

171. Konduktometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff, insbesondere zur Ermittlung seines Gehaltes in Aluminium

von H. R. Bolliger und W. D. Treadwell.

(14. IV. 48.)

Es ist von verschiedenen Autoren angenommen worden, dass der Kohlenstoff in Aluminium durch Eisen oder Silicium in Lösung gehalten und bei der Abkühlung in Form der betreffenden Carbide ausgeschieden werden kann. Bei Eisengehalten von 0,5% im technischen Aluminium könnte dieses daher leicht bis 0,03% Kohlenstoff als Fe_3C aufnehmen. Nach den Befunden von *J. Czochralski*¹⁾, *J. Hartnagel*²⁾ und *R. Irmann*³⁾ wird jedoch kohlenstoffhaltiges Eisen von Aluminium nicht in einem Maße gelöst, das merkliche Kohlenstoffgehalte im Aluminium erklären könnte.

Das Carbid Al_4C_3 bildet sich in kleinen Mengen bei der thermischen Reduktion des Aluminiumoxyds mit Kohle, ebenso bei der Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf das Metall von 1300° C an. Auch bei der Schmelzflusselektrolyse entstehen Spuren von Al_4C_3 , die Kohlenstoff in das Metall einführen könnten. Nach *R. Brunner*⁴⁾ scheint die Bildungswärme des Carbids zwischen 20 und 40 kcal zu liegen; bei der Abkühlung zerfällt es unterhalb 1430°. *J. Czochralski*⁵⁾ glaubt, Al_4C_3 bis zu 0,2% im Schliffbild des Al beobachtet zu haben.

Das dem Carbid sehr ähnliche Carbonitrid $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ entsteht nach *M. von Stackelberg*⁶⁾ bei 1800°. Von Wasser wird es weniger leicht zersetzt unter Bildung von Methan und Ammoniak.

Dem gelösten Kohlenstoff im Aluminium schreiben *R. Abt*⁷⁾ und *J. Czochralski*⁸⁾ eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit zu. *J. A. Kljatschko*⁹⁾ und *F. K. Gerke*¹⁰⁾ bringen den Carbidgehalt mit der Tendenz zur Blasenbildung in Beziehung.

Für die genaue Bestimmung der im Aluminium vorhandenen Temper- und Carbidkohle ist wegen der Kleinheit der vorhandenen Mengen an Kohlenstoff keine befriedigende Methode beschrieben worden. Wie haben daher versucht, in Kombination mit der chemischen Zersetzung eine Verbrennung im zirkulierenden Sauerstoffstrom auszuführen.

Die Verbrennung des Aluminiums im trockenen Sauerstoff ist einerseits wegen der Deckschichtbildung, andernseits wegen der sehr

¹⁾ Z. Metallkunde **18**, 121 (1926).

²⁾ Diss. ETH. Zürich (1934).

³⁾ Z. Metallkunde **18**, 64 (1926).

⁴⁾ Schweizer Archiv **6**, 186 (1946).

⁵⁾ Z. Metallkunde **15**, 273 (1923).

⁶⁾ Z. physikal. Ch. Abt. A, **175**, 127 (1935).

⁷⁾ Elektroteehn. Ztschr. **40**, 265 (1919).

⁸⁾ Z. Metallkunde **13**, 588 (1921).

⁹⁾ Cf. C. **1935**, II, 1773.

¹⁰⁾ Cf. C. **1939**, I, 4654.

heftig verlaufenden Verbrennung des Metalls für die Bestimmung des Kohlenstoffes ungeeignet. Die Hauptmenge des Metalls muss zuvor entfernt werden. *Gouthière*¹⁾ versuchte dies durch Umsatz mit Sublimat ($HgCl_2$) in Gegenwart von Wasser, worauf das gebildete Kalomel und Quecksilber im H_2 -Strom abdestilliert werden. Die trockene Verbrennung des Rückstandes bietet nachher keine Schwierigkeiten. Leistungsfähiger ist die Sublimation im HCl -Strom nach *Moissan*²⁾ und diejenige nach *L. F. Hahn*³⁾ im Cl_2 -Strom, die ebenfalls von *H. Löwenstein*⁴⁾ empfohlen worden sind.

Die umständliche nasse Verbrennung mit Chromschwefelsäure wird durch die starke Zerstäubung der Säure bei der Lösung des Metalls infolge hoher Blindfehler sehr unsicher und gestattet dann überdies nur eine Bestimmung des totalen Kohlenstoffgehaltes⁵⁾.

Viel leistungsfähiger ist dagegen die Auflösung des Aluminiums in Natronlauge, wobei das Carbid quantitativ zu Methan zersetzt wird, während die Temperkohle im unlöslichen Rückstand verbleibt. Es handelt sich darum, das Reaktionsgas, bestehend aus sehr grossen Mengen Wasserstoff mit Spuren Methan, zu Wasser und CO_2 zu verbrennen. *J. A. Kljatschko* und *M. A. Barkow*⁶⁾ versuchen dies durch Verpuffung mit Sauerstoff unter verminderterem Druck (Versuchsdauer 3 Stunden). Die von ihnen angegebenen Zahlenwerte im Bereich von 0,05—0,2% für den gebundenen C scheinen uns abnorm hoch. Die entwickelten Gase sind wohl nicht von Phosphor- und Schwefelwasserstoff gereinigt worden.

Für die Bestimmung des Kohlendioxyds im zirkulierenden Sauerstoff kann die gasvolumetrische Methode mit Ausfrieren des CO_2 ⁷⁾ und die Absorption in Lauge mit kolorimetrischer⁸⁾ oder konduktometrischer⁹⁾ Endpunktsbestimmung verwendet werden. Um die Bestimmung mit reichlichem Laugeüberschuss durchführen zu können, wurde von uns das konduktometrische Verfahren gewählt. Reinste Lauge wurde in einer Leitfähigkeitspipette vorgelegt und das CO_2 -haltige Gas bis zur vollständigen Absorption durch die Lösung zirkuliert. Unter genauer Konstanthaltung der Temperatur der Lösung wurde der Rückgang der Leitfähigkeit abgelesen.

¹⁾ Ann. Chim. anal. appliq. I, 265 (1896); Chem. Ztg. Repert. 20, 228 (1896).

²⁾ Bl. [3] II, 1021 (1894).

³⁾ Z. anal. Ch. 80, 192 (1930).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 199, 48 (1931).

⁵⁾ Vgl. z. B. *F. Oschwald*, Diss. ETH. Zürich (1923).

⁶⁾ Cf. C. 1938, II, 1281.

⁷⁾ *T. D. Yensen*, Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd. E.P. 170 594; *L. A. Wooten* und *W. G. Guldner*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 835 (1943); *J. K. Stanley*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 699 (1945).

⁸⁾ *N. A. Spector* und *B. F. Dodge*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19, 55 (1947); *R. Knoepfel*, Diss. ETH. Zürich (1948).

⁹⁾ *I. M. Kolthoff*, Z. anorg. Ch. 112, 155 (1920); *A. Lassieur*, C. r. 206, 606 (1938); *G. Ericson*, Brit. Abstr. 1945, 230; *W. D. Treadwell* und *Th. Zürrer*, Helv. 17, 868 (1934).

Arbeitsweise bei der Auflösung der Legierung und Verbrennung des Gases.

Zur Auflösung der Aluminiumprobe, welche in Form von feinen Bohrspänen vorliegen soll, eignet sich reine ca. 4-n. Natronlauge. Einschlüsse von Kohlenstoff bleiben bei dieser Zersetzung unverändert im Rückstand, während das Aluminiumcarbid vollständig unter Entwicklung von Methan hydrolysiert wird. Um die Zersetzungsgeschwindigkeit möglichst konstant zu halten (unter $3 \text{ cm}^3/\text{Sec}$), ist gelegentlich bei rascherem Verlauf eine Kühlung des Zersetzungsgefäßes mit Wasser erforderlich. Bevor man die Auflösung mit Lauge einleitet, wird die Zersetzungsgeräte mit reinstem Wasserstoff gefüllt. Das entwickelte Gas muss zur vollständigen Befreiung von Schwefel- und Phosphorwasserstoff durch ein mit CrO_3 beschichtetes U-Rohr geleitet werden. Bei unvollständiger Absorption dieser Verunreinigungen werden viel zu hohe Resultate erhalten.

Um die quantitative Verbrennung des Wasserstoff-Methan-Gemisches in einer möglichst kleinen Apparatur zu ermöglichen, wurde das Gas in einen Kreislauf von reinem Sauerstoff eingeführt, in welchem die Verbrennung am palladiinierten Quarzkontakt bei ca. 800° erfolgte und anschliessend die Absorption des CO_2 in einem kleinen Volumen von hochverdünnter Natronlauge. Der Verbrennungsöfen war so angeordnet, dass die Hauptmenge des Kondenswassers aus dem Kreislauf entfernt wurde. Bei Minderdruck wurde neuer O_2 automatisch über ein Kapillarventil in den Umlauf nachgeführt. Der Umlauf des O_2 erfolgte mit Hilfe einer Pumpe mit Quecksilber-Kolben und Glasventilen¹⁾. Zur Bestimmung des absorbierten CO_2 wurde bei konstanter Temperatur die Änderung des Widerstandes gemessen, welcher auf $0,2\%$ genau abgelesen werden konnte.

Die gewählte Versuchsanordnung ist leicht aus Fig. 1 zu ersehen.

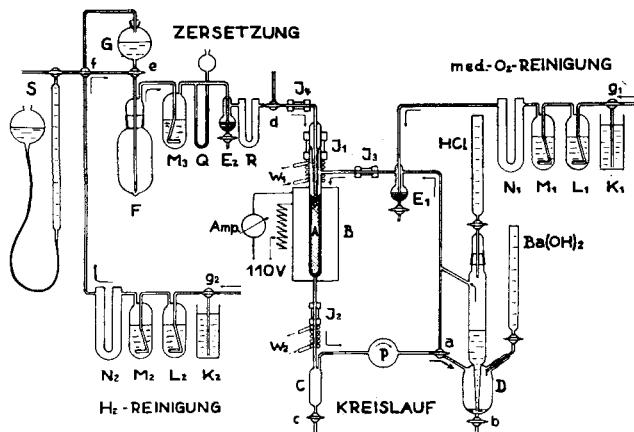


Fig. 1.

F = Zersetzer	D = Absorber und Titriergefäß
G = Zersetzungslauge	E ₁ = O ₂ -Ventil
M ₃ = Waschlauge	J = Al-Stopfbüchsen
Q = Manometer	W = Wasserkühlung
E ₂ = Kapillarventil	K = Druckregler (H_2SO_4)
R = CrO ₃ -U-Rohr	L = Chromschwefelsäurerereinigung
d, e, b = Spülhähne	M = Laugewaschflaschen
B = Verbr.-Ofen	N = Natronalkalirohr
A = Pd-Kontakt	S = Mikrobürette für
C = Kondenswasser	Methaneichung
P = Pumpe	

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell, Quant. Tab., Fig. 38, S. 30 (1938).

Zur Prüfung der Apparatur konnten in der Mikrobürette S gemessene Volumina von CH_4-H_2 -Gemischen in den Zersetzer F eingeleitet werden, während gleichzeitig von g₂ her reiner H_2 zum Transport der Gasmischung nach dem Kontakt A zugeleitet wurde.

Das in Fig. 1 dargestellte Absorptionsgefäß D konnte aus der seitlichen Bürette mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung beschickt und nach Absorption des CO_2 der Überschuss der Lauge mit Salzsäure auf Phenolphthalein schwach rosa unter Verwendung einer Vergleichsfarbe zurücktitriert werden. Der Indikator muss in diesem Falle als wässrige Lösung oder in fester Form, nicht aber in alkoholischer Lösung, zugegeben werden, da Alkoholdämpfe im Umlauf verbrennen und grosse Fehler verursachen würden.

Bei Absorption in Natronlauge unterhalb von 10^{-2}n . ist die Hydrolyse des Carbonats zu berücksichtigen. Die kolorimetrische Endpunktsbestimmung muss dann möglichst weit ins alkalische Gebiet verlegt werden. Mit hochverdünnter Lauge erhält man genaue Resultate bei der Absorption des CO_2 in einem Überschuss von Lauge von mindestens 60%, wobei der Rückgang der Leitfähigkeit bei genau konstanter Temperatur gemessen wird.

Hierzu wurde das in Fig. 2 abgebildete Absorptionsgefäß benutzt, welches mit dem Durchlaufkühler auf $14,50 \pm 0,03^\circ$ gehalten wurde. Der enge Teil der Zelle fasste 10 cm^3 und war mit eingeschmolzenen, schwach platinierten Pt-Elektroden E verschen. Die

Widerstandskapazität wurde mit 0,02-n. KCl-Lösung bestimmt. Zur Aufnahme eines Messpunktes wurde das Gas durch den Hahn a umgeleitet und die Leitfähigkeit der ruhenden Lösung gemessen, wozu jeweils 10 bis 15 Sekunden erforderlich waren. Ein Verbrennungsversuch dauerte ca. 40 Minuten.

Zur Messung der Leitfähigkeit dienten eine Brückenschaltung mit einem Kathodenstrahlzoszillographen als Nullinstrument und symmetrischer Wechselstrom eines Schwingungskreises von 1000 Hz, womit der Widerstand bis auf $0,2\%$ genau abgelesen wurde, was einer Genauigkeit von rund $\pm 0,1 \gamma \text{ C}$ entspricht.

Blindversuche mit gereinigtem Bombenwasserstoff ergaben bei der Verbrennung von 1000 cm^3 bei 750° in 30 Minuten regelmässig einen Rückgang der Leitfähigkeit entsprechend $11 \pm 0,5 \gamma \text{ C}$, die auf Verunreinigungen im Gas (Ölspuren) zurückzuführen sind. H_2O_2 und nitrose Gase konnten in den Verbrennungsgasen nur in Spuren nachgewiesen werden, mengenmässig weniger als 1% des absorbierten CO_2 . Wir hatten vorderhand nicht die Möglichkeit, einen so leistungsfähigen H_2 - und O_2 -Entwickler, der den nötigen Überdruck der Gase lieferte, zu bauen und beschränkten uns daher darauf, die Bombengase mit der notwendigen, sehr konstanten Korrektur zu verwenden.

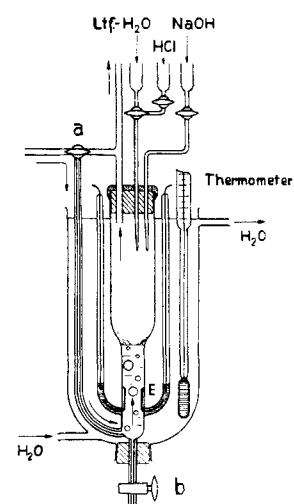


Fig. 2.

Zur Prüfung der Apparatur für die Bestimmung von Aluminium wurde ein inniges Gemisch von möglichst reinen Kriställchen von reingelbem Carbid mit geglühtem Quarzsand hergestellt und gewogene Proben davon in der Apparatur mit Lauge, unter Verwendung von Bombenwasserstoff als Spülgas, zersetzt, verbrannt und das resultierende CO_2 konduktometrisch bestimmt. In grösseren Mengen der Mischung wurde die Methanausbeute des Carbids gasvolumetrisch und daraus der Carbidgehalt des mit Quarz verdünnten Pulvergemisches ermittelt. Bezogen auf den Kohlenstoff konnte die vorgelegte Carbidmenge auf $\pm 0,5 \gamma$ genau bestimmt werden, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Tabelle 1.

γ C vorgelegt als Al_4C_3	6,6	13,5	27,0	40,5	54,0
γ C gefunden . . .	6,1; 7,1	12,8	27,5; 26,8; 26,1	41,1	54,3; 53,5

Die gefundenen Mengen Kohlenstoff stimmen mit den Einwaagen hinreichend gut überein und zeigen, dass die Carbidproben keinen andern Kohlenwasserstoff als Methan geliefert haben.

Analytische Darstellung der gefundenen Leitfähigkeitskurven.

In Fig. 3 ist auf der Abszisse die Leitfähigkeit einer $0,95 \cdot 10^{-2}$ -n. NaOH-Lösung bei 25° dargestellt, in welcher jeweils ein Teil des NaOH durch äquivalente Mengen Soda ersetzt worden ist. Diese Temperatur wurde gewählt, weil die genauen Dissoziationskonstanten der Kohlensäure hier bekannt sind. Auf der Ordinate sind die Mengen Soda in % aufgetragen. Von der reinen Lauge bis zu 100% Soda sinkt die spezifische Leitfähigkeit von $\kappa = 2,300 \cdot 10^{-3}$ auf $1,085 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. In der Figur ist die Tangente an diese Kurve vom Punkte der reinen Lauge aus eingezeichnet, welche unterhalb der gefundenen Kurve verläuft. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt also langsamer ab, als dem Gehalt an Soda entspricht. Diese auffallende Erscheinung hängt mit der Konzentrationsverschiebung der Ionen durch die Hydrolyse zusammen.

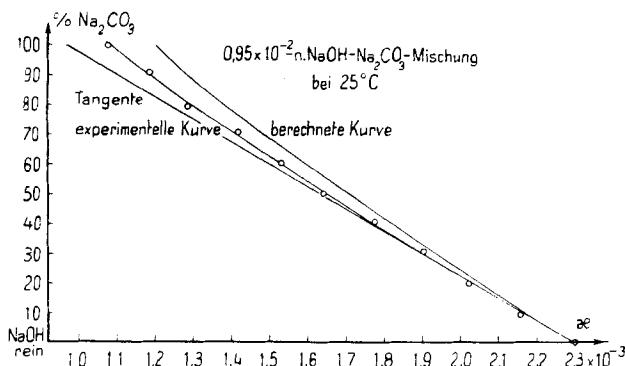


Fig. 3.

Berechnet man nun die Leitfähigkeit im Sinne der klassischen Theorie aus dem Produkt der Ionenkonzentration und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit:

$$\kappa = c \cdot (I_K + I_A) \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

so ergibt sich die oberste in Fig. 3 eingezeichnete Kurve, welche sich mit steigendem Carbonatgehalt immer mehr von der beobachteten

Kurve entfernt, indem sie zu hohe Werte der Leitfähigkeit anzeigt. Dabei sind die Werte der Ordinate, welche die analytische Zusammensetzung des Elektrolyten angibt, für die Anionen korrigiert worden durch Berücksichtigung der Hydrolyse des Carbonations im Sinne der Gleichung:



Dies geschieht wie folgt: Entsprechend Gl. (2) gilt die Hydrolysenkonstante:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{(\text{HCO}_3') \cdot (\text{OH}')}{(\text{CO}_3'')} = \frac{K_w}{K_{S_2}} \quad (3)$$

Bezeichnet man die analytische Konzentration der Soda in der angewandten Lösung mit a und diejenige der Natronlauge mit b , so wird durch die Hydrolyse:

$$(\text{CO}_3'') + (\text{HCO}_3') = a \text{ und } (\text{OH}') - (\text{HCO}_3') = b.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. (3) resultiert:

$$(\text{HCO}_3')^2 + \left(\frac{K_w}{K_{S_2}} + b \right) \cdot (\text{HCO}_3') - \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a = 0 \quad (4)$$

mit der Lösung:

$$(\text{HCO}_3') = - \frac{\frac{K_w}{K_{S_2}} + b}{2} + \sqrt{\left(\frac{\frac{K_w}{K_{S_2}} + b}{2} \right)^2 + \frac{K_w \cdot a}{K_{S_2}}} \quad (5)$$

Bei 25° wurden in der Alkalilösung von $0,95 \cdot 10^{-2}$ -n. Gesamtkonzentration ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$) folgende Hydrogencarbonatkonzentrationen erhalten:

Tabelle 2.

% Soda in der Lauge angewandt	(HCO_3') berechnet nach Gl. (5)	Hydrolysengrad $\frac{(\text{HCO}_3') \cdot 100}{a}$
10	$0,102 \cdot 10^{-4}$	2,15%
20	0,232	2,44
40	0,572	3,01
60	1,292	4,58
80	2,882	7,60
100	8,387	17,70

HCO_3' kommt als neues Anion hinzu; sein Äquivalent ist vom analytischen (CO_3'')-Wert abzuziehen und eine äquivalente Menge OH' -Ionen zum analytischen b -Wert hinzufügen.

Mit diesen Korrekturen ist unter Benützung von Gl. (1) die berechnete Kurve in Fig. 3 erhalten worden, mit durchwegs höheren Leitfähigkeitswerten als in der beobachteten Kurve. Es hat demnach eine mit steigender Carbonatkonzentration zunehmende Hemmung keine Berücksichtigung gefunden, welche nur durch eine verfeinerte elektrodynamische Theorie der Leitfähigkeit erfasst werden könnte.

Eine Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit unter Benützung der *Debye-Hückel'schen* Theorie kommt jedoch zur Zeit nicht in Frage wegen der komplizierten und unübersichtlichen Abhängigkeit des Mitführungs- und Hemmungseffektes in gemischten Elektrolyten¹⁾.

In Anlehnung an das Wurzelgesetz von *Kohlrausch* wurde daher der folgende empirische Ansatz geprüft:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - (a_1 \cdot \sqrt{c_1} + a_2 \cdot \sqrt{c_2}) \quad (6)$$

wobei a_1 sich auf die vorhandenen einwertigen Ionen (OH' , HCO_3') und a_2 auf das Carbonation bezieht. Die Konzentrationen c_1 und c_2 sind der stöchiometrischen Zusammensetzung des Lauge-Soda-gemisches nach Korrektur für die Verschiebung in OH' und HCO_3' durch Hydrolyse nach Gl. (3) entnommen. In der folgenden Tabelle sind diese berechneten Leitfähigkeiten unter Benützung der Gl. (1) und der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c nach Gl. (6) den beobachteten Leitfähigkeiten gegenübergestellt. Zur Ermittlung der Konstanten $a_1 = -2,901 \cdot 10^{-4}$ und $a_2 = 1,174 \cdot 10^{-3}$ dienten die Werte mit 20 % und 80 % Soda.

Tabelle 3.

% Neutralisation	κ experimentell	κ berechnet
0	$2,300 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$2,300 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
10	2,160	2,161
[20]	2,026	2,026]
30	1,899	1,899
40	1,773	1,772
50	1,647	1,648
60	1,528	1,529
[80]	1,290	1,290]
100	1,085	1,087

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werten wird dadurch praktisch vollständig. Es bietet daher keine Schwierigkeiten, die Leitfähigkeiten bis zur nahezu vollständigen Neutralisation auszunützen.

Für den praktischen Gebrauch ist es am einfachsten, nicht über das lineare Gebiet der Kurve hinauszugehen (vgl. Fig. 3), welches bis ca. 35 % der Neutralisation reicht.

Der Rückgang der Leitfähigkeit von Natronlauge in Abhängigkeit von der aufgenommenen Menge Kohlendioxyd wurde durch eine Schar von Eichkurven bei Temperaturen von 0°, 14,50° und 25° festgelegt. Es wurde nur der geradlinige Teil der Leitfähigkeitskurven benutzt, bei welchem bis zu 30 % der NaOH in Carbonat umgewandelt

¹⁾ K. Bennewitz, Physikal. Z. 30, 623 (1929).

sind. In Fig. 4 sind die bei $14,50^{\circ}$ experimentell bestimmten Geraden für Konzentrationen von $1-10 \cdot 10^{-3}$ n. aufgetragen.

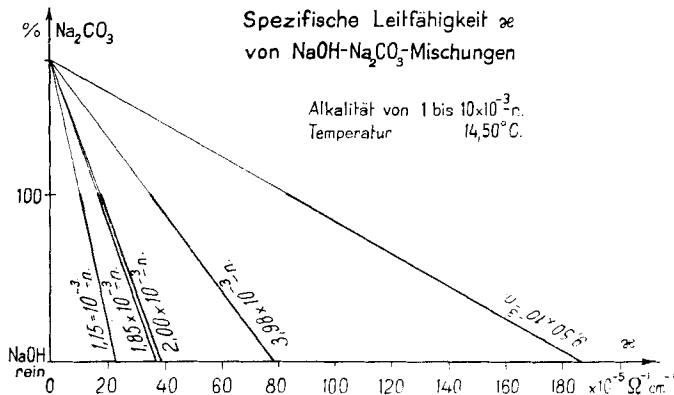


Fig. 4.

Es zeigt sich, dass sich diese Geraden sehr genau auf der Ordinate in einem Punkte schneiden. Für alle zwischen den Grenzwerten 10^{-2} bis 10^{-3} -n. liegenden Laugekonzentrationen ist die zugehörige Tangente an die Leitfähigkeitskurve nach Fig. 4 einzutragen, sowie die Leitfähigkeit der reinen Lauge (Abszisse) bekannt ist.

Werden z. B. $10 \text{ cm}^3 3,00 \cdot 10^{-3}$ -n. NaOH vorgelegt, wobei $\kappa_{(\text{reine NaOH})} = 59,50 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt, so kann die Tangente zum Schnittpunkt gezeichnet werden. Geht nun die Leitfähigkeit bei der Absorption von CO_2 -haltigem Gas auf $\kappa = 54,00 \cdot 10^{-5}$ zurück, so kann sofort mit Hilfe der Eichgeraden der Grad der Neutralisation der Lauge zu 16,5% oder $\eta = 0,165$ abgelesen werden. Bezeichnet c_n die Normalität der vorgelegten Lauge, v ihr Volumen in cm^3 , so findet man die dem absorbierten CO_2 entsprechende Menge Kohlenstoff zu:

$$\gamma C = 12/2 \cdot c_n \cdot v \cdot \eta \cdot 10^6$$

In obigem Beispiel erhält man: $\gamma C = 29,7$.

Zur Kontrolle wurde in einer Apparatur zur kolorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl 1 g der bekannten $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-SiO}_2$ -Mischung im Sauerstoffstrom verbrannt und der Gesamtkohlenstoff gefunden. Eine gleiche Probe wurde zur Ermittlung des gebundenen C in der oben beschriebenen Apparatur mit Lauge zersetzt, der freie Kohlenstoff nach der Auflösung in reduzierender Atmosphäre abfiltriert und wie Stahl verbrannt. Es wurde dabei eine gute Übereinstimmung erhalten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Die Bestimmung des Carbid-C entspricht auf 1,1% genau der Differenz von 1.) und 2.) und zeigt die Brauchbarkeit der nachstehend beschriebenen Carbidbestimmung.

Es wurden eine Reihe von technischen Al-Proben und als Normalmetall Nr. 11, 13 und 14¹⁾ bezeichnete Analysenlegierungen

¹⁾ Nr. 11: 95,80 Al 0,16 Si 2,39 Mg 1,43 Mn 0,22 Fe %

Nr. 13: Rest Al 0,11 Si 7,05 Mg 0,42 Mn 0,17 Fe %

Nr. 14: 98,1 Al 0,25 Si — 1,55 Mn 0,19 Fe %

Tabelle 4.

Kohlenstoffart	Menge	Bestimmungsmethode
1. C _{total}	87 γ	Verbrennung im O ₂ -Kreislauf, CO ₂ -Bestimmung durch Titration, photoelektrisch.
2. C _{frei}	35 γ	Verbrennung des Rückstandes nach Zersetzung mit Lauge, Titration photoelektrisch.
3. C _{als Al₄C₃}	53 γ	Zersetzung mit Lauge, Verbrennung des Methans, konduktometrische Bestimmung des CO ₂ .
C _{frei} + C _{als Al₄C₃}	88 γ	Differenz mit 1): 1 γ = 1,1%

der Firma *Dujardin*, Düsseldorf, gemeinsam mit *R. Knoepfel*¹⁾, auf ihren Gehalt an Carbidkohlenstoff untersucht.

Zu dem Zweck wurden Proben von 0,2 bis 1,0 g in Form von feinen Bohrspänen, die sorgfältig mit Äther gereinigt und im Vakuum getrocknet worden waren, verwendet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Al-Sorte	γ Carbid-C gef.	% Carbid-C gef.
Technisches Al.	0,9	< 0,0001
Nr. 11 Normal-Al-Metall . . .	2,0	0,0002
Nr. 13 Normal-Al-Metall . . .	1,6	0,0002
Nr. 14 Normal-Al-Metall . . .	0,8	< 0,0001

Wie man sieht, handelt es sich um sehr geringe Gehalte an Carbidkohlenstoff, welche gegenüber den von *J. Kljatschko*²⁾ angeführten Werten, im Bereich von 0,196%, in der Größenordnung abweichen. Werte bis zu 0,2% können vorgetäuscht werden, wenn man es unterlässt, die Gase von mitgeführtem Schwefel- und Phosphorwasserstoff mit CrO₃ zu reinigen.

Da bei der Zersetzung von Al₄C₃ mit NaOH der gesamte carbidische Kohlenstoff in den gasförmigen Zersetzungprodukten nach den Befunden von Tabelle 1 erfasst wurde, konnten im technischen Aluminium sowie in den angeführten Legierungen keine merklichen Mengen von Aluminiumcarbid festgestellt werden.

Bestimmung von festem Kohlenstoff.

Die sehr bequeme konduktometrische Bestimmung der Kohlensäure unter Verwendung von zirkulierendem Sauerstoff konnte mit einer einfachen Abänderung der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur für

¹⁾ R. Knoepfel, Diss. ETH. Zürich (1948).

²⁾ Cf. C. 1938, II, 1281.

die Bestimmung von festem Kohlenstoff verwendet werden. Fig. 5 zeigt die hierfür gewählte Versuchsanordnung.

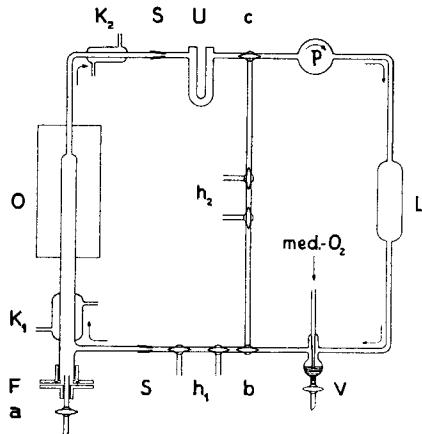


Fig. 5.

O = Ofen mit Quarzrohr	U = Cr ₂ O ₃ -Rohr
F = Flanschenverschluss	P = Pumpe
K = Wasserkühler	V = Sauerstoff-Ventil
S = Quarz-Glasschliffe	L = Absorptions- und Leitfähigkeitsgefäß
h_1, h_2 = Anschlüsse für Gasrezipient	

Als Verbrennungsraum dient ein 1,7 cm weites und 15 cm langes Quarzrohr mit Ardordrahtheizung, welche Temperaturen bis 1200° ermöglicht. An das Verbrennungsrohr sind die Kühler K₁ und K₂ angeschmolzen. Daran ist ebenfalls der Metallflansch mit Picein angekittet (F), an welchen der Verschluss mit einem eingelassenen dünnen Gummiring durch 4 Schrauben gepresst wird.

Die vorhandenen Hähne und Schliffe S sind mit speziellem Vakuumfett von kleinem Dampfdruck gedichtet. Das mit Chromsäureanhydrid beschickte U-Rohr hält die sauren Verbrennungsgase ausser Kohlensäure und das von den Proben noch abgegebene Wasser zurück. Die Quecksilberpumpe besorgt den Umlauf. Das Hg-Ventil lässt den gereinigten Medizinsauerstoff in dem Mass in den Kreislauf einströmen, wie er in der Apparatur verbraucht wird. L soll das Leitfähigkeitsgefäß mit Büretten nach Fig. 2 darstellen. Der Thermostat und die Wheatstone'sche Brückenschaltung unter Benützung des Kathodenstrahloszillographen werden in gleicher Weise wie vorhin verwendet. Durch den Hahn a wird gespült und beim Anheizen der Druck ausgeglichen. Die Hähne h₁ und h₂ dienen zur Einschaltung eines Rezipienten für die Analyse von Gasen (bei h₁ in Kombination mit einer Verbrennung und bei h₂ zur Bestimmung von sauren Gasen, welche durch Absorption in L gemessen werden).

Zur Vorbereitung eines Versuches wird der grosse Umlauf mit Sauerstoff gespült. Dann wird die gewogene Probe im Porzellanschiffchen, das zur Verhinderung des Anschmelzens mit zwei Platindrähten umwickelt ist, in den Verbrennungsofen eingeschoben und die Flansche verschlossen. Der Ofen wird weiter mit Sauerstoff ausgespült unter Öffnen von a. Dann werden die letzten CO₂-Spuren durch Betätigung der Umlaufpumpe während 3 Minuten aus dem Zirkulationsgas entfernt. Das Absorptionsgefäß wird nochmals entleert, mit Lauge nachgespült und mit genau 10 cm³ NaOH neu beschickt. Nach 3 Minuten Anheizung wird der Druck, wenn nötig, kurz ausgeglichen und die Pumpe eingeschaltet. Die Verbrennung ist in 25—30 Minuten beendet.

Zur Eichung der konduktometrischen Zelle für die Kohlensäurebestimmung wurden durch Verdünnen mit reinem Stickstoff geeignete Mengen von CO₂ in die Apparatur ein-

geführt und wie weiter oben angegeben die Leitfähigkeit gemessen. Diese Werte lagen auf einer Geraden, die sich genau mit der Leitfähigkeitstangente deckte.

Die Proben von Aluminium-Metall wurden in einer Wasserstoffatmosphäre mit Natronlauge zersetzt, hierauf der Rückstand in einem ausgeglühten Filterrohr aus Quarzglas, welches mit Asbest beschickt war, abfiltriert und mit Wasser sehr gründlich bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dieser Niederschlag wurde nach sorgfältiger Trocknung mit dem Filterrohr zur Verbrennung in den Ofen eingeführt. Gleichmässiges Arbeiten war Voraussetzung, damit der Blindfehler konstant blieb.

Zur Beantwortung der Frage, ob der Kohlenstoffgehalt durch Legierungsmetalle vermehrt werden kann, wurden Aluminiumproben unter Zusatz von Eisen, Silicium und feinverteilter Kohle im Graphittiegel unter einer NaCl-KCl-Decke eingeschmolzen und während 80 Minuten auf 850° erhitzt¹⁾. Zur Analyse dieser Legierungen wurden Bohrspäne von 0,1 g verwendet, die sich in 4-n. NaOH gut zersetzen liessen. Die Ergebnisse der Verbrennung der Rückstände sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Probe	% C _{frei}	% C _{als Al₄C₃}
Technisches Al.	0,027	< 0,0001
Nr. 11 Normal-Al-Metall . . .	0,067	0,0002
Nr. 13 Normal-Al-Metall . . .	0,055	0,0002
Raffinal	0,003—0,008	
Raffinal + C geschmolzen . . .	0,010—0,018	
Al-Leg.: 0,1—1,5% Fe	0,006—0,032	< 0,0001
Al-Leg.: 0,01—5,0% Si	0,008—0,027	

Bis zu Temperaturen von 850° scheint somit keine merkliche Menge von Kohlenstoff als Al₄C₃ vom Aluminium aufgenommen zu werden. Aber auch die Einschlüsse von Kohlenstoff oder Carbiden der Legierungsmetalle erreichten nur einige hundertstel Prozente.

Weitere Anwendungen.

Stahlanalyse: Von einem BBC-Stahl wurden Bohrspäne von 50 bis 100 mg in der Apparatur bei 1100° verbrannt, die gebildete Kohlensäure in 2·10⁻³-n. NaOH aufgefangen und der CO₂-Gehalt konduktometrisch ermittelt: gefundener Kohlenstoff 0,113 bis 0,116% (Wert der Werkanalyse 0,114%).

Kohlendioxydbestimmung der Luft: An den Hähnen bei h₂ wurde ein Rezipient von genau bekanntem Volumen eingeschaltet, welcher mit Luftproben beschickt war. Für reine Aussenluft reichte ein Gefäß von 60 cm³. Während 15 Minuten wurde diese Probe mit CO₂-freier Luft gewälzt und die vorhandene Kohlensäure in 10⁻³-n. Lauge absorbiert. In Tabelle 7 sind einige Versuchsresultate angeführt:

Tabelle 7.

Bedingungen	Vol.-% CO ₂
Aussenluft im Sommer (ETH. Zürich)	0,0390
	0,0395
Aussenluft bei Schneefall (ETH.). . .	0,0288
	0,0291
Laboratoriumsluft (ETH.).	0,0848
	0,0851

¹⁾ Vgl. H. R. Bolliger, Diss. ETH. Zürich (1948).

Unmittelbar nach einem heftigen Schneefall wurden im Hofe des Institutes Luftproben genommen und in der eben beschriebenen Weise analysiert. Hierbei konnte einwandfrei ein unter dem normalen Mittelwert (0,035%) liegender CO_2 -Gehalt von 0,029% beobachtet werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren, nicht publizierten Beobachtungen aus unserm Laboratorium.

Bestimmung der Atmung von Pflanzenteilen: Es wurden einige Versuche über die Atmung von Grasspitzen ausgeführt. Es genügte, kleine Proben von 11—16 mg in einen Rezipienten von ca. 70 cm^3 bei h_2 in den Kreislauf einzuschalten, während $7 \text{ cm}^3 10^{-3}\text{-n. NaOH}$ vorgelegt wurden. Der Umlauf wurde jeweils 8 Minuten stillgelegt und dann 2 Minuten betätigt. (Hubzahl 120/Min. zu 2 cm^3 pro Hub ergibt eine Geschwindigkeit des Transportgases von $240 \text{ cm}^3/\text{Min.}$; Gesamtvolumen 211 cm^3 .) Auf diese Weise wurde ein gleichmässiger und weitgehender, jedoch nicht ganz vollständiger Entzug der Kohlensäure während den einzelnen Beobachtungen herbeigeführt, um den normalen Prozess der Atmung nicht stark zu stören. Die Ergebnisse solcher Versuchsreihen von zwei ungleich grossen Grasspitzen (*Poa pratensis*) sind in Fig. 6 dargestellt. Die Probe I wurde im Dunkeln gehalten, ebenso Probe II bis 60 Minuten und dann mit einer gewöhnlichen Glühlampe belichtet (III). Eine deutliche Verminderung der CO_2 -Abgabe war festzustellen. Mit 10 bis 20 mal grösseren Grasproben sind ähnliche Atmungskurven vor einiger Zeit von *W. D. Treadwell* und *Th. Zürrer*¹⁾ mitgeteilt worden.

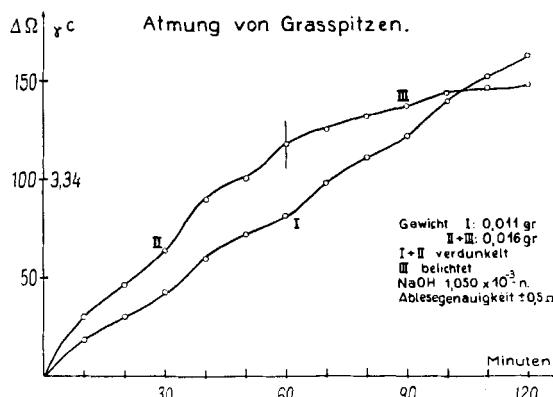


Fig. 6.

Es wurde ferner die CO_2 -Abgabe lebender Weizenkörner von 1947 untersucht. 200 Körner wurden während 20 Stunden in CO_2 -freier Luft aufbewahrt und hierauf der Rezipient an den gereinigten Kreislauf bei h_2 eingeschaltet. In mehreren Versuchen konnte nur eine Kohlendioxydabgabe entsprechend $0,9\text{--}1,0 \gamma \text{ C}$ beobachtet werden, ein Betrag, welcher nahe an der Fehlergrenze der verwendeten Apparatur lag.

Die Verbrennung scheint auch geeignet zu sein, um in komprimierten Gasen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon den Gehalt an Oldämpfen durch ihre Verbrennung zu CO_2 zu messen. Versuche mit Proben von 100 cm^3 technischem Argon²⁾, wobei die Verbrennung bei 1100° im grossen Kreislauf von Fig. 5 ausgeführt und 10^{-3}-n. NaOH vorgelegt wurde, ergaben Ölspuren unter $0,3 \gamma \text{ C}$, einem Partialdruck von unter $10^{-4} \text{ mm Quecksilber}$ entsprechend. Mit Versuchen zur Bestimmung des Dampfdruckes von Vakuumölen bei höheren Temperaturen haben wir begonnen.

¹⁾ Helv. 17, 886 (1934).

²⁾ Technisches Argon wurde uns von Herrn *H. Dumont*, Genf, zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm hier unsern Dank aussprechen möchten.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche über die Bestimmung des Carbid- und des Gesamtkohlenstoffes in Aluminium beschrieben, die auf einer Verbrennung im zirkulierenden Sauerstoff beruhen. Das gebildete Kohlendioxyd wird nach Absorption in Natronlauge konduktometrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5 \gamma$ C bestimmt.

Es wird gezeigt, dass bis zu 850° Aluminium auch in Berührung mit Eisen und Silicium noch keine merklichen Mengen von Kohlenstoff aufzulösen vermag.

Weitere Beispiele für die Verwendung der Methode (Mikrokohlenstoffbestimmung in Stahl, Rückgang des CO_2 -Gehaltes in Luft bei Schneefall, Atmung kleiner Grasspitzen) werden mitgeteilt.

Ein Teil der benötigten Apparaturen konnte aus den Mitteln des *Aluminumfonds* angeschafft werden, wofür wir an dieser Stelle unsern Dank aussprechen möchten.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

172. Dielektrische Relaxation von Hochpolymeren. I.

von Werner Kuhn.

(16. VI. 48.)

Es hat sich gezeigt, dass der Abstand h zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Z-gliedrigen Fadenmolekel ein Parameter ist, durch welchen der „Zustand“ einer solchen Molekel weitgehend festgelegt ist.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, dass wir auch das dielektrische Verhalten solcher Moleküle, namentlich in Lösung, weitgehend verstehen können, wenn wir die Frage nach der Orientierung sowie den spontanen oder erzwungenen Längeänderungen des Vektors h beantworten können.

Zwar wird sich zeigen, dass Orientierung und Grösse des dem Gesamtfaden zuzuordnenden Dipolmomentes μ_{ges} im allgemeinen durch die Orientierung und den Betrag des Vektors h bei weitem nicht eindeutig bestimmt sind. Wir werden aber zeigen können, dass das der Ausbildung und Orientierung des Dipolmomentes entsprechende Relaxationszeitspektrum mit dem der Deformation und der Orientierung der Vektoren h entsprechenden Relaxationszeitspektrum übereinstimmt. Der Nachweis dieses für die Auffindung und Deutung des dielektrischen Relaxationszeitspektrums wichtigen Zusammenhangs wird uns im vorliegenden Teil I beschäftigen, während die tatsächliche Berechnung des Relaxationszeitspektrums in einem späteren Teil II behandelt wird.