

123. Polarographische Natriumbestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen

von P. Urech und R. Sulzberger.

(8. VI. 44.)

Zu den das technische Aluminium begleitenden Spurenelementen gehört auch das Natrium. Bei den eutektischen Aluminium-Silicium-Legierungen wird es absichtlich zur Legierungsschmelze zugesetzt und bewirkt eine auffällige Kornverfeinerung des Gussgefüges. *Scheurer*¹⁾ gibt an, dass veredeltes Silumin einen Natriumgehalt von 0,01 % aufweise; bei Natriumgehalten unter 0,003 % sei das Material unveredelt; bei 0,015 % Na „überveredelt“. *Brook*²⁾ sagt, dass Handels-Aluminium einen Natriumgehalt von 0,001–0,008 % aufweise, während bei Aluminium-Silicium-Legierungen derselbe von 0,005–0,04 % variieren könne. *Ginsberg*³⁾, „Leichtmetallanalyse“, erwähnt im Kapitel über Natriumbestimmung, dass dessen Gehalt in technischen Aluminiumsorten einige Hundertstelprozent betragen könne. Als Untersuchungsmethoden wurden von diesen und anderen Autoren die klassischen gravimetrischen Verfahren angewandt.

Ausser den Genannten haben *Bridge* und *Lee*⁴⁾ das sogenannte Ausschmelzverfahren angewandt, das darauf beruht, dass das Metall über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, wobei sich angeblich das Natrium an der Oberfläche abscheiden bzw. (bei *Scheurer*) verdampfen soll. Nach gründlicher Extraktion mit Wasser wird das gebildete Natriumhydroxyd durch Titration mit Säure ermittelt.

Von besonderer Bedeutung ist die Fällung mit Zinkuranylacetat als Natriumsalz nach *Barber* und *Kolthoff*⁵⁾, welche Methode 1938 von *Jander* und *Hermann*⁶⁾ auf Aluminium angewandt wurde. Die von der Alcoa für Aluminium und Aluminium-Legierungen 1941 herausgegebene Sammlung von Analysenmethoden verwendet ebenfalls die Zinkuranylacetatmethode für Natriumbestimmungen in Aluminium.

Alle diese Arbeitsvorschriften arbeiten bei Gehalten über 0,01 % befriedigend. Da jedoch das Roh- und Umschmelzaluminium in der Regel nur Natriumgehalte unter 0,01 % aufweisen, musste nach einer

¹⁾ *Scheurer*, Z. Metallkunde **25**, 139 (1933).

²⁾ *Brook*, Analyst **63**, 32 (1938).

³⁾ *Ginsberg*, Leichtmetallanalyse 1941, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin.

⁴⁾ *Bridge* und *Lee*, Ind. Eng. Chem., Anal. **4**, 264 (1932).

⁵⁾ *Barber* und *Kolthoff*, Soc. **50**, 1625 (1928).

⁶⁾ *Jander* und *Hermann*, Z. anorg. Ch. **65**, 239 (1938).

prinzipiell neuen Methode gesucht werden. Schon 1932 hatten *Bridge* und *Lee*¹⁾ die spektralanalytische Methode vorgeschlagen. Diese Methode hat jedoch nur halbquantitativen Charakter. Eine spektralanalytische Methode, die gestattet, Werte bis hinunter zu 0,0005 % Na im Aluminium zu bestimmen, wurde kürzlich von *F. Rohner*²⁾ in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Die Natriumgehalte der von *Rohner* verwendeten Eichproben wurden durch Lösungs-Spektralanalyse ermittelt.

Im Interesse einer vollständigen Abklärung dieses Problems wurde nach einem weiteren von der Spektralanalyse völlig unabhängigen Verfahren gesucht, welches gestattet, auch die kleinsten Gehalte an Natrium von gewöhnlichem und reinstem Aluminium zu bestimmen. Betrachtet man die elektrochemischen Eigenschaften der Alkalisalzlösungen hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die analytische Chemie, so findet man, dass bei der Elektrolyse unter gewissen Bedingungen die Erscheinungen an polarisierten Elektroden, die Werte der Abscheidungspotentiale und das Vorhandensein gewisser Ionenarten, mit deren Konzentration in der Lösung in Zusammenhang stehen. Auf dieser Grundlage hat *V. Majer*³⁾ die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle realisiert. In seinem Buch „Polarographie“⁴⁾ macht *J. Heyrovsky* nur kurze Angaben über eine polarographische Natriumbestimmung in Aluminium. Wendet man diese Methode auf Roh- oder Umschmelzaluminium an, so ergibt sich folgendes:

Damit das Aluminium bei der polarographischen Natriumbestimmung nicht stört, muss es in den Tetramethylammonium-aluminat-Komplex übergeführt werden. 3 mg Aluminium brauchen dazu 0,5 cm³ 10-proz. Tetramethylammoniumhydroxydlösung. Da diese Lösung nur 10-proz. im Handel erhältlich ist, dürfen pro cm³ nur 6 mg Al vorhanden sein. Uns interessieren nun Natriumgehalte von 0,01% und darunter. Bei einem Natriumgehalt von 0,001—0,01% sind in 6 mg Aluminium 0,00006—0,0006 mg Na enthalten. Das entspricht einer Konzentration von 3×10^{-5} bis 3×10^{-6} -n. Bei einer Konzentration von 10^{-6} -n. verschwinden jedoch die Stufen bereits im Ladungsstrom. Unter einer Konzentration von 10^{-4} -n. ist es ausserdem notwendig, den Sauerstoff aus der Lösung zu vertreiben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch Anreicherung des Natriums zu polarographisch brauchbaren Konzentrationen zu gelangen. Als Anreicherungsverfahren wählten wir die Trennung durch Krystallisation mittelst Salzsäuregas, bei der die Hauptmenge des Aluminiums als $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ abgeschieden wird, während das Natrium als NaCl in der Mutterlauge bleibt. Bei einer Einwaage von 1 g Metall wird ein Natriumgehalt von 0,001—0,01% eine Konzentration von 2×10^{-4} bis 2×10^{-3} -n. erhalten. Bei diesen Konzentrationen können genügend hohe Natriumstufen beobachtet werden, ohne dass der Sauerstoff eliminiert werden muss. Da Eisenionen die Natriumstufe stören, werden dieselben mit den noch vorhandenen Aluminiumionen mittelst Ammoniak gefällt, filtriert und hierauf das Filtrat eingedampft und die Ammoniumsalze vertrieben. Das zurückbleibende Natriumchlorid wird mit 2 cm³ Wasser aufgenommen. Durch eine grössere Einwaage kann natürlich die Natrium-Konzentration noch gesteigert werden. Es ist leider nicht zu vermeiden, dass die Analysesubstanz einen ziemlich hohen Blindwert aufweist,

¹⁾ *Bridge* und *Lee*, Eng. Chem., Anal. 4, 265 (1932).

²⁾ *Rohner*, Helv. 27, 268 (1944).

³⁾ *Majer*, Z. anal. Ch. 72, 321 (1933).

⁴⁾ *Heyrovsky*, Polarographie, Verlag Springer, Wien (1941), S. 296.

obschon die Reagenzien noch speziell gereinigt wurden. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurde eine grössere Anzahl von Blindwertbestimmungen ausgeführt. Diese konnte nach einigen anfänglichen Schwierigkeiten genügend genau durchgeführt werden. Der Blindwert wurde aus 10 Bestimmungen, welche zwischen 8 und 12 mm variierten, zu 10 mm Stufenhöhe gemittelt. Alsdann wurde zur Aufstellung einer Eichkurve Fig. 1 geschritten.

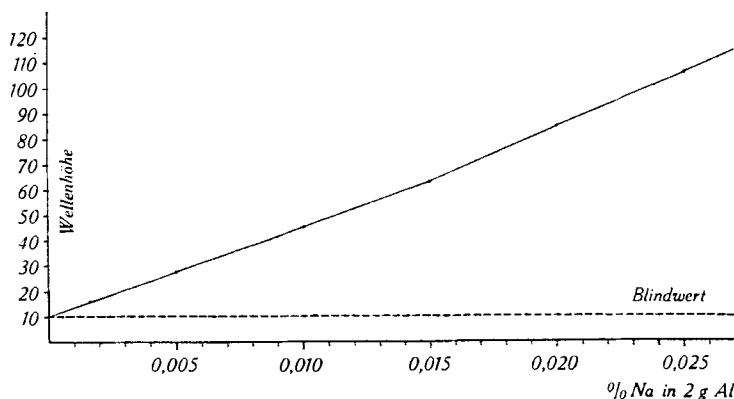


Fig. 1.

Eichkurve zur polarographischen Bestimmung von Natrium in Aluminium.

Arbeitstemperatur: 18° C.

Analysenvorschrift:

2 g Metallspäne werden in einer bedeckten Porzellanschale mittelst 60 cm³ Salzsäure 1:1 gelöst. Bei Raffinal setzt man zur Beschleunigung der Reaktion 6 Tropfen Eisen(III)-chloridlösung (2 g FeCl₃ · 6 H₂O in 100 cm³ H₂O) zu. Man dampft ein bis zur Krystallisation (ca. 28—30 cm³), spült in einen Messzylinder und bringt die Lösung auf 35 cm³. Unter Kühlung wird HCl eingeleitet bis zur Sättigung. Dann wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G 3 abfiltriert. Vom Filtrat werden 25 cm³ in einer Platinschale zur Trockene verdampft. Man nimmt mit 2 Tropfen Salzsäure und Wasser unter Erwärmung wieder auf, verdünnt auf ca. 100 cm³, versetzt mit 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd, kocht und fällt die Sesquioxyde mit ca. 3 Tropfen konz. Ammoniak. Man lässt ca. eine halbe Stunde in der Wärme stehen, filtriert durch ein Weissbandfilter in eine Platinschale und verdampft wieder zur Trockene. Dann stellt man die Schale einige Minuten in den Trockenschrank und während 3 Minuten bedeckt in eine Muffel von 350° C. Dann wird mit 5 cm³ Wasser aufgenommen, erwärmt, nochmals abfiltriert durch ein Weissbandfilter und wieder zur Trockene verdampft. Die dazu verwendete Platinschale wird bedeckt in die Muffel von 350° C gestellt und dort ca. 3 Minuten belassen. Dann nimmt man den Rückstand mit 2,0 cm³ Wasser + 0,2 cm³ 10-proz. Tetramethylammoniumhydroxydlösung + 1 Tropfen 2-n. Phosphorsäure auf.

Diese Lösung, welche sämtliches Natrium enthält, wird bei 1,8—2,2 Volt polarographiert; Empfindlichkeit = $\frac{1}{20}$. Die Stufenhöhe wird bei 2,20 Volt ausgemessen.

Nach dieser Methode wurde eine grosse Anzahl von Aluminiumproben auf Natrium analysiert. Wie aus Tabelle II und III hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen polarographischen und spektralanalytischen Resultaten mit wenigen Ausnahmen befriedigend. Die Reproduzierbarkeit der polarographischen Resultate geht

deutlich aus Fig. 2 hervor. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung (Tabelle I) ausgeführt, wobei die Stufenhöhe der beiden Bestimmungen in der Regel gut übereinstimmen.



Fig. 2.

Ausschnitt aus polarogr. Aufnahmen zur Natriumbestimmung in Aluminium.

- 1 = Blindwert
 2 = Stufenhöhe 33½ mm 0,007% Na
 3 = „ 16 mm 0,002% Na

Tabelle I.

Reinaluminium 99,4—99,5%

| Probe Nr. | Polarographische Doppelbestimmungen | |
|-----------|-------------------------------------|--------|
| | I. | II. |
| 1 | 0,006% | 0,008% |
| 2 | 0,002% | 0,001% |
| 3 | 0,008% | 0,009% |
| 4 | 0,003% | 0,003% |
| 5 | 0,003% | 0,003% |
| 6 | 0,005% | 0,007% |
| 7 | 0,002% | 0,002% |
| 8 | 0,007% | 0,007% |
| 9 | 0,006% | 0,006% |
| 10 | 0,008% | 0,008% |
| 11 | 0,003% | 0,002% |
| 12 | 0,007% | 0,007% |
| 13 | 0,003% | 0,002% |
| 14 | 0,003% | 0,003% |

Tabelle II.
Raffinal

| Probe Nr. | Reinheit % | polarographisch | spektral- analytisch |
|--------------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| 1 | 99,991— 99,997 | <0,001% | 0,0020% |
| 2 | | 0,001% | 0,0017% |
| 3 | | <0,001% | 0,0022% |
| 4 | | 0,001% | 0,0013% |
| 5 | | 0,001% | 0,0013% |
| 6 | | 0,002% | 0,0013% |
| 7 | | 0,001% | 0,0015% |
| 8 | | 0,001% | 0,0017% |

Tabelle III.
Reinaluminium 99,4—99,5%

| Probe Nr. | polarographisch | spektral- analytisch |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| 1 | 0,003% | 0,0024% |
| 2 | 0,001% | 0,0020% |
| 3 | 0,002% | 0,0023% |
| 4 | 0,001% | 0,0018% |
| 5 | 0,002% | 0,0028% |
| 6 | 0,002% | 0,0020% |
| 7 | 0,002% | 0,0024% |
| 8 | 0,003% | 0,0020% |
| 9 | 0,006% | 0,0043% |
| 10 | 0,002% | 0,0024% |
| 11 | 0,006% | 0,0040% |
| 12 | 0,002% | 0,0027% |
| 13 | 0,008% | 0,0044% |
| 14 | 0,003% | 0,0024% |
| 15 | 0,007% | 0,0046% |
| 16 | 0,002% | 0,0026% |
| 17 | 0,003% | 0,0033% |
| 18 | 0,003% | 0,0023% |
| 19 | 0,004% | 0,0029% |
| 20 | 0,001% | 0,0020% |

Zusammenfassung.

Die zur Natriumbestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden werden diskutiert und die polarographische Bestimmung nach *Heyrovsky* auf Roh- und Umschmelzmetallproben angewandt. Dabei zeigte es sich, dass dieselbe bei den üblichen Natriumgehalten von Roh- und Umschmelzaluminium nicht anwendbar ist. Die nötigen Natriumkonzentrationen

werden durch ein Anreicherungsverfahren erreicht und nach Aufstellung einer Eichkurve Resultate erzielt, welche mit spektralanalytischen Werten befriedigend übereinstimmen. Die untere Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei ca. 0,001 %. Trotz relativ grosser Unterschiede in Einzelresultaten, ist die Übereinstimmung zweier völlig verschiedener Untersuchungsmethoden bei den in Frage stehenden Gehalten bemerkenswert. Über die Grössenordnung des in Aluminium enthaltenen Natriums dürfte somit heute kein Zweifel mehr bestehen.

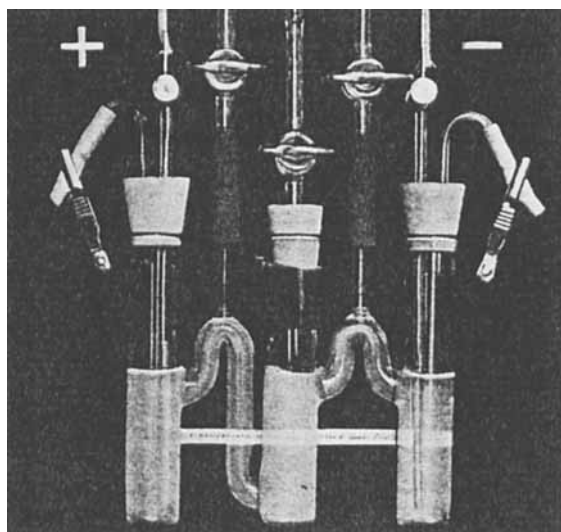
Aluminium-Industrie A.-G.
Zentrallaboratorium der Aluminium-Betriebe.

124. A propos de l'électrodialyse

par Charles Dhéré.

(17 V 44)

Qu'on me doive l'introduction (en 1909) de l'électrodialyse en chimie organique, spécialement en biochimie, c'est ce que personne, depuis longtemps, ne conteste plus, et c'est ce que reconnaissait formellement d'ailleurs M. *Wolfgang Pauli* en me citant dans le premier des intéressants Mémoires qu'il a publiés, depuis 1942, dans ces Acta; seulement, il ajoutait: « Die Versuche von *Dhéré* wurden noch in U-Röhrchen vorgenommen »¹⁾. Or cela n'est pas tout à fait exact.



¹⁾ Helv. 25, 137 (1942).