nur von ihnen erprobte Verfahren¹⁾ gebracht haben, bildet einen besonderen Vorzug des vom Verlag wieder sehr gut ausgestatteten Werkes, welches somit den auf diesem Gebiete arbeitenden Fachgenossen als bewährter Ratgeber empfohlen werden kann.

Schröder.

Bei der Untersuchung des Aluminiums und seiner Legierungen unterscheiden J. J. Fox, E. W. Skelton und F. R. Ennos²⁾ drei Gruppen derselben und lassen, je nach der Zugehörigkeit zu einer dieser Gruppen, Abweichungen in der Methode eintreten. Zur ersten Reihe gehört Handelsaluminium, zur zweiten Gruppe zählen kupferreiche und zinkarme Legierungen und zur dritten solche mit hohen Zink- und niedrigen Kupfergehalten. Um die Legierungen zu lösen, wendet man entweder den vollständigen Aufschluss mittels Säure oder die teilweise Zersetzung mit Hilfe von Ätznatron an, wobei im letzteren Falle Aluminium und Zink in Lösung gehen. Der zweite Weg ist häufig vorteilhafter, und zwar deshalb, weil man gleich Zink und Aluminium vom Kupfer und Eisen getrennt hat. Doch muss beachtet werden, dass bei grösseren Zinkmengen der in Alkalilauge ungelöste Metallschwamm nicht zu vernachlässigende Anteile des Zinks zurückhält. Man wird daher bei hochzinkhaltigen Legierungen den sauren Aufschluss mit Vorteil anwenden.

Die Gegenwart von Zinn ist bisher wenig beobachtet worden. Die Verf. fanden in zahlreichen Fällen 0,2—2 % Zinn, besonders in stark zinkhaltigen Legierungen. Für die Kupferbestimmung ist die elektrolytische Methode anzuempfehlen. Bei der Elektrolyse wird an Stelle des Salpetersäurezusatzes ein solcher von Wasserstoffperoxyd vorgeschlagen; wodurch ein glänzender Kupferbeschlag erhalten und die nachherige Elektrolyse von Zink und Eisen in alkalischer, nitratfreier Lösung ermöglicht wird.

Bei unbekannten Legierungen ist es erforderlich, sich durch eine qualitative Prüfung von den ungefähren Mengenverhältnissen der einzelnen Metalle ein Bild zu machen. Einen wesentlichen Anhalt hierfür bietet schon das Aussehen der Späne. Reines Aluminium lässt sich schwer bohren und die Späne verstopfen den Bohrer, während Legierungen mit viel Kupfer und wenig Zink bläuliche, kurze, hochzinkhaltige Legierungen dagegen weisse, lange Späne geben. Zur qualitativen Analyse löst man etwa 1 g in 40 ccm 10 % iger Natronlauge, dekantiert vom übriggebliebenen Metallschwamm in ein Becherglas und fällt das Zink mittels

¹⁾ Bei der Phosphorbestimmung in vanadinhaltigem Material hätte wohl der Umstand, dass die Vanadinsäure nicht nur den Niederschlag verunreinigen, sondern auch nach den Feststellungen der Chemiker-Kommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute einen erheblichen Teil des Phosphors in Lösung halten kann, betont und darauf hingewiesen werden müssen, dass zur Vermeidung dieser Fehlerquelle die vorherige Reduktion des fünfwertigen Vanadins unbedingt notwendig ist. Vgl. diese Ztschrft. 60, 245 (1921). Bei dem Zirkonbestimmungsverfahren erscheint es dem Ref. nicht ausgeschlossen, dass der erhaltene Niederschlag noch etwas TiO_2 oder Al_2O_3 enthalten kann. Schr. — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 37 328 (1918).

Schwefelnatrium. Aus der Menge des erhaltenen Niederschlages beurteilt man den Zinkgehalt. Die im Lösegefäß zurückbehaltenen Metalle dekantiert man mit Wasser, löst in Salpetersäure und macht hierauf ammoniakalisch. Die Blaufärbung zeigt den Kupfergehalt an. Man entfernt das Kupfer durch Schwefelwasserstofffällung und fällt in der mit Brom oxydierten Lösung mit Ammoniak das Eisen und das Aluminium. Ist Nickel anwesend, so macht sich dies durch eine Blaufärbung des Filtrates vom Eisen und Aluminium bemerkbar. Schliesslich folgt noch die Prüfung auf Magnesium. Für unlegiertes Aluminium oder solches mit wenig Zink wird folgender Gang beschrieben:

2 g werden in 70 *ccm* 10%iger Natronlauge gelöst, der Rückstand durch einen Goochtiegel filtriert, mit heissem Wasser gewaschen, in wenig Salpetersäure in Lösung gebracht und diese mit 10 *ccm* Schwefelsäure abgeraucht. Die erkaltete Flüssigkeit wird auf 50 *ccm* verdünnt und Bleisulfat und Kieselsäure abgeschieden. Das Bleisulfat wird mit heisser Ammoniumacetatlösung ausgelaugt, über das Sulfid in Sulfat übergeführt und gewogen. Bei wenig Silicium kann man das Gemenge von Kieselsäure und Bleisulfat wägen, das Bleisulfat durch Ammoniumacetat ausziehen und die verbleibende Kieselsäure in Abzug bringen. Das Mangan wird nach der Wismutatmethode bestimmt.

Zur vollständigen Analyse wird 1 g der Legierung mit 10 *ccm* Salpeter-Schwefelsäure (300 *ccm* konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 300 \text{H}_2\text{O} + 200 \text{ccm HNO}_3$ 1,42) versetzt. Die anfangs lebhafte Einwirkung wird bald träge, und nun werden nochmals 15 *ccm* der Säure zugefügt. Der Aufschluss wird unter stetem Rühren mit einem Glasstab bis zur starken Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Silicium und Blei werden in der oben angegebenen Weise ermittelt, Kupfer elektrolysiert und das Bad mit Schwefelwasserstoff auf Zinn geprüft. Das Filtrat von letzterem wird mit 7 g Weinsäure versetzt und ammoniakalisch gemacht. Ist kein Nickel in der Legierung, so enthält eine entstehende Fällung Eisen, Mangan und Zink, die in bekannter Weise getrennt werden. Sollte Nickel zugegen sein, so ist es am besten, dieses in besonderer Einwaage mit Dimethylglyoxim zu bestimmen. Im Filtrat von den Sulfiden wird das Magnesium wie üblich gefällt.

Für hochzinkhaltige Legierungen geben die Verff. noch eine Schnellmethode an:

1 g der Späne wird, wie vorhin angegeben, in Salpeter-Schwefelsäure gelöst, von Kieselsäure etc. abfiltriert und die etwa 100 *ccm* betragende Flüssigkeit mit 7 *ccm* Wasserstoffperoxyd versetzt. Die kalte Lösung wird bei einer Stromstärke von 2 Amp. der Schnellelektrolyse unterworfen, die 10 Minuten nach Entfärbung der Lösung als beendet anzusehen ist. Die kupferfreie und auf Zinn geprüfte Lösung wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Bromwasser oxydiert und nach Zusatz von 1 g Weinsäure mit einem Überschuss 50%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Bei Gegenwart von Magnesium fällt

Magnesiumhydroxyd aus, das abfiltriert und als Pyrophosphat zur Wägung gebracht wird. Das alkalische Filtrat wird anfangs eine halbe Stunde bei 1,7 Amp. und hierauf ebenso lange bei 2 Amp. elektrolysiert, wobei sich auf der Kathode alles Eisen und Zink, gegebenenfalls noch Nickel und Mangan niederschlagen. Der Beschlag wird in 30% iger Schwefelsäure gelöst und das Eisen mit Permanganat titriert. Sind Nickel und Mangan zugegen, so werden diese in einem aliquoten Teil der Lösung bestimmt.

Brzeziner.

Eine neue Methode zur volumetrischen Nickelbestimmung beschreibt Gino Zuccari¹⁾. Die Grundlage des Verfahrens bietet eine Reaktion des Nickels mit Nitroprussidnatrium. Anregung gab eine analoge Reaktion der Kupfersalze, die schon früher vom Verfasser zu einer volumetrischen Kupferbestimmung ausgewertet wurde. Nickelsalze reagieren mit Nitroprussidnatrium entsprechend der Gleichung:

wobei das Nitroprussidnickel ausfällt. Man verwendet entweder eine $\frac{n}{2}$ -Lösung des Reagenses, dann sind die *ccm* mit 0,01467 zu multiplizieren, oder es werden zur Vereinfachung der Rechnung 50,771 g des Salzes im Liter gelöst, damit 1 *ccm* der Titerflüssigkeit bei 1 g Einwage 1% Nickel entspricht.

Man lässt unter stetem Umschütteln in die schwach saure Lösung des Nickelsalzes die Titerflüssigkeit bis zur Entfärbung zutropfen. Ist dieser Punkt erreicht, so filtriert man einige Tropfen in ein Reagenzglas ab und prüft, ob mit Schwefelnatriumlösung noch schwarzes Nickelsulfid ausfällt. In diesem Falle muss noch weiter titriert werden.

Brzeziner.

Zum Nachweis von Spuren von Aluminium verwendet G. H. Petit²⁾ ein Verfahren, das auf der Überführung des Aluminiums in das wasserlösliche Bariumaluminat beruht. Im Gang der Analyse fällt man gewöhnlich Eisen, Chrom und Aluminium mit Ammoniak. Den gut ausgewaschenen Niederschlag spritzt man in ein Becherglas, bringt 2 g Bariumhydroxyd hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden (nicht länger). Man filtriert, kocht das salzsauer gemachte Filtrat zwecks Entfernung der Kohlensäure, fällt mit Ammoniak, das über Chlorbarium aufbewahrt war, die Tonerde, die sich leicht von dem später infolge der Luftkohlensäure ausfallenden Bariumkarbonat unterscheiden lässt. Bei Spuren von Aluminium säuert man anstatt mit Salzsäure mit Schwefelsäure an, um gleichzeitig das Bariumion auszufällen und arbeitet in möglichst konz. Lösung. Handelt es sich darum, Spuren von Aluminium in Gegenwart von Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Kieselsäure nachzuweisen, so geht man von den

¹⁾ Boll. Chim. Farm. **59**, 25 (1920); d. Chem. Zentrbl. **91**, II, 679 (1920).

— ²⁾ Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**, 66 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, I, 818 (1914).