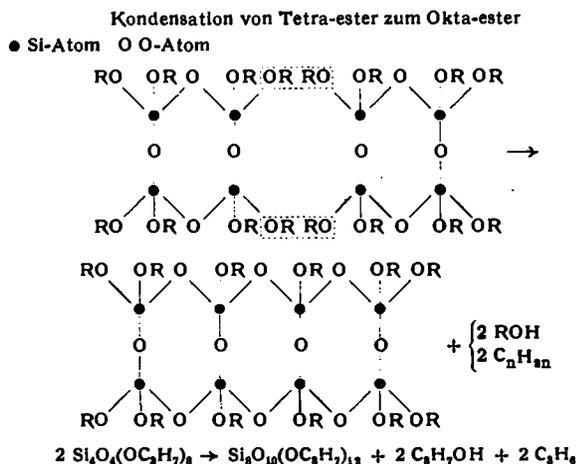
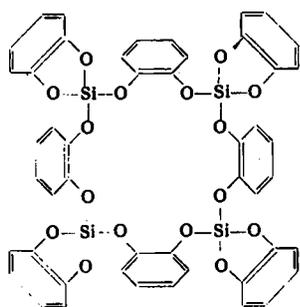


die Kondensation vermittelt. Die Reaktion läßt sich bis zur Stufe eines harzartigen Diatrikontesters der summarischen Formel  $32 \text{ SiO}_2 \cdot 16 \text{ R}_3\text{O}$  verfolgen:



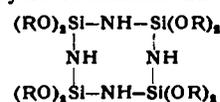
Bei allen diesen Polyestern bzw. Siloxanen handelt es sich um Verbindungen, bei denen die Siliciumatome über Sauerstoff-Brücken miteinander verknüpft sind. Es kann jedoch auch der Fall eintreten, daß die Verknüpfung über Sauerstoff-haltige organische Reste verläuft, so daß eine neue Klasse von Polyestern entsteht. Es gehören hierher die von Schwarz und Kuchen<sup>50)</sup> gefundenen Derivate der Dioxybenzole, so z. B. das Brenzkatechin-Derivat, das aus einem heterocyclischen Ringsystem mit 4 Siliciumatomen und 8 O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-Gruppen besteht.



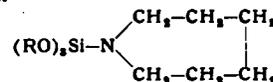
Analog wird bei Umsetzung von Salicylmethylester mit Siliciumtetrachlorid ein Ester erhalten, in dem 6 Siliciumatome durch O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-Gruppen ringförmig verknüpft sind.

<sup>50)</sup> R. Schwarz u. W. Kuchen, ebenda 266, 185 [1951].

Den Estern analoge Stickstoff-Verbindungen, bei denen an die Stelle der Sauerstoff-Brücke die Imido-Gruppe tritt, sind nach Schwarz und Weigel<sup>51)</sup> dadurch erhältlich, daß man Organochlorsilane mit Ammoniak zu Organosiliciumamiden umsetzt, die weiter zu Disilazanen kondensiert werden können. Hierbei entstehen aus Diamiden Cyclosilazane; so, um nur zwei Beispiele zu nennen, das Octa-iso-propoxy-cyclotetrasilazan der Formel



oder mit Hexamethyldiamin das Triphenoxy-cyclohexamethylen-silazin



Nicht nur durch die Imido-Gruppe, sondern auch durch Schwefel kann der Sauerstoff in den Siloxanen ersetzt werden. So stellte Eaborn<sup>52)</sup> 1950 aus R<sub>3</sub>SiJ und Silbersulfid ein Hexaalkyl-disilthian R<sub>3</sub>S—S—SiR<sub>3</sub> dar, und Champetier, Etienne und Kullmann<sup>53)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Diäthyl-siliciumchlorid ein Tetraäthyl-chlordisilthian. Doch gehören diese Thiosilicone bereits in das Kapitel der reinen Organosilicium-Verbindungen, über die hier nicht weiter berichtet werden kann.

Diese Übersicht über den derzeitigen Stand der Silicium-Chemie zeigt, daß dem mit modernen Hilfsmitteln auf diesem Gebiete arbeitenden Chemiker noch zahlreiche interessante und oft unerwartete Ergebnisse in die Hände gefallen sind. Sie läßt wohl auch erkennen, daß die Probleme keineswegs erschöpft sind. So steht zu erwarten, daß die zukünftige Forschung zu einer weiteren Ausgestaltung der Chemie desjenigen Elementes führen wird, das mengenmäßig einen Hauptanteil am Aufbau unserer Erde hat und in seinen Verbindungen seit Jahrtausenden für den Menschen von technischer Bedeutung gewesen ist.

Eingeg. am 3. Dezember 1954 [A 631]

<sup>51)</sup> R. Schwarz u. F. Weigel, ebenda 268, 291 [1952].

<sup>52)</sup> C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 3077 [1950].

<sup>53)</sup> G. Champetier, Y. Etienne u. R. Kullmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1985 [1952].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Die Bestimmung des Magnesiums im Eisen

Von Dr. GEORG GRAUE unter Mitarbeit von ROBERT MAROTZ und ALFRED ZÖHLER

Aus der Technischen Materialprüfungsanstalt der Hüttenwerke Phoenix A. G., Duisburg-Ruhrort

Es ist oft notwendig, geringere Mg-Mengen als 0,01% in Eisen zu bestimmen. Man fällt hierzu zunächst begleitende Schwermetalle mit Ammonsulfid aus, adsorbiert restliche Spuren an Zirkonhydroxyd und fällt sodann das Magnesium als Oxinat, welches nach dem Lösen mit Titangelb photometriert wird. Bei spektralanalytischen Bestimmungen der geringen Magnesium-Gehalte in Eisen muß man mit gelösten Proben arbeiten, da sich sonst erhebliche Fehler ergeben können.

Die Bestimmung des Magnesiums im Gußeisen wurde ein dringendes Problem, seit man dem fertig erschmolzenen Roheisen in der Pfanne Magnesium zusetzt, um ein sphärolitisches, nachträglich verformbares Gefüge zu erhalten. Die Eigenschaften dieses Produktes hängen stark von der Menge des Magnesiums ab, die deshalb schwer vorauszusehen ist, weil aus thermodynamischen Gründen eine starke Abgabe an die Schlacke unvermeidlich ist.

Die Magnesium-Mengen schwanken dementsprechend zwischen 0,1 und 0,01%. In letzter Zeit werden aber noch wesentlich kleinere Mengen im Eisen metallurgisch interessant, deren Bestimmung mit dem für Sphäroguß vorgeschlagenem naßchemischen Verfahren<sup>1)</sup> nicht möglich ist, da dieses bei 0,03% bereits ± 10% und bei

<sup>1)</sup> J. Fischer, Vortrag GDCh Köln 28. 9. 1951. Vorschrift der Metallges. Ffm. vom 27. 8. 1952.

0,01% ± 33% des gefundenen Wertes als Fehler bringt, so daß es für geringere Mengen nicht brauchbar ist.

Im allgemeinen wird man für diese Aufgabe die Spektralanalyse benutzen, doch ist daneben eine sichere nachchemische Methode erforderlich. Dabei müssen zunächst die Schwermetalle abgetrennt werden, wobei es einiger Kunstgriffe bedarf, um späterhin Schwierigkeiten zu verhindern. Die Bestimmung selbst folgt dann in einem aliquoten Teil des Filtrats mit Titangelb<sup>3-7)</sup>. Über Grundsätzliches hierzu wurde schon von anderer Seite<sup>7)</sup> berichtet. Man muß möglichst mit Magnesium-Mengen zwischen 1 und 30 µg/10 ml arbeiten. Dadurch wird die Verwendung aliquoter Teile möglich, so daß sich die Filtration wesentlich abkürzen läßt.

Eisen und Schwermetalle kann man zwar weitgehend mit organischen Lösungsmitteln ausschütteln<sup>8,9)</sup> oder elektrolytisch an der Quecksilber-Kathode entfernen<sup>1,10,11)</sup>, doch für die notwendige restlose Entfernung der Schwermetalle schien die Sulfid-Fällung der sicherste Weg. Wir glaubten deshalb, diese gleich anwenden zu sollen, wobei zu prüfen war, ob Magnesium-Verluste eintreten.

Tatsächlich zeigten sich ganz andere Schwierigkeiten. Es bleiben nämlich bei der Isolierung des Magnesiums Spuren der Schwermetalle in Lösung, die bei der anschließenden Photometrie Magnesium-Verluste vortäuschen. Ein Kunstgriff brachte Abhilfe. Das Filtrat der Ammonsulfid-Fällung muß nämlich verkocht, angesäuert und oxydiert werden. Dabei bildet sich etwas Schwefel, der eine Filtration nötig macht. Vor dieser wird nun der eben sauren Lösung etwas Zirkonoxychlorid zugesetzt, dann wird ammoniakalisch gemacht. Das dabei ausfallende Zirkonhydroxyd macht den Schwefel gut filtrierbar, wirkt aber auch als Spurensammler für die Schwermetallhydroxyde, so daß man nach der Filtration gleichmäßige und richtige Extinktionswerte erhält.

### Photometrische Magnesium-Bestimmung

Die Bestimmung mit Titangelb setzt voraus, daß außer allen Schwermetallen auch die Ammonsalze entfernt werden. Diese sind aber unvermeidlich, wenn man vorher kein Magnesium verlieren will. Versuche, sie durch Abrauchen in der Platinschale zu entfernen, führten zu scheinbaren Magnesium-Verlusten: Beim Abrauchen werden Spuren von Platin abgelöst, die bei der anschließenden photometrischen Bestimmung Störungen verursachen. Auf das Abrauchen der Ammonsalze mußte daher verzichtet werden.

Die Isolierung des Magnesiums ist auch mit Oxychinolin<sup>12,13)</sup> möglich. Um auch die extrem kleinen Mengen bis 1 µg zu erfassen wurden von Anfang an größere Mengen Calcium zugesetzt, das bei der Fällung als Calciumoxinat auch kleinste Magnesium-Mengen mitreißt und das im übrigen bei der anschließenden Bestimmung mit Titangelb sowieso erforderlich ist.

Die Möglichkeit einer direkten Titration des Oxin-Niederschlags (durch Bromat-Bromid) nach dessen Auflösung mit Säure fiel durch den Calcium-Zusatz freilich fort, erschien aber ohnehin als problematisch, da der bei Mikromengen unbedingt notwendige Oxin-Überschuß große Fehlermöglichkeiten mit sich bringt.

- <sup>3)</sup> J. M. Kollhoff, Chem. Weekbl. 24, 254 [1937].
- <sup>4)</sup> C. Urbach u. R. Baril, Mikrochem. 14, 343 [1934].
- <sup>5)</sup> M. Zimmermann, Richtlinien für Aufber. von Kesselspeisewasser, Vulkan-Verlag RZ 387 und RZ 400. Mitt. Verein d. Großkesselbes. Heft 83/84, S. 161-169, Nov. 1941.
- <sup>6)</sup> H. A. J. Pieters, W. J. Hansen u. J. J. Geurts, Analyt. Chim. Acta 2, 241 [1948].
- <sup>7)</sup> K. G. Kawe Anderson, Analyt. Chemistry 24, 1028 [1952].
- <sup>8)</sup> O. Glemser u. W. Dautzenberg, Z. analyt. Chem. 136, 254 [1952].
- <sup>9)</sup> E. Abrahamczik, diese Ztschr. 61, 96 [1949]; Z. analyt. Chem. 132, 41 [1951].
- <sup>10)</sup> F. A. Pohl, Z. analyt. Chem. 189, 241 [1953].
- <sup>11)</sup> Methods of Analysis Committee, J. Iron a. Steel Inst. 1954, 29-36.
- <sup>12)</sup> J. Mika u. S. Komjáthy, Stahl u. Eisen 73, 745 [1953].
- <sup>13)</sup> R. Berg, Z. analyt. Chem. 71, 23 [1927]. Mikrochem., Emich-Festschr. 18 [1930].
- <sup>14)</sup> R. Bittel, Z. analyt. Chem. 137, 273 [1952].

Stattdessen wird der Magnesium-haltige Niederschlag des Calciumoxinats abfiltriert, verascht und ohne jede Wägung wieder in Lösung gebracht. Da diese Lösung, die gegen eine Chemikalien-Blindlösung photometriert wird, praktisch nur noch Magnesium und Calcium enthält, wird in ihr die Bestimmung des Magnesiums sehr genau. Bei 1 µg Magnesium in 10 ml Endfiltrat beträgt der Fehler der gesamten Analyse nicht mehr als ± 3%. Durch das Arbeiten mit aliquoten Teilen lassen sich aber auch beliebig höhere Mengen mit entsprechender Genauigkeit bestimmen. Der Zeitbedarf ist gegenüber der spektroanalytischen Bestimmung hoch, man muß für eine Serie mit 7-8 h rechnen.

### Arbeitsweise

Benötigte Lösungen: 1.) Zirkonoxychlorid 2proz. 2.) Calciumchlorid, CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, bei 200 °C entwässern. Davon 4 g in 100 ml H<sub>2</sub>O lösen. 3.) Oxychinolin 4 g 8-Oxychinolin in 20 ml Eisessig gelöst, auf 100 ml aufgefüllt. 4.) Natronlauge 4proz. =  $\frac{n}{1}$ . 5.) Glycerin 50 ml reinat auf 100 ml. 6. Titan-Gelb 25 mg p. A. in 100 ml H<sub>2</sub>O. Lösung täglich neu ansetzen. 7.) Natronlauge/Cyanid 40 g mit 1 g KCN mit 100 ml H<sub>2</sub>O lösen. 8.) Ammonchlorid 20proz. 9.) Salzsäure Merok, eisenfrei (nur nach Ammonsulfid-Fällung).

1 g Gußeisen oder Stahl werden mit 20 ml HCl 1,19 gelöst, mit 2 ml HNO<sub>3</sub> oxydiert, eingedampft und mit 10 ml HCl 1,19 wieder aufgenommen. Von der abgeschiedenen Kieselsäure und dem Graphit wird durch ein Weißband-Filter in einen 500 ml Meßkolben abfiltriert. Glas und Filter werden mit HCl 1 + 9 ausgewaschen. In gleicher Weise wird eine Blindprobe von Magnesiumfreiem Guß oder von FeCl<sub>2</sub> Merok angesetzt. Zum Filtrat gibt man 25 ml 20proz. Ammonchlorid-Lösung und macht mit 20 ml NH<sub>3</sub> konz. ammoniakalisch. Nun setzt man 20 ml Ammonpoly-sulfid zu, wobei deutliche Gelbfärbung auftreten muß und kocht unter Umschwenken kurz auf. Nach dem Abkühlen und Auffüllen auf 500 ml filtriert man durch ein Faltenfilter und entnimmt 100 ml des Filtrats (= 0,2 g Einwaage). Diese bringt man in ein 400 ml Becherglas und dampft auf 30-40 ml ein, wobei H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> verdampfen und sich Schwefel abscheidet.

Zur Entfernung etwa noch vorhandener Schwermetall-Spuren wird nun mit 3-4 Tropfen HCl 1,19 angesäuert. Dann setzt man 10 ml einer 2proz. Zirkonoxychlorid-Lösung zu, gibt 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konz. und 5 ml NH<sub>3</sub> konz. hinzu und kocht bis gerade noch Ammoniak bemerkbar ist (All). Man filtriert durch ein Weißbandfilter in einen 300 ml Erlenmeyer-Kolben. Nach dem heißen Auswaschen des Filters soll das Volumen 100-120 ml betragen.

Zu dem abgekühlten Filtrat gibt man 2 ml CaCl<sub>2</sub> 4proz., setzt 7 ml konz. NH<sub>3</sub> zu und fällt mit 5 ml Oxychinolin. Man schwenkt den Kolben 5 min scharf um, wobei sich der Niederschlag zusammenballt und läßt 10 min absitzen. Dann filtriert man durch Weißband, spült den Niederschlag mit NH<sub>3</sub> 1 + 9 auf das Filter, wäscht dabei und verascht in einem guten Porzellantiegel. Den Rückstand feuchtet man vorsichtig an, gibt 1 ml HCl 1,19 zu und dampft zur Trockne. Dann löst man mit 3 ml HCl (1 + 9) und Wasser, läßt 5 min warm stehen und setzt 2 ml  $\frac{n}{1}$  NaOH zu. Man läßt wieder 5 min warm stehen, spült dann in einen 200 ml Meßkolben und füllt auf. (Wegen Empfindlichkeit der Methode dürfen in dieser Zeit im Abzug keine anderen Proben eindampfen).

200 ml des Meßkolbens entsprechen einer Einwaage von 0,2 g. Man entnimmt davon 10 ml (= 0,01 g Einwaage) und gibt sie in einen trockenen 50 ml Erlenmeyer-Kolben. Entsprechend verfährt man mit der Blindprobe, die die ganze Zeit mitgelaufen ist. Man versetzt mit 1 ml Glycerin-Lösung, dann mit 2 ml Titan-Gelb, schüttelt gut um und gibt 1 ml NaOH/KCN hinzu, schüttelt 25 mal um, wartet 5 min und photometriert in einer 40 ml Küvette (Eppendorf Photometer mit Filter Hg 546) gegen die Blindprobe. Mehr als drei Proben gleichzeitig soll man nicht mit NaOH/KCN fertig machen.

### Prüfung des Verfahrens

Es war zu prüfen, ob die im Eisen vorkommenden Elemente bzw. ihre Abtrennung auf die Lage der Eichkurven Einfluß haben. Ausgehend von spektralreinem Magnesiumband Merk, das vorsichtig abgeschmirgelt war, wurden deshalb Testlösungen verschiedener Zusammensetzung hergestellt und mit diesen jeweils der gesamte Trennungsgang bis zur Photometrie ausgeführt. Als Zusatz wurde

FeCl<sub>3</sub> benutzt, sowie Stahl und Gußeisen folgender Zusammensetzung:

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	V	Al
Stahl	0,1	0,02	0,39	0,020	0,026	0,03	0,12	—	Spuren
Guß	4,00	1,92	0,72	0,090	0,022	0,03	0,05	—	Spuren

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1. Höhere Magnesium-Gehalte müssen durch Verwendung äquivalenter Mengen auf eine Konzentration unter 0,3% gebracht werden.

Mg %	Mg + Chemikalien	FeCl <sub>3</sub> (lg Fe) + Mg + Chemik.	Stahl + Mg + Chemik.	Guß + Mg + Chemik.	Guß + 0,1 % V + Mg + Chemik.	Gußeisen m. 1,0 % Ni u. 0,10 % Co	absol. Menge Mg in 10 ml Endfiltrat µg
0,01	0,029	0,025	0,025	0,027	0,029	0,029	1
0,03	0,091	0,089	0,092	0,089	0,089	0,086	3
0,05	0,140	0,144	0,142	0,138	0,139	0,136	5
0,10	0,256	0,263	0,260	0,266	0,263	0,260	10
0,15	0,384	0,389	0,385	0,382	0,377	0,360	15
0,20	0,494	0,494	0,499	0,495	0,488	0,467	20
0,25	0,608	0,614	0,615	0,609	0,603	0,574	25
0,30	0,712	0,715	0,716	0,713	0,704	0,665	30

Tabelle 1  
Extinktionswerte (mit Hg 546) 40 mm Küvette

Tabelle 1 ergibt, daß bei der Abtrennung der Schwermetalle praktisch keine Magnesium-Verluste eintreten, da Spalte 2 und 6 sich decken. Nur bei Anwesenheit von Nickel, wie es bei Sphäroguß der Fall ist, treten nach Spalte 7 geringe Störungen auf, so daß dann eine etwas andere Eichkurve benutzt werden muß. Im übrigen ist es immer ratsam, in einem Bereich zu bleiben, der zwischen 1 und 10, höchstens aber 15 µg in 10 ml des Endfiltrates liegt, da die Eichkurve (Bild 1) bei höheren Gehalten

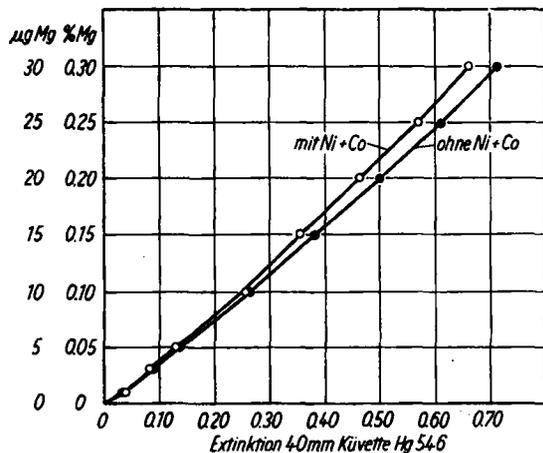


Bild 1. Eichkurve für Magnesium mit Titan-Gelb

etwas abbiegt. Dann ergibt die Methode ausgezeichnete Übereinstimmung auch mit spektralanalytisch direkt bestimmten Werten wie Tabelle 2 zeigt.

	% Ni	% Mg Ti-Gelb-Meth.	% Mg Spektralanal.
Probe 1	1,30	0,097	0,096
Probe 2	1,06	0,088	0,087
Probe 3	1,06	0,096	0,096
Probe 4	1,06	0,090	0,093
Probe 5	1,10	0,094	0,096
Probe 6	1,10	0,078	0,078
Probe 7581	0,52	0,106	0,110
Probe 7581 A	0,05	0,002	—
Probe 7581 B	0,53	0,089	0,090
Probe 7601	0,49	0,099	0,100
Probe 7601 A	0,04	0,000	—
Probe 7601 B	0,48	0,080	0,080
Probe 1510	—	0,003	—
Probe 1512	—	0,006	—
Probe 1514	—	0,001	—

Tabelle 2

## Spektralanalytische Bestimmung des Magnesiums

Bei festen Proben können sich dadurch Schwierigkeiten ergeben, daß die Anwesenheit und Menge anderer Elemente und auch die verschiedene Gefügestruktur z. B. von Stahl und Gußeisen Einfluß auf die Anregungsbedingungen haben. Vor allem aber war zu erwarten<sup>14, 15, 16, 17</sup>, daß ungleichmäßige Verteilung des Magnesiums im Grundmetall zu Fehlanalysen führen könnte.

Es wurden zwei Gußproben mit sphärolitischem Gefüge an fünf verschiedenen Stellen abgefunkt. Die Größe der Proben betrug ca. 8 cm<sup>2</sup>, die Entfernung der Punkte voneinander ca. 1,5 cm. Die naßchemische Analyse der über die gesamte Fläche gefrästen Durchschnittsproben ergab die in Tabelle 3, Spalte 1 aufgeführten Werte. Spalte 2 enthält den Vergleich der Intensitätsverhältnisse zwischen der Eisen-Bezugslinie Fe 2788 und der Magnesium-Linie Mg 2802 an den fünf angefunkten Stellen des festen Gußstückes.

Probe	% Mg	log $\frac{I}{I_0} \frac{Mg}{Fe}$ feste Probe	log $\frac{I}{I_0} \frac{Mg}{Fe}$ Lösung	% Mg
Mg 3	0,096	0,47	0,32	0,096
		0,72	0,29	
		0,42	0,28	
		0,24	0,28	
		0,39	—	
Mg 6	0,078	0,22	0,19	0,078
		0,20	0,22	
		0,26	0,20	
		0,32	—	
		0,14	—	

Tabelle 3

Man sieht, daß dort Differenzen bis zu 300% auftreten, die aber keineswegs Versuchsfehler sind, sondern auf Seigerungserscheinungen beruhen. Im Gegensatz dazu bringt Spalte 3 Werte, die beim Abfunken der gleichen, aber vorher in Lösung gebrachten Proben erhalten wurden. Nun liegen die Schwankungen im Rahmen der üblichen Fehlergrenze. Die sich daraus ergebenden Magnesium-Mittelwerte, Spalte 4, entsprechen umgerechnet genau den naßchemisch bestimmten der Spalte 1. Damit war festgestellt, daß für die Bestimmung des Magnesiums in Eisen der Weg über die Lösung notwendig ist, auch wenn dadurch etwas mehr Zeit benötigt wird, es sei denn, daß man gerade Seigerungsvorgänge feststellen will. Durchschnittswerte, wie sie die naßchemische Analyse ja auch gibt, erhält man jedenfalls nur über die Lösung, wobei gleichzeitig auch der Einfluß der verschiedenen Struktur aufgehoben und das sehr schwierige Problem der Eichproben geklärt wird, denn man kann für diese nun ohne weiteres zu synthetischen Lösungen greifen. Es ergab sich, daß es gleichgültig ist, ob man diese mit einem Mg-freien Gußeisen, Armcoeisen oder Stahl herstellt. Die benötigten Mg-Gehalte wurden durch Zusatz einer Mg-Lösung erhalten, für die 50 mg Mg-Metall in 20 ml HCl gelöst und auf 500 ml aufgefüllt wurden. (1 ml = 0,1 mg Mg).

### Aufstellung einer Eichkurve

Je 2 g Armco- oder Gußeisen wurden in 30 ml HCl 1,19 gelöst, mit 2 ml HNO<sub>3</sub> konz. oxydiert und zur Trockne eingedampft. Dann wurde mit 30 ml HCl 1,19 aufgenommen, verdünnt und in einen 100 ml Meßkolben überführt. Vor dem Auffüllen wurden 4, 8, 12, 20 ml Mg-Lösung zugesetzt, d. h. 0,02, 0,04, 0,08 und

<sup>14</sup> W. R. Kennedy, Foundry [Cleveland] 77, Nr. 10, 80/81 u. 182 [1949].

<sup>15</sup> A. Wittmoser, Neue Gießerei 37, 523 [1950].

<sup>16</sup> O. Werner, Gießerei 39, Heft 4, 73-81 [1952].

<sup>17</sup> T. J. Hugo, J. chem. metall. min. Sec. South Afrika 3, 17-22 [1950].

0,10 % Mg und die Lösungen in folgender Weise spektralanalytisch untersucht:

Spektrograph Fuess 110 C/II, Spaltbreite 0,020 mm, Kollimatoröffnung 20.

Anregung:	Elektroden:
FF 10 = 6500 plko Farad	Kohle 0,5 mm Ø, Länge 15 mm
0,8 Mill Henry	Elektrodenabstand: 2 mm
Trafo 4	Zwischenbildung: 3000 AE

Die Kohlelektroden wurden 1 min saubergefunkt, dann wurden mit einer Platinöse 5 gleichmäßige Tropfen der Lösung aufgetragen. Nach einer Minute Trockenzeit wurde 1 min. vorgefunkt und 40 sec belichtet, dann noch einmal

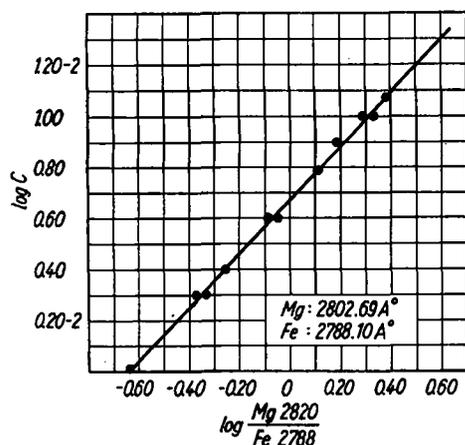


Bild 2. Haupteichkurve

5 Tropfen aufgetragen und wie vorher abgefunkt. (Für die nächsten Aufnahmen müssen neue Kohlen benutzt werden!) Zur Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe eines Stufenfilters die Schwärzungskurve der Platte für

den entsprechenden Spektralbereich festgelegt und über diese Kurve der  $\log \frac{\text{Intens Mg}}{\text{Intens Fe}}$  bestimmt. Die erhaltene Eichkurve zeigt Bild 2. Die Eichung erfolgte nur für Mg-Gehalte von 0,15–0,01 %. Kleinere Gehalte können aber nach naßchemischer Anreicherung auch bestimmt werden.

Die Analysen in Tabelle 2 wurden entsprechend ausgeführt. Sie zeigen, daß unterschiedliche Nickel-Gehalte auf das Intensitätsverhältnis keinen Einfluß haben. Untersuchungen zur Fehlerbestimmung ergaben bei der Analyse durch eine Aufnahme einen relativen Fehler von  $\pm 8$ –10%. Werden für eine Bestimmung 3 Aufnahmen gemacht, sinkt der Fehler unter  $\pm 5$ %. Die benötigte Zeit liegt bei 90 min für 3 Proben.

### Zusammenfassung

Das bisher für die Bestimmung des Magnesiums im Eisen vorgeschlagene Verfahren genügt nur bis herab zu 0,05 % Mg, doch werden neuerdings wesentlich kleinere Mengen metallurgisch interessant. Ihre naßchemische Bestimmung erforderte restlose Abtrennung der Schwermetalle, die auch ohne vorheriges Ausäthern bzw. Elektrolyse an der Hg-Kathode durch Fällung mit Ammonsulfid möglich ist. Dabei in Lösung bleibende Spuren werden an Zirkonhydroxyd adsorbiert und entfernt. Im Filtrat, das zur Entfernung der Ammonsalze nicht in Platin abgeraucht werden darf, wird das Magnesium mit Calcium als Oxinat gefällt und nach dem Lösen photometrisch mit Titangelb bestimmt. 1–30 µg in 10 ml sind mit  $\pm 3$ % in 8 h bestimmbar. Die spektralanalytische Bestimmung benötigt dagegen nur 90 min ( $\pm 5$ % Fehler), wenn man mit gelösten Proben arbeitet. In festen Proben können sich Fehler bis zu 300 % ergeben.

Eingeg. am 9. Dezember 1954 [A 628]

## Zuschriften

### Zur Bestimmung des Glühverlustes in Tonerdehydraten

Von Dr. H. WIELE

Aus der Analytischen Abteilung des Zentrallaboratoriums der Kali-Chemie A.G., Hannover

Bei der Bestimmung des Aluminiums in Tonerdehydraten werden Diskrepanzen gegenüber den aus den Glühverlusten errechenbaren Werten beobachtet<sup>1, 2</sup>). *Miehr, Koch* und *Kratzert*<sup>3</sup>) zeigen, daß der Fehler auf die nicht genügend hohe Glühtemperatur des Aluminiumoxydhydrates nach der Ammoniak-Fällung zurückzuführen ist<sup>4</sup>). Zum Nachweis des noch verbleibenden bzw. aufgenommenen Wassers erschien die Karl-Fischer-Methode<sup>5</sup>) geeignet.

Reinstes Aluminium (Merok) wurde hierzu auf seinen Reinheitsgrad nach der Oxychinolin-Methode überprüft. In den Versuchen wurde das Aluminium nach der Thiosulfat- bzw. Ammoniak-Methode gefällt und der Niederschlag nach Filtration und gutem Auswaschen verglüh. In einer zweiten Versuchsreihe wurde reinstes Aluminium nach Aktivierung in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 110°C bis 150°C auf einem Gasbrenner schwach verglüh. Es wurden dann die Präparate in einem Kammerofen mit Silitstab-Heizung zwischen 900°C und 1450°C in einem Sinterkorund-Tiegel verglüh, die auch bei 1500°C noch eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz bei mehrfachem Glühen zeigten.

<sup>1</sup>) *Miehr u. Koch, Tonind.-Ztg.* 52, 2057, 2076 [1928].  
<sup>2</sup>) *Hahn, Vieweg u. Bruné, Z. analyt. Chem.* 77, 125 [1927].  
<sup>3</sup>) *Miehr, Koch u. Kratzert, diese Ztschr.* 43, 250 [1930].  
<sup>4</sup>) *Biltz, Lemke u. Meisel, Z. anorg. allg. Chem.* 186, 373 [1930].  
<sup>5</sup>) *Diese Ztschr.* 48, 394 [1935]; vgl. auch *E. Eberius: Wasserbest. mit Karl-Fischer-Lösung; Monographie zur Angew. Chem. u. Chem.-Ing.-Technik* Nr. 65; Verlag Chemie, Weinheim 1954.

Die Versuche ergaben eindeutig eine kontinuierliche Gewichtsabnahme der geglühten Substanz mit steigender Temperatur bis hinauf zu 1500°C. Nach Glühzeiten von 1, 2 bzw. 3 h wurde die Substanz nach 1 h Stehen im Exsikkator über Phosphorpenoxyd nach Karl-Fischer titriert. Die geglühte Substanz wurde hierzu in wasserfreies Methanol gegeben, unter Rühren bei Luftabschluß extrahiert und im gleichen Gefäß nach Karl-Fischer titriert (Dead-Stop-Methode<sup>6</sup>)). Das bei 1500°C geglühte Aluminiumoxyd entsprach der Einwaage, zeigte aber bei der Titration nach Karl-Fischer einen konstanten Titer von 0,14 % (als Wasser berechnet), der als Blindwert berücksichtigt wurde. Es muß angenommen werden, daß es sich hierbei um eine adsorptive Eigenschaft des Aluminiumoxyds gegenüber dem freien Jod der Titerlösung handelt.

In bei 1400°C verglühten Aluminiumoxyden konnte durch die Fischer-Reaktion kein Wasser mehr nachgewiesen werden, während unterhalb dieser Temperatur eindeutig Wasser gefunden wird. Heizt man auf 900°C und titriert sofort, so findet sich ein verschwindend geringer Teil von Restwasser. Nach 1 h Stehen des Glühproduktes im Exsikkator über Silicagel wurden jedoch bereits 4 % Wasser gefunden. Nach Glühen auf 1400°C ist die hygroskopische Eigenschaft des Glühproduktes völlig erloschen.

Es war zu vermuten, daß auch beim Verglühen technischer Tonerdehydrate bei 1400°C Gewichtskonstanz und vollständige Wasserabgabe bzw. Erlöschen der hygroskopischen Eigenschaften erreicht wird. Die Versuche ergaben jedoch das Gegenteil; erst bei 1500°C kann bei technischen Tonerdehydraten von Konstanz der Glühverluste gesprochen werden. Der Versuch lehrt, daß für die Hygroskopizität nicht allein die verbliebene  $\gamma$ -Form des Oxyds verantwortlich zu machen ist, sondern wahrscheinlich die Bildung kleiner Mengen Natrium-Aluminium-Silicat im System Oxyd-

<sup>6</sup>) *Foulk u. Bawden, J. Amer. chem. Soc.* 48, 2045 [1926].