkeit, die Hände durch Gummi zu schützen) verliert diese Methode die Eigenschaften einer Schnellbestimmung. Die kürzlich von Pinsl mitgeteilte Schnellbestimmung des Eisens mit Rhodanid<sup>3)</sup> scheint allerdings die Ausschüttelung überflüssig zu machen. Wir erhielten bei kurzer Nachprüfung gute Ergebnisse. Es ist daher möglich, daß die Ferrirhodanidmethode auch im Serienbetrieb bei angelernten Arbeitskräften genaue Ergebnisse liefert.

Nachstehend wird über eine andere Methode berichtet, die bereits seit einem Jahr in unserem Laboratorium, auch bei Ausführung durch angelernte Hilfsarbeiter, gute Er-

<sup>1)</sup> Chemische Analysenmethoden für Aluminium und seine Legierungen. Aluminium-Zentrale, Berlin 1938, II. Aufl., Blatt Fe 1—4. S. a. Steinhäuser, diese Ztschr. **51**, 35 [1938].

<sup>2)</sup> K. Steinhäuser u. H. Ginsberg, Z. analyt. Chem. **104**, 385 [1936].

<sup>3)</sup> H. Pinsl, Aluminium **20**, 706 [1938].

gebnisse liefert. Es ist dies die Colorimetrierung des Eisensulfosalicylsäurekomplexes, die zur Bestimmung des Eisens in biologischen Flüssigkeiten sowie in Trink- und Brauchwasser seit längerer Zeit bekannt ist<sup>4)</sup>. Einer der Verfasser<sup>5)</sup> bewies die Verwendbarkeit auch bei Leichtmetallen; da sich die Abtrennung anderer Legierungsbestandteile erübrigt, ist die Zeitersparnis beträchtlich<sup>6)</sup>.

Die Sulfosalicylsäure gibt mit dreiwertigem Eisen in saurer Lösung eine rote, in alkalischer Lösung eine gelbe Färbung. Das Lichtabsorptionsvermögen beider Färbungen ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die Absorptionsänderungen des sauren Komplexes durch den  $p_{\text{H}}$ -Wert sind am geringsten bei Verwendung von grünem Licht (5300 Å). Wie Reihenbestimmungen ergaben, ist die Stärke der Färbungen über 24 h beständig. Unter diesen Verhältnissen, die auch in der unten angegebenen Arbeitsvorschrift gewählt wurden, sind folgende Beimengungen innerhalb der gewünschten Fehlergrenze ohne Einfluß auf die Absorption, wenn sie die in den Aluminiumlegierungen nach DIN 1713 vorkommenden Gehalte nicht wesentlich übersteigen: Al, Mg, Si, Zn, Pb, Cd, Sb, Cu, Ni, Cr und Ti. Im Bereich des empfindlicheren gelben Komplexes zu arbeiten, verbietet die fast allgemeine Anwesenheit von Mangan, das bei höheren  $p_{\text{H}}$ -Werten in vierwertiger Form auftritt und durch Braunfärbung stört.

#### Arbeitsweise:

##### Erforderliche Reagentien:

1. Bromsalzsäure: Salzsäure 1:1 wird mit Brom gesättigt.
2. Wäßrige kalt gesättigte Thymolblaulösung.
3. Mercks Universalindicatorpapier.
4. 3%ige Wasserstoffperoxydlösung.
5. 20%ige Sulfosalicylsäurelösung ( $p_{\text{H}}$  3,5).  
100 g Sulfosalicylsäure werden in 300 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 5 Tropfen Thymolblaulösung versetzt und bis zum Umschlag nach Gelb mit Ammoniak versetzt. Man prüft mit Mercks Universalindicatorpapier, ob der  $p_{\text{H}}$ -Wert von 3,5 erreicht ist. Sonst neutralisiert man mit Ammoniak bzw. verd. Schwefelsäure nach. Zum Schluß verdünnt man auf 500 cm<sup>3</sup>.

0,5 g Späne werden in einem 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit zweimal 10 cm<sup>3</sup> Brom-Salzsäure gelöst, bis zu beginnender Kristallisation eingedampft und auf einer wenig heißen Heizplatte eingetrocknet, bis die Kristallmasse nur noch feucht ist. (Sie darf nicht ganz trocken werden, da sie sich dann nicht mehr in Wasser löst). Mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser bringt man die Kristalle in Lösung und gibt zur Prüfung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes 2 Tropfen Thymolblaulösung und ein Eckchen Mercks Universalindicatorpapier zu. Falls der  $p_{\text{H}}$ -Wert nicht zwischen 3,5 und 4,0 liegt (bei einiger Übung im Eindampfen kommt dies ganz selten vor), neutralisiert man mit einem Tropfen Ammoniak 1:5 oder Salzsäure 1:5 nach. Dann gibt man 2 cm<sup>3</sup> Wasserstoffperoxydlösung und 5 cm<sup>3</sup> Sulfosalicylsäurelösung zu. Es wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und ein Teil der Lösung durch ein trocknes Filter (Schleicher & Schüll Nr. 597) filtriert und photometriert. Die Auswertung der abgelesenen Absorption geschieht an Hand einer Eichkurve.

<sup>4)</sup> L. N. Lapin u. W. E. Kill, Z. Hyg. Infekt. Krankh. **112**, 719 [1931]; F. Alten, H. Weiland u. E. Hille, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 81 [1933]; C. Urbach, Mikrochemie **15**, 207 [1934]; J. M. Korenman, ebenda **15**, 315 [1934]; A. Thiel u. O. Peter, Z. analyt. Chem. **103**, 161 [1935].

<sup>5)</sup> R. Bauer, Colorimetrische Eisenbestimmung in Leichtmetallen mit Sulfosalicylsäure, Bericht der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Inst. f. Werkstofforschung. 31. Mai 1937.

<sup>6)</sup> Einige Monate nach vorstehender Arbeit veröffentlichten K. Dietrich u. K. Schmitt (Z. analyt. Chem. **111**, 176 [1938]) auf derselben Grundlage eine Schnellbestimmung des Eisens in Aluminiumlegierungen. Die von ihnen gegebene Vorschrift erwies sich schon allein dadurch als unausführbar, daß es nicht gelingt, 1 g Aluminium oder Aluminiumlegierungen in 15 cm<sup>3</sup> Salpetersäure in einer tragbaren Zeit zu lösen, auch nicht durch Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure. Die für die Ausführung der Bestimmung notwendige kongesaurte Reaktion soll aber gerade durch die Auflösung in der genannten Säuremenge erreicht werden. Daher dürfte die erwähnte Vorschrift der Verbreitung dieser Schnellbestimmung eher hinderlich sein, als ihr den Weg ebnen.

Zur Aufstellung der Eichkurve (Abb. 1) werden je 4,5 g Aluminiumchloridhydrat ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )<sup>7)</sup> in einen 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht, mit wachsenden Mengen einer eingestellten

Eisenchloridlösung und einigen Kubikzentimeter verd. Salzsäure versetzt und wie oben beschrieben eingedampft und angefärbt.

Die Messung der Absorption erfolgte mit einem lichtelektrischen Colorimeter von Dr. B. Lange in der 10-cm<sup>3</sup>-Küvette (Schichtdicke 1 cm) unter Verwendung eines Grünfilters. (Schwerpunkt 5300 Å).

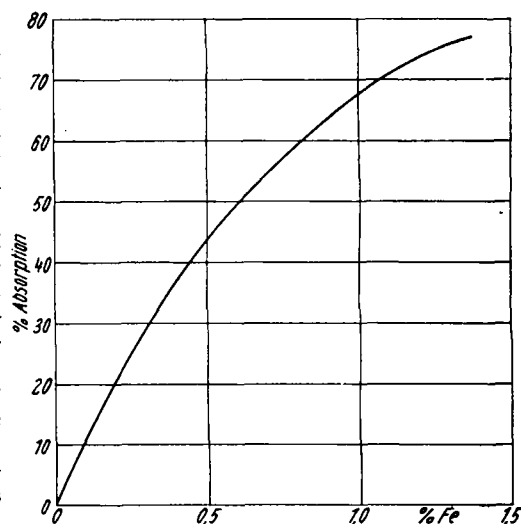


Abb. 1. Eichkurve für Fe in Al-Legierungen.

Als Lichtquelle diente eine Lampe 4 V, 5 W, deren Stromverbrauch gleich gehalten wurde.

Zu der in unserer Vorschrift vorgeschlagenen Methode zur serienmäßigen Einstellung einer konstanten Wasserstoffionenkonzentration sei bemerkt, daß bei elektrometrischer Nachprüfung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes in keinem Fall die Grenzen von 3,6—3,8 überschritten wurden. Das Eindampfen dauert bei richtig abgestimmter Temperatur der Heizplatten 15—20 min. Die Befürchtung, Eisenchlorid sei mit der Salzsäure merklich flüchtig, erwies sich als grundlos. Das Kondensat der entweichenden Dämpfe einiger zur Trockne abgedampfter Proben wurde auf Eisen geprüft. Ammonrhodanid und Sulfosalicylsäure gaben keine Reaktionen.

Bei Einzelbestimmungen läßt sich das Eindampfen umgehen durch Neutralisation mit Ammoniak und Salzsäure. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, nach dem Wegdampfen des Broms abzukühlen und dann gegen Thymolblau bis zum Umschlag nach Gelb konzentriertes Ammoniak zutropfen zu lassen, ein Eckchen Universalindicatorpapier zuzugeben und mit Ammoniak 1:5 und Salzsäure 1:5 den  $p_{\text{H}}$ -Wert 3,5—4,0 einzustellen. Diese Neutralisation erfordert keine 2 min. Ebenso wird bei Eisenbestimmungen in Magnesiumlegierungen, in Zink u. a. verfahren. Die Eichkurven und die Küvettenbreite paßt man den jeweiligen Eisengehalten an.

Tab. 1 gibt einen Vergleich titrimetrisch und photometrisch ermittelter Werte.

Tabelle 1.  
Vergleich titrimetrisch und photometrisch ermittelter Eisengehalte.

Probe	Legierungstyp	Fe-Gehalt titrimetrisch	Fe-Gehalt photometrisch
1	Al-Cu-Mg	0,25	0,25
2	Al-Cu-Mg	0,21	0,21
3	Al-Cu-Mg	0,43	0,42
4	Al-Cu-Mg	0,57	0,56
5	Al-Cu-Mg	0,67	0,67
6	Al-Cu-Mg	0,82	0,82
7	Rein-Al	0,23	0,23
8	Al-Mg-Si	0,26	0,27
9	Al-Cu-Mg	0,30	0,29

In Abb. 2 sind die Eisenwerte aufgetragen, die von verschiedenen Laboranten in einer Al-Cu-Mg-Probe gefunden wurden, die sie innerhalb der gewöhnlichen Schichtanalysen erhalten haben.

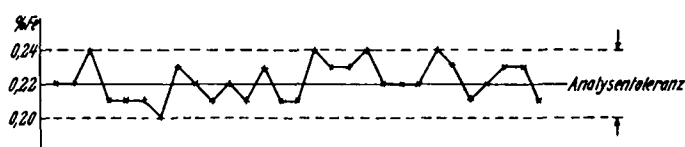


Abb. 2.

Photometrische Eisenbestimmung nach der Sulfosalicylatmethode, ausgeführt von verschiedenen Laboranten.

<sup>7)</sup> Das Aluminiumchlorid muß auf Eisenfreiheit geprüft werden.

## 2. Die photometrische Bestimmung des Kupfers.

Die bei der Bestimmung des Kupfers als Legierungsbestandteil geforderte Genauigkeit von mindestens  $\pm 1,5\%$  des Wertes machte bisher die elektrolytische Bestimmung unumgänglich notwendig. Bei größerem Analysendurchsatz erfordert diese umfangreiche, kostspielige Anlagen. Dabei ist der Zeitbedarf selbst bei bewegten Elektrolyten beträchtlich, abgesehen davon, daß bei serienmäßigen Arbeiten nach unseren Erfahrungen nur die ruhende Elektrolyse genügende Sicherheit gewährleistet. Ein genaues und schnelles photometrisches Verfahren, das die erwähnten Nachteile nicht hat, dürfte wohl von allgemeinem Interesse sein.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers kommen bei höheren Gehalten nur die Kupferammoniakate in Frage. Die Ansichten über die Abhängigkeit der Absorption von Kupfer-Ammoniak-Komplexsalzlösungen von der Ammoniakkonzentration und anderen Zusätzen stimmen nicht überein<sup>8)</sup>. Daher wurde das optische Verhalten dieser Lösungen einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und festgestellt, daß die bei der Reaktion von Ammoniak mit Cu-Ionen entstehende Färbung nicht von einem einheitlichen Komplex herrührt, sondern zumindest von zwei Ammoniakaten, einem blauroten und einem rein blauen. Mit steigender Ammoniakkonzentration wird das Verhältnis der beiden Anteile zugunsten des letzteren verschoben. Daraus ergibt sich eine für verschiedene Wellenlängen wechselnde Abhängigkeit der Absorption von der

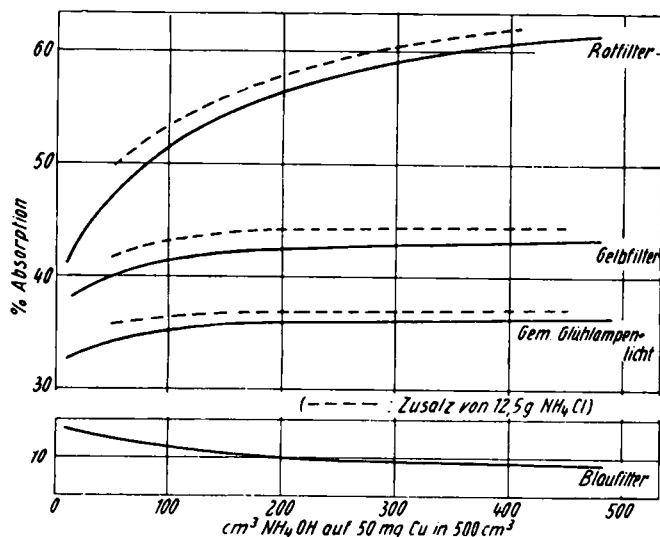


Abb. 3.

Abhängigkeit der Absorption von Kupferammoniakat-Lösungen von der Ammoniakkonzentration.

Ammoniakkonzentration (Abb. 3). Der Einfluß gleicher Konzentrationsänderungen wird mit steigendem Ammoniakgehalt geringer. Bei ungefiltertem Glühlampenlicht und gelbem Licht ist der Anstieg der Kurven schon bei 50 Vol.-% Ammoniaklösung ( $d = 0,910$ ) unbedeutend. Auch der Zusatz von Ammonsalzen bewirkt in geringerem Maße eine

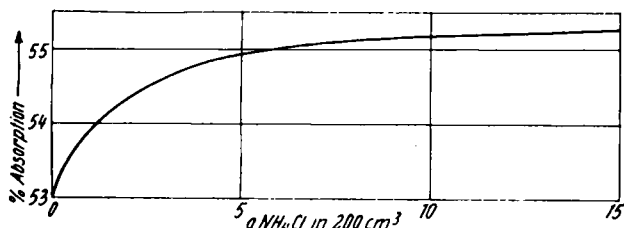


Abb. 4.

Abhängigkeit der Absorption von Kupferammoniakat-Lösungen von der Ammonchloridkonzentration.

Verschiebung zugunsten des rein blauen Anteils. Der Einfluß einer Vergrößerung der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration nimmt so rasch ab (Abb. 4), daß es nicht möglich ist, Änderungen der Ammoniakkonzentration durch einen großen Überschuß an Ammonchlorid wettzumachen. Die Absorption von Licht verschiedener Wellenlängen durch Kupferammoniakatlösungen ist im roten Gebiet am größten, aber

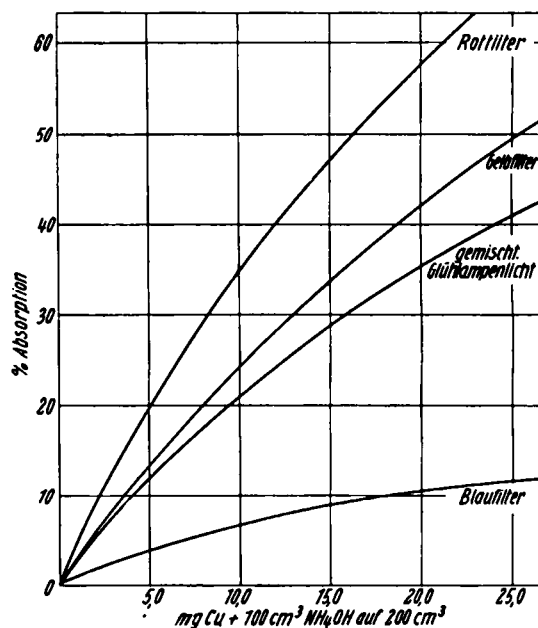


Abb. 5.

Absorptionskurven von Kupferammoniakat-Lösungen.

im gelben Gebiet noch genügend groß (Abb. 5). Der Vorteil der Verwendung von gelbem Licht ist geringere Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration, im roten Bereich erhält man eine größere Steilheit der Absorptionskurve.

Da bei dem von uns verwendeten lichtelektrischen Colorimeter die Meßgenauigkeit bei Verwendung von Rotfiltern am größten ist, entschieden wir uns für dieses. Absorptionsänderungen durch andere in Aluminiumlegierungen vorkommende Metalle wurden bei farblosen Ionen nicht beobachtet. Der Einfluß verschiedener Anionen wurde festgestellt durch Versetzen gleicher Mengen Kupferlösung mit den entsprechenden Ammonsalzen. Die auftretenden Differenzen sind gering, jedoch bei Tartrat und Sulfat schon zu beachten (Tab. 2).

Tabelle 2.  
Einfluß verschiedener Anionen auf die Absorption von Kupfer-Ammoniak-Lösungen.

Probe	cm³ $\text{NH}_4\text{OH}$	Zugesetztes Salz	Als Salz zugesetzt ( $\text{NH}_4$ )' in g	A
1	100	$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,0	57,6
2	100	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1,0	57,4
3	100	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0	56,4
4	100	$\text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{ g KBr}$	1,0	57,9
5	100	$\text{NH}_4\text{Cl} + 6 \text{ g H}_4\text{C}_6\text{O}_6\text{KNa}$	1,0	56,1

Die Herstellung von Kupferammoniakatlösungen für die photometrische Bestimmung erfordert Beachtung folgender Richtlinien:

1. Die Lösung muß in 100 cm³ mindestens 3 g Ammonchlorid enthalten.
2. Die Ammoniakkonzentration muß möglichst hoch und bei miteinander zu vergleichenden Proben gleichbleibend gewählt werden.
3. Andere Anionen als  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{NO}_3'$  dürfen nur in geringer Menge oder in stets gleichbleibender Konzentration vorhanden sein.

<sup>8)</sup> C. A. Goethals, Z. analyt. Chem. **104**, 170 [1936]; K. Dietrich u. K. Schmitt, ebenda **106**, 23 [1936]; H. Pinsel, Aluminium **19**, 439 [1937].

Kupferbestimmungen, die eine vorherige Abtrennung des Kupfers notwendig machen, wie die Bestimmung des Kupfers als Verunreinigung in Aluminium und kupferfreien Aluminiumlegierungen, sind auf diesem Wege nach folgender Arbeitsweise sehr genau durchzuführen:

5 g Späne werden in einem 500-cm<sup>3</sup>-Weithalskolben in 110 cm<sup>3</sup> Natronlauge (10%) gelöst. Nach Aufhören der Gasentwicklung gibt man 10 cm<sup>3</sup> kaltesättigte Natriumsulfid-Lösung zu, kocht auf und läßt absitzen. Durch ein doppeltes Filter (12,5 cm und 11 cm Nr. 617, M.N.) wird filtriert, dreimal mit heißem Na<sub>2</sub>S-haltigen Wasser und viermal mit heißer H<sub>2</sub>S-gesättigter 10%iger Schwefelsäure ausgewaschen. Den Rückstand löst man mit Brom-Salzsäure in einen 200-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben, wäscht viermal mit heißem Wasser nach und dampft dann die Lösung auf etwa 10 cm<sup>3</sup> ein, verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 20 cm<sup>3</sup>, macht mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak ammoniakalisch, filtriert durch 11-cm-Filter (M.N. Nr. 617) in einen 100-cm<sup>3</sup>-Meßkolben und wäscht mit wenig Wasser nach. Dann gibt man weitere 30 cm<sup>3</sup> Ammoniak und 10 cm<sup>3</sup> 25%ige Ammonchloridlösung zu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. In einer 100-cm<sup>3</sup>-Cuvette wird durch Rotfilter photometriert. Auswertung der abgelesenen Absorption geschieht durch eine Eichkurve.

Tab. 3 zeigt an einigen Vergleichswerten die erreichbare Genauigkeit.

Tabelle 3.  
Auf elektrolytischem, photometrischem und gravimetrischem Wege (als Reineckat) ermittelte Kupfergehalte in kupferfreien Legierungen.

Probe	Elektrolyt. % Cu	Gravimetr. % Cu	Photometr. % Cu
1	0,07	0,077	0,074
2	0,06	0,077	0,079
3	0,07	0,075	0,073
4	0,02	0,022	0,022
5	0,01	0,023	0,024

Zur Bestimmung des Kupfers in Aluminiumlegierungen mit Gehalten von 0,5–6,5% Cu haben wir zwei Verfahren ausgearbeitet:

#### 1. Ausfällung des Aluminiums als Hydroxyd.

Der Versuch, aus der salzsauren Lösung von 0,5 g Legierung das gesamte Aluminium und Eisen mittels eines großen Überschusses Ammoniak auszufällen, auf ein definiertes Volumen aufzufüllen und in einem Teil des Filtrats das Kupfer zu photometrieren, ergab vorerst eine schlechte Reproduzierbarkeit der Färbungen (Tab. 4), da das Aluminiumhydroxyd verschieden große Mengen Kupferlösung einschließt; diese wird zwar, wenn die Probe nach dem Auffüllen unter öfterem Umschütteln lange genug steht, aus dem Niederschlag herausgelöst, doch reichen hierzu 1½ h nicht immer aus. Gute Erfolge wurden durch Zusatz von Bariumsulfat zur Kupferlösung erzielt. Eine weitere Verbesserung wurde dadurch erreicht, daß man die Fällungsverhältnisse so wählte, daß die Kupfermenge im Augenblick der Bildung des Aluminiumhydroxyds in der im 200-cm<sup>3</sup>-Kolben größtmöglichen Verdünnung vorlag. Der Einschluß konzentrierter Kupferlösungen war dadurch vermieden.

Tabelle 4.  
Eichwerte für die Bestimmung des Kupfers als Legierungsbestandteil.

Probe	Cu-Gehalt	1. Serie	2. Serie	3. Serie	4. Serie	5. Serie	6. Serie
1	2,80	41,4	41,8	41,8	41,8	41,7	41,9
2	3,04	43,7	43,3	43,7	43,5	43,2	43,4
3	3,22	45,1	45,5	45,4	45,5	45,4	46,0
4	3,45	48,0	48,3	48,2	48,2	47,8	48,2
5	3,63	49,7	49,0	49,8	49,9	50,0	50,0
6	3,83	51,8	51,7	52,0	51,8	51,7	52,0
7	4,22	55,4	55,6	55,3	55,6	55,9	55,3
8	4,35	56,2	57,0	56,9	56,3	56,6	56,6
9	4,54	58,6	58,1	58,1	57,6	58,7	58,2
10	4,77	60,4	59,9	60,1	60,9	59,9	60,0
11	5,00	62,6	62,8	62,2	62,4	62,2	63,0
12	5,19	63,9	63,7	63,8	63,9	63,9	64,0

Bei diesen 72 Werten war die mittlere Abweichung von einer regelmäßig gekrümmten Kurve, also der bei der Anwendung dieser Methode zu erwartende mittlere Fehler, ausgedrückt in Prozenten Kupfer  $\pm 0,02\%$ . Der maximale Fehler betrug  $\pm 0,05\%$  Kupfer.

Zur Aufstellung der Eichkurve kann man, statt von Standardlegierungen auszugehen, auch salzsaure Aluminiumchloridlösung, der man wechselnde Mengen Kupfernitrat-Lösungen zusetzt, verwenden. Es ist nur wesentlich dabei, daß die Mengen Aluminium und Salzsäure annähernd den Verhältnissen bei zu analysierenden Proben entsprechen, damit die Ammoniak- und Ammonchloridverhältnisse gleich bleiben. Aus diesem Grunde ist es nicht zulässig, von verschiedenen großen Einwaagen einer analysierten Legierung auszugehen. Die geforderte Gleichmäßigkeit wird am besten dadurch erreicht, daß man für jede Probe 0,5 g Reinaluminium einwägt, in 20 cm<sup>3</sup> Brom-Salzsäure löst, das Brom verkocht, kühlt und wechselnde Mengen Kupfernitratlösung zusetzt und dann wie jede andere Probe weiterbehandelt. Die Absorptionen so hergestellter Lösungen fielen in die mit Eichlegierungen aufgestellte Kurve.

Da die Homogenität der Späne nicht immer ausreicht, um bei der üblichen Spangröße mit 0,5 g Einwaage einen genügend guten Durchschnitt zu bekommen, wurden die Einwaagen auf 5 g vergrößert.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich folgende **Arbeitsvorschrift**: 5 g Späne werden in einem 800-cm<sup>3</sup>-Becherglas mit 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 gelöst, nach Aufhören der Gasentwicklung mit wenig Brom-Salzsäure bis zur völligen Lösung des Kupfers oxydiert. Das überschüssige Brom wird verkocht, die Lösung abgekühlt und in einen 250-cm<sup>3</sup>-Meßkolben übergespült, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und gut durchgemischt. Dann pipettiert man 25 cm<sup>3</sup> in einen 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben, spült etwa 6 g Bariumsulfat (Merck) mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser in den Kolben und schüttelt um. Man überschichtet mit 100 cm<sup>3</sup> Ammoniak (d = 0,91) und schüttelt mit einem kräftigen Ruck durch. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 10 min in einem Schüttelapparat nach Wagner durchmischt. Durch ein Faltenfilter (S.S. 18,5 cm Dmr. Nr. 560) filtriert man in einen trocknen 200-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben und photometriert durch Rotfilter in einer 100-cm<sup>3</sup>-Cuvette.

#### 2. Komplexe Bindung des Aluminiums durch Weinsäure.

Bei den Versuchsarbeiten zu dem oben beschriebenen Verfahren wurde auch der naheliegende Versuch gemacht, die Abtrennung des Aluminiums zu umgehen und es durch Weinsäure in Lösung zu halten. Hierbei erwies sich Mangan, das in fast allen Aluminiumlegierungen vorkommt, als störend. Die anfangs blaue Lösung färbt sich schnell durch vierwertiges kolloides Mangan bräunlich. Um das zu verhindern, ist ein Reduktionsmittel notwendig, das in ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung die Wirkung des Luftsauerstoffes auf Mangan aufhebt, aber Kupfer in zweiwertiger Form beläßt. Schweflige Säure erwies sich unter gewissen Voraussetzungen dafür geeignet. Es ist zwar möglich, daß Kupfer durch SO<sub>2</sub> zur einwertigen Stufe reduziert wird. Diese Reaktion ist aber an ein bestimmtes p<sub>H</sub> im neutralen Gebiet gebunden und verläuft verhältnismäßig langsam. Wir stellten fest, daß diese Reaktion verhindert wird, wenn man eine 5%ige Lösung von schwefliger Säure in 10%iger Schwefelsäure zur sauren Probelösung gibt, dann mit Tartratlösung und Ammoniak versetzt. Unter diesen Umständen wurde eine Reduktion des Kupfers bei den in der Arbeitsvorschrift weiter unten gegebenen Konzentrationen nicht beobachtet, bei Verwendung neutraler Natriumsulfidlösung hingegen kann die Absorption der Lösungen bedeutend, bis zur fast vollständigen Entfärbung, verringert werden.

Bei ungenügendem Tartratzusatz tritt trotz Zugabe von schwefliger Säure die Braunfärbung durch vierwertiges

Mangan auf, wenn auch stark verzögert. Es müssen für 0,5 g Legierung mindestens 4 g Weinsäure verwendet werden. Dann bleiben selbst Lösungen von Legierungen mit Gehalten bis 2% Mangan unverfärbt. Die Absorption der Lösungen ist in verkorktem Kolben länger als 24 h beständig. Aus den oben festgelegten Richtlinien für die Herstellung reproduzierbarer Kupferammoniaklösungen geht hervor, daß die Tartrat-, Säure- und Aluminiummengen annähernd gleichgehalten werden müssen.

#### Arbeitsvorschrift:

##### Erforderliche Reagentien:

1. Salzsäure 1:1.
2. Brom-Salzsäure (HCl 1:1 mit Brom gesättigt).
3. Schweflige Säure: 700 g Natriumsulfit kristallisiert auf 5 l lösen. 1 l dieser Lösung wird zum Gebrauch mit 190 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1:1 versetzt und gut durchgemischt.
4. 40%ige Kaliumnatriumtartratlösung.
5. Ammoniak ( $d = 0,910$ ).

5 g Späne werden in 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure 1:1 in mehreren Anteilen gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup> Brom-Salzsäure oxydiert. Man verkocht das Brom und achtet darauf, daß alles Kupfer gelöst ist, kühlt ab und spült in einen 250-cm<sup>3</sup>-Meßkolben über, füllt auf und mischt durch. Von dieser Lösung pipettiert man 25 cm<sup>3</sup> in einen 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben und gibt in folgender Reihenfolge 25 cm<sup>3</sup> schweflige Säure (Lsg. 3), 25 cm<sup>3</sup> Tartratlösung (Lsg. 4) und 100 cm<sup>3</sup> Ammoniak (Lsg. 5) zu. Nach Zugabe jeder Lösung wird umgeschüttelt. Man füllt mit Wasser auf 200 cm<sup>3</sup> auf, mischt durch und filtriert durch 12,5 cm Filter M.N. 616 und photometriert bei einer Schichtdicke von etwa 3 cm durch Rotfilter. Die abgelesene Absorption wird an Hand der Eichkurve ausgewertet.

Zur Aufstellung der Eichkurve kann man auch hier sowohl von Eichlegierungen als auch von synthetischen Lösungen ausgehen. Tab. 5 gibt die Eichwerte aus Lösungen, Tab. 6 an Hand dieser Kurve photometrisch gefundene Werte von Standardproben.

Tabelle 5. Eichwerte.

Probe	% Cu	Serie 1 A	Serie 2 A	Serie 3 A
1	0,4	0,1	0,2	0,1
2	0,8	11,3	11,5	11,4
3	1,2	16,5	16,0	16,7
4	1,6	21,5	21,0	21,6
5	2,0	26,2	26,5	26,3
6	2,4	30,9	31,1	31,1
7	2,8	35,2	35,2	35,2
8	3,2	39,3	39,3	39,3
9	3,6	43,1	43,1	43,2
10	4,0	46,8	46,8	46,9
11	4,4	50,3	50,2	50,4
12	4,8	53,8	54,0	54,0
13	5,2	57,1	57,3	57,2
14	5,6	60,7	60,7	60,8
15	6,0	62,2	62,2	62,4
16	6,4	64,4	64,8	64,8

Tabelle 6. Vergleich elektrolytischer und photometrischer Werte.

Probe	Sollwert % Cu	Photometrischer Wert % Cu
1	4,08	4,08
2	4,03	4,01
3	4,81	4,78
4	4,33	4,34
5	4,00	4,05
6	4,19	4,15
7	4,16	4,18
8	3,33	3,32
9	4,22	4,19
10	4,21	4,19
11	3,88	3,81
12	3,94	3,91
13	4,13	4,15
14	4,00	4,07
15	4,19	4,21

Der Versuch, unter Verwendung schwefliger Säure das Filtrat von der Magnesium-Phosphat-Bestimmung, welches das Kupfer als Ammoniakat bzw. Tartrat enthält, zu dessen

Bestimmung heranzuziehen, erbrachte gute Ergebnisse, der Zeitgewinn ist dabei jedoch unerheblich.

#### Zeitbedarf und Kosten der Bestimmungen.

Eine einzeln durchgeführte Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure dauert einschließlich der Einwaage 10 min; serienmäßig lassen sich in 8 h etwa 100 Bestimmungen durchführen.

Nach dem beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Kupferverunreinigungen in kupferfreien Legierungen können innerhalb 8 h etwa 100 Bestimmungen ausgeführt werden.

Eine Einzelbestimmung nach dem ersten beschriebenen Verfahren zur Kupferbestimmung in kupferhaltigen Legierungen erfordert eine Arbeitszeit von 35 min, nach dem zweiten Verfahren etwa 25 min. Wenn das Probematerial genügend zerspannt oder homogen ist, so daß man auf die große Einwaage verzichten kann, verringern sich die Zeiten auf 20 min beim ersten und 10 min beim Tartratverfahren. Das letztere gestattet also eine außerordentlich schnelle und genaue Gußkontrolle. Bei serienmäßiger Ausführung können nach der Tartratmethode in 8 h 100 Bestimmungen mit großer Einwaage durchgeführt werden. Da die Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure aus einem aliquoten Teil der zur Kupferbestimmung verwendeten salzsauren Probelösung gemacht werden kann, lassen sich in 8 h 75 Kupfer- und 75 Eisenbestimmungen durchführen. Dabei entfallen auf die Einzelbestimmung nur noch etwa 3 min, also Zeiten, wie sie durch Spektralanalyse nicht kürzer erreichbar sind<sup>9)</sup>.

Die Arbeit der Laboranten läßt sich durch Pipettieren mit Unterdruck und automatische Schnel pipetten zur Abmessung der Reagentien erleichtern. Hierdurch wird die Methode auch weitgehend unabhängig von der mehr oder minder großen Sorgfalt der Laboranten.

Der Chemikalienpreis für 100 Eisenbestimmungen mit Sulfosalicylsäure beträgt 2,90 RM., für 100 Kupferbestimmungen in kupferfreien Legierungen 10,50 RM., für 100 Kupferbestimmungen aus großer Einwaage nach dem Verfahren mit Abtrennung des Aluminiums 10,30 RM. und nach dem Tartratverfahren 9,50 RM. Die Verfahren sind bei uns seit einem Jahr in Gebrauch und haben sich bestens bewährt.

#### Zusammenfassung.

Es wurden photometrische Bestimmungsmethoden für Kupfer und Eisen in Aluminiumlegierungen mitgeteilt. Das Eisen wird als Sulfosalicylat photometriert. Das Verfahren gestattet die serienmäßige Bestimmung des Eisens neben Al, Mg, Si, Mn, Zn, Pb, Cd, Sb, Cu, Cr, Ti, Ni in den in Aluminiumlegierungen nach DIN 1713 vorkommenden Gehalten.

Das Kupfer wird als Ammoniakat photometriert. Es wurden die Richtlinien zur Herstellung von Kupfer-Ammoniak-Komplexlösungen mit reproduzierbarer Absorption aufgestellt. Dann wurden zwei Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Kupfers in Aluminiumlegierungen angegeben, die eine Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  des Wertes besitzen. Die Methoden lassen sich vorteilhaft serienmäßig durchführen und gestatten eine genaue und schnelle Gußkontrolle. Kupfer und Eisen lassen sich mit bedeutendem Zeitgewinn aus einer Einwaage bestimmen. Die auf eine Bestimmung entfallende Zeit beträgt bei serienmäßiger Ausführung etwa 3 min. [A. 47.]

<sup>9)</sup> E. Lay u. A. Keil, Aluminium 19, 749 [1937].