

die absoluten Werte für die Leitfähigkeit des Meerwassers: diese ist zum Beispiel bei 25° C. und einem Salzgehalt von $20,14 \text{ ‰} = 0,03248$.

Der Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms ist von J. Wade und H. Finnemore¹⁾ festgestellt worden.

Da aus Azeton dargestelltes Chloroform in der anästhesierenden Wirkung hinter den aus Alkohol hergestellten Präparaten zurückblieb, untersuchten die Verfasser beide Proben. Es ergab sich, dass das aus Alkohol hergestellte Chloroform etwa $0,05 \text{ ‰}$ Chloräthyl enthält, und dass dadurch der Siedepunkt des Chloroforms erniedrigt wird. Der Siedepunkt verschiedener Gemische von Chloroform, Alkohol und Wasser wurde ermittelt.

Die Natur einer Lösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung ist schon des öfteren Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Jakowkin²⁾ und später Dawson³⁾ fanden, dass sich eine solche Lösung verhält, als ob sie die Verbindung KJ_3 enthielte. Dawson stellte in seinen theoretischen Erwägungen fest, dass die Ionisationskonstante von KJ und KJ_3 gleich seien. Bestätigt wird das durch die bei der Messung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der J' - und der J_3' -Ionen von C. H. Beagers und D. L. Chapman⁴⁾ erhaltenen Resultate. Die Messung geschah durch die Vergleichung der mit demselben Strom zur Anode übergeführten Menge Jod in wässrigen Lösungen, die einerseits Jodkalium, andererseits Jod in Jodkalium enthielten, ferner durch Ermittlung der Leitfähigkeit der beiden Lösungen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen. Im Anschluss an den früheren Bericht über die Bestimmung und die Trennung des Aluminiums⁵⁾ berichte ich weiter über die Analyse des

1) Journal of the chemical Society **85**, 938; durch Zeitschrift f. physikal. Chemie **52**, 111.

2) Journal of the chemical Society **13**, 539.

3) Ebenda **37**, 633.

4) Ebenda **85**, 1305.

5) Diese Zeitschrift **44**, 710 u. 769 (1905).

metallischen Aluminiums und der Aluminiumlegierungen. Die Arbeiten, welche diesen Gegenstand behandeln, liegen zwar schon weiter zurück, haben aber bisher an dieser Stelle noch keine Besprechung gefunden.

Die bei der Analyse des Aluminiums in Betracht kommenden Verunreinigungen sind hauptsächlich Silizium, Eisen und Kupfer; ausserdem können in geringerer Menge oder in Spuren vorhanden sein: Kohlenstoff, Natrium, Kalzium, Blei, Titan, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Schwefel.

F. Regelsberger¹⁾ hat zur Analyse des Aluminiums die folgende technische Methode vorgeschlagen. 2—4 g Aluminiumschnitzel werden in einer geräumigen Platinschale bei aufgelegtem Platindeckel mit der 6-fachen Menge reinem Ätzkali und etwa 50 cc warmem Wasser behandelt. Nach beendeter Lösung neutralisiert man mit Salzsäure und bestimmt die Kieselsäure in üblicher Weise.

Das Aluminium zum Zwecke der Siliziumbestimmung in Salzsäure zu lösen, ist unzulässig, da sich hierbei nach F. Sibbers²⁾ Siliziumwasserstoff entwickelt. Die Bildung des letzteren lässt sich jedoch verhindern, wenn man ein oxydierendes Lösungsmittel anwendet.

Regelsberger empfiehlt daher auch das nachstehende Verfahren. Man übergiesst 4 g Aluminium nach und nach mit 80 cc starkem Königswasser und kocht die erhaltene Lösung mit 30 cc konzentrierter Schwefelsäure ein, worauf man vorsichtig mit 150—200 cc Wasser versetzt und filtriert. Der gut ausgewaschene Rückstand wird gegläht, gewogen und die vorhandene Kieselsäure durch Abrauchen mit Flusssäure und nochmaliges Glühen und Wägen bestimmt. Zeigt der verbleibende Rückstand nicht die rein rote Farbe des Eisenoxyds, so enthält derselbe graphitisches Silizium, das durch Erhitzen mit einem Gemenge von Flusssäure und etwas konzentrierter Salpetersäure oxydiert und verflüchtigt und durch abermaliges Glühen und Wägen bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Eisens löst man 3 g Aluminium in 50 cc 40-prozentiger Kalilauge, versetzt mit 200 cc verdünnter Schwefelsäure von 1,16 spezifischem Gewicht, kocht bis zur Klärung und titriert das Eisen nach dem Abkühlen mit Permanganatlösung.

Zum Zwecke der Aluminiumbestimmung werden 2 g Aluminium in nicht zu konzentrierter Kalilauge gelöst und von der auf 200 cc

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 360, 442 und 473.

2) Pharm. Zeitung 42, 622.

gebrachten Lösung 50 cc durch Kochen mit 20 g Ammonnitrat gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird gegläht und gewogen. In einem Teil des fein gepulverten Niederschlags wird sodann etwa beigemengtes Alkali durch Auskochen mit Wasser entfernt und in einem anderen Teil durch Aufschliessen mit Kaliumbisulfat die mit gefällte Kieselsäure bestimmt und in Abzug gebracht.

A. E. Hunt, G. H. Clapp und J. O. Handy¹⁾ lösen zur Bestimmung des Gesamt-Siliziums 1 g der Metallspäne in 15 cc Salpetersäure, von 1,2 spezifischem Gewicht, und 2 cc konzentrierter Salzsäure, indem sie gegen Ende der Operation nochmals 2 cc Salzsäure zugeben, verdampfen mit 20 cc konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten reichlicher Schwefelsäuredämpfe und kochen nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure auf. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser, heisser 30-prozentiger Salzsäure und wieder mit Wasser aus, schmilzt mit 3 g Natriumkarbonat und scheidet die Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze wie zuvor ab.

Die Verfasser haben die Eigenschaften des im Aluminium erhaltenen graphitischen Siliziums festgestellt und gefunden, dass dasselbe beim Glühen an der Luft zwar langsam, aber doch sehr merklich oxydiert wird, so dass diejenigen Methoden als fehlerhaft zu bezeichnen sind, welche die Unveränderlichkeit des Siliziums beim Glühen voraussetzen. Ebenso findet eine teilweise Oxydation des Siliziums beim Erhitzen mit 40-prozentiger Kalilauge statt, während es beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten oder Nitraten rasch oxydiert wird. Zur Trennung des Siliziums und der Kieselsäure halten es die Verfasser für am besten, das Gemenge von Silizium und Kieselsäure in einem Gooch'schen Tiegel auf einem nach besonderer Vorschrift hergestellten Filter von Platinschwamm zu sammeln und bei 80° C. getrocknet zu wägen. Durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure wird alsdann die Kieselsäure gelöst, das zurückbleibende Silizium mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 80° C. getrocknet und gewogen.

Nach einer späteren Mitteilung löst J. O. Handy²⁾ bei der Bestimmung des Gesamtsiliziums 1 g des zerkleinerten Metalls in 30 cc einer Mischung von 100 cc Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht, 300 cc Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 600 cc 25-prozent-

1) Journal of analytical and appl. Chemistry 6, 24.

2) The Journ. of the American Chemical Society 18, 766.

iger Schwefelsäure. Man verdampft alsdann, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser und Schwefelsäure auf und verfährt weiter wie oben. Zur Bestimmung des graphitischen Siliziums übergießt man 1 g Metall mit 30 cc 33-prozentiger Salzsäure in einer Platinschale, fügt 2 cc Flusssäure hinzu und filtriert durch ein Filter, das sich in einem paraffinierten Trichter befindet. Den Rückstand schmilzt man mit Soda, scheidet aus der Schmelzlösung die Kieselsäure ab und berechnet die gewogene Kieselsäure auf Silizium.

Hunt, Clapp und Handy bewirken die Bestimmung des Eisens und Kupfers, indem sie 1 g Aluminium in 40 cc verdünnter Salzsäure (1:2) lösen und nach dem Verdünnen auf 250 cc mit Schwefelwasserstoff behandeln. In dem entstehenden Niederschlag kann das Kupfer nach bekannten Methoden bestimmt werden, während das Eisen in dem auf etwa 50 cc eingekochten Filtrat nach erfolgter Reduktion mit Kaliumbichromatlösung titriert wird.

Nach den späteren Angaben bringt Handy das Aluminium wie bei der Bestimmung des Gesamtsiliziums in Lösung, gibt möglichst genau in die Mitte der schwefelsauren Lösung 1 g eisen- und kupferfreies Zinkpulver und erwärmt auf 60—70° C., bis das Zink gelöst ist. Hierbei wird das Eisen reduziert und das Kupfer gefällt. Man filtriert und bestimmt in dem abgekühlten Filtrate das Eisen durch Titration mit Permanganat, während man das auf dem Filter befindliche Kupfer in Salpetersäure löst und in der mit Natriumkarbonat übersättigten Lösung titrimetrisch mit Cyankaliumlösung bestimmt.

Bei der Bestimmung des Aluminiums verfahren die Verfasser in folgender Weise. Die unter Anwendung von 1 g Substanz erhaltene salzsaure Lösung wird nach Abscheidung des Siliziums und des Kupfers vom Schwefelwasserstoff befreit und auf 250 cc gebracht. 50 cc dieser Lösung werden mit Ammoniak nahezu neutralisiert, mit 5 cc einer gesättigten Lösung von Ammoniumphosphat versetzt und nach Zufügen von 10 cc einer gesättigten Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfernung der schwefligen Säure gekocht. Der abfiltrierte und mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, unter Zufügen von etwas Ammoniumphosphat nochmals mit einem geringen Überschuss von Ammoniak kochend gefällt und als Aluminiumphosphat gewogen. Handy scheidet das Aluminium aus 50 cc der wie vorstehend erhaltenen Lösung durch Fällern mit Ammoniak in bekannter Weise ab.

Balland¹⁾ hat ein abgekürztes Verfahren zur Analyse von Aluminiumgeräten vorgeschlagen. Nach dessen Angaben enthält der Rückstand, welcher sich beim Lösen des Aluminiums in verdünnter Salzsäure ergibt, das gesamte Silizium, das Kupfer und den Kohlenstoff.

Ebenso soll bei dem Auflösen der Aluminiumkupferlegierungen in Salzsäure das gesamte Kupfer ungelöst bleiben, und der bei der Behandlung mit Salzsäure und etwas Salpetersäure verbleibende Rückstand nur aus Silizium und Kohlenstoff bestehen.

Diese Angaben sind jedoch sowohl von H. Moissan²⁾, als auch von E. Defacqz³⁾ als unzutreffend bezeichnet worden.

H. Moissan⁴⁾ empfiehlt das folgende Verfahren. Zunächst ist eine qualitative Analyse des Aluminiums auszuführen, und sind hierbei Kupfer, Silizium, Eisen, Kohlenstoff, Stickstoff, Titan und Schwefel zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des Siliziums löst man 3 g Aluminium in verdünnter Salzsäure (1 : 10), schmilzt den ungelöst bleibenden Rückstand mit etwas Natriumkarbonat und bringt die salzsaure Lösung der Schmelze zur Hauptlösung. Hierauf verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne und erhitzt den mit einem Pistill zerriebenen Rückstand etwa 12 Stunden in einem Trockenkasten auf 125° C., bis ein über den Rückstand gehaltener, mit verdünntem Ammoniak befeuchteter Glasstab keine weissen Dämpfe mehr gibt. Man nimmt mit Wasser und möglichst wenig Salzsäure auf, erhitzt zum Kochen und bestimmt die ungelöst bleibende Kieselsäure in üblicher Weise.

Die erhaltene salzsaure Lösung wird alsdann zur Bestimmung des Aluminiums und des Eisens benutzt. Man neutralisiert einen Teil der Lösung, entsprechend 0,15 g Aluminium, in der Kälte mit Ammoniak, fällt mit frisch bereitetem Schwefelammonium, filtriert nach einstündigem Digerieren, glüht und wägt, wobei sich die Summe von Tonerde und Eisenoxyd ergibt. In einem zweiten Teil der Lösung, entsprechend 1,5 g Aluminium, bestimmt man das Eisenoxyd, indem man die Trennung desselben vom Aluminium durch wiederholte Fällung mit überschüssiger, kieselsäurefreier Kalilauge bewirkt, den erhaltenen Niederschlag in Salzsäure löst und nochmals mit Ammoniak abscheidet.

1) Comptes rendus **124**, 1313.

2) Comptes rendus **125**, 276.

3) Comptes rendus **125**, 1174.

4) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] **17**, 4.

Vorhandenes Kupfer wird durch Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und in Legierungen, welche bis 6⁰/₀ Kupfer enthalten, direkt in der salpetersauren Lösung auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Bei der Bestimmung des Natriums werden nach Moissan 5 g Aluminium in verdünnter Salpetersäure (1:1) unter gelindem Erwärmen gelöst. Man verdampft zur Trockne und erhitzt, bis die Entwicklung der nitrosen Dämpfe beendet ist, ohne jedoch den Schmelzpunkt des Natriumnitrats zu erreichen. Hierauf behandelt man mit kochendem Wasser, filtriert, wäscht aus, verdampft unter Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure nochmals zur Trockne und nimmt mit kochendem Wasser auf. Nachdem man diese Operation dreimal wiederholt und jedesmal eine neue Menge Aluminium entfernt hat, verdampft man die vom Aluminium befreite Lösung in einer Porzellanschale mit etwas Salzsäure zur Trockne und erhitzt auf 300⁰ C. In dem erhaltenen Chlornatrium wird das Chlor als Chlorsilber bestimmt und aus dem Gewicht des letzteren das in dem Aluminium vorhandene Natrium berechnet.

Handy löst zum Zwecke der Natriumbestimmung 1 g Aluminium in Salpetersäure von 1,3 spezifischem Gewicht und einigen Tropfen Salzsäure, erhitzt bis zur völligen Entfernung des Chlors, dampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht bis zum Auftreten von Salpetersäuredämpfen. Der Rückstand wird zerrieben, mit 1 g Chlorammonium und 8 g Kalziumkarbonat vermischt und in einem grossen bedeckten Platintiegel erst gelinde, dann $\frac{3}{4}$ Stunden lang heftig geglüht. Die bei der Behandlung mit Wasser sich ergebende Lösung wird durch Ammoniumkarbonat vom Kalzium befreit, mit Salzsäure verdampft und der nach dem Verjagen der Ammonsalze verbleibende Rückstand als Chlornatrium gewogen.

Zum Nachweis des Natriums im Aluminium benutzte D. Vitali¹⁾ die folgende Reaktion. Lässt man Aluminium auf Quecksilbercyanid bei Gegenwart von Wasser einwirken, so bildet sich unter Entbindung von Wasserstoff Aluminiumhydroxyd, Blausäure und Quecksilber. Wird der dabei sich bildende Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen, so zeigt das letztere bei vorhandenem Natrium mit Phenolphthalein alkalische Reaktion, und der Rückstand färbt sich bei der Behandlung mit Salzsäure blau durch Berlinerblau.

1) Boll. Chim. Farm. **36**, 65; Chem. Zentralbl. **68**, I, 444.

Da nämlich nach den Versuchen des Verfassers Blausäure mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd kein Cyanid bildet, muss vorhandenes Alkali das Cyanid gebildet haben, das sich mit dem als Verunreinigung vorhandenen Eisen zu Ferrocyanatrium umsetzt. Das Ferrocyanatrium reagiert alsdann mit dem Aluminiumhydroxyd unter Bildung von Natriumhydroxyd und Ferrocyanaluminium. Das erstere gibt sich durch die alkalische Reaktion des Waschwassers zu erkennen, während das letztere mit Salzsäure Ferrocyanwasserstoff bildet, der durch eigne Zersetzung in Berlinerblau übergeht.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs zerreibt man nach Moissan 2 g Aluminiumspäne in einem Mörser mit 10—15 g Quecksilberchlorid und einer kleinen Menge Wasser. Man verdampft in einer Schale auf dem Wasserbade, bringt den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, das man in einem Strome von reinem Wasserstoffgas erhitzt. Der zurückbleibende Kohlenstoff wird schliesslich im Sauerstoffstrom verbrannt.

Das gleiche Verfahren ist auch von Handy empfohlen worden, während Regelsberger die direkte Verbrennung des Aluminiums mit Chromsäure und Schwefelsäure vorgeschlagen hat.

Ein Gehalt an Stickstoff lässt sich nach Moissan¹⁾ dadurch nachweisen, dass man eine grössere Menge des Aluminiums in reiner 10-prozentiger Kalilauge löst und den sich entwickelnden Wasserstoff in Nessler'sches Reagens einleitet. Bei der quantitativen Bestimmung verfährt man in der Weise, dass man das Destillat in schwach salzsaurem Wasser auffängt und das Ammoniak auf kolorimetrischem Wege bestimmt.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden nach M. Jean²⁾ bestimmt, indem man 10 g des Metalls in sehr verdünnter Salzsäure löst und den sich entwickelnden Wasserstoff in Bromwasser einleitet. In der einen Hälfte der Flüssigkeit bestimmt man sodann die gebildete Schwefelsäure, während man in der zweiten Hälfte das Arsen mit Schwefelwasserstoff fällt und im Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdänlösung abscheidet.

Der Gehalt des Aluminiumpulvers an metallischem Aluminium lässt sich nach E. Kohn-Abrest³⁾ entweder dadurch bestimmen, dass man den bei der Einwirkung von Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoff über rotglühendes Kupferoxyd leitet und als Wasser zur Wägung bringt,

1) Compt. rend. **119**, 14.

2) Campredon. Guide pratique du chimiste métallurgiste.

3) Bull. de la soc. chim. de Paris [3 sér.] **31**, 232.

oder auch durch Bestimmung des bei der Einwirkung des Aluminiums auf Ferrisulfatlösung sich bildenden Ferrosulfats. Bei dem letzten Verfahren bringt man zu 0,5 g Aluminiumpulver in einem Kolben 20 g Ferrisulfat und 50 cc Wasser und lässt unter Durchleiten von Kohlensäure eine Stunde auf dem Wasserbade stehen. Man kühlt rasch ab, gibt 20 cc konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bringt schnell auf 250 cc und titriert einen aliquoten Teil der Lösung mit Permanganat. In dem so ermittelten Aluminiumgehalt ist vorhandenes Eisen einbegriffen. Wie der Verfasser nachgewiesen hat, enthält das Aluminiumpulver erhebliche Mengen von Sauerstoff.

In ähnlicher Weise, wie bei dem erstgenannten Verfahren, suchte schon G. Klemp¹⁾, den Aluminiumgehalt des Aluminiums aus dem durch Einwirkung von Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoff abzuleiten. Diese Methode ist jedoch von Regelsberger²⁾ als ungenau bezeichnet worden, weil auch das Silizium mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt.

Bei der Analyse des Ferroaluminiums wendet Regelsberger zur Bestimmung des Aluminiums die folgende Methode an. Man löst 5 g Ferroaluminium in verdünnter Schwefelsäure, verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, nimmt mit Wasser auf, filtriert und bringt auf 300 cc. 100 cc dieser Lösung werden mit Bisulfit oder Eisendraht reduziert³⁾, mit Sodalösung fast neutralisiert und in eine kochende Mischung von 50 cc reiner Kalilauge (10 g KOH) und 40 cc reiner Cyankaliumlösung (8 g KCy)⁴⁾ eingegossen. Alsdann füllt man zu 500 cc auf, filtriert und scheidet in 300 cc des Filtrats das Aluminium durch Kochen mit Ammonnitrat ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach sorgfältigem Auswaschen geglüht und gewogen. Um den Glührückstand auf einen etwaigen Alkaligehalt zu prüfen, kocht man denselben mit verdünnter Salpetersäure aus, versetzt mit einer gerade genügenden Menge Ammoniak, filtriert und bringt den gereinigten Rückstand nochmals zur Wägung. Sollte der Niederschlag eisenhaltig sein, so ist der fein gepulverte Niederschlag mit Salzsäure zu kochen, das Eisen titrimetrisch mit Zinnchlorür zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 710.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 20.

3) E. Donath zieht als Reduktionsmittel Natriumthiosulfat vor.

4) Bei der Reduktion mit Eisen entsprechend mehr.

Das Silizium ist in dem Rückstande enthalten, der sich beim Filtrieren der Sulfatlösung ergibt, und kann durch Umschmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat oder auch durch Auskochen des noch feuchten Rückstandes mit Kali- oder Natronlauge in üblicher Weise bestimmt werden.

Zur Bestimmung der sonstigen Bestandteile des Ferroaluminiums lassen sich im wesentlichen die bei der Analyse des Eisens gebräuchlichen Verfahren benutzen.

Eine schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium ist von H. v. Jüptner¹⁾ beschrieben worden. Nach demselben werden 0,5 g in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure wieder aufgenommen, verdünnt und nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure auf 1 l gebracht. Man bestimmt nun in 100 cc die Summe von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, indem man die oxydierte Lösung mit Ammoniak fällen und die Fällung zur Entfernung des Mangans noch dreimal wiederholt. In weiteren 100 cc der Lösung wird das Eisen nach der Reduktion mit Zink titrimetrisch bestimmt, und die Phosphorsäure in 300 cc nach der Molybdänmethode ermittelt, so dass sich das Aluminium aus der Differenz berechnen lässt.

Die Bestimmung des Aluminiums wird sich vorteilhaft auch nach der Äthertrennungsmethode von Rothe bewirken lassen.

Legierungen des Aluminiums mit Kupfer sind unter dem Namen Aluminiumbronze und Aluminiummessing bekannt. Die Aluminiumbronze enthält 5—12 % Aluminium, das Aluminiummessing bis 3,5 % Aluminium neben einem grösseren Gehalt an Zink. Beiden Legierungen wird mitunter Silizium und Mangan absichtlich zugesetzt. Bei der Analyse des Kupfer-Aluminiums löst man nach Regelsberger 3—5 g in Königswasser, das man nach und nach zugibt, verdampft, nimmt direkt oder auch nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure mit Salzsäure auf und filtriert. In dem Rückstand wird das Silizium durch Umschmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat bestimmt und die sich ergebende Schmelzlösung mit der Hauptlösung vereinigt. In einem aliquoten Teil der Lösung entfernt man das Kupfer durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat, zerstört das Fällungsmittel und trennt Eisen und Aluminium durch Eingiessen der oxydierten Lösung in

1) Österreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen **41**, 110.

kochende Kalilauge. Zur Trennung von Eisen und Aluminium lässt sich auch die oben erwähnte Cyankaliummethode benutzen, doch ist der hierbei sich ergebende Aluminiumniederschlag meist kupferhaltig. Der geglühte Niederschlag ist daher mit verdünnter Salpetersäure auszukochen, die Lösung mit Ammoniak zu neutralisieren, zu filtrieren und die dann reine Tonerde nochmals zu wägen. Bei Anwendung der Cyankaliummethode muss die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Probe erfolgen. Man fällt zu diesem Zweck einen Teil der Lösung mit Ammoniak, löst den abfiltrierten Niederschlag wieder auf und bestimmt das Eisen durch Titration mit Zinnchlorür oder Permanganat.

Bei Gegenwart von Zink müssen Eisen und Aluminium durch Fällung mit Natrium- oder Ammoniumazetat abgeschieden werden, bevor man die obigen Trennungsmethoden anwendet. Das Zink kann im Filtrate vom Eisenaluminiumniederschlag oder auch in der Lösung bestimmt werden, die sich nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers ergibt. Die Bestimmung des Kupfers erfolgt am besten auf elektrolytischem Wege, indem man 3—5 g in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure verdampft und einen aliquoten Teil der Lösung zur Elektrolyse verwendet. Vorhandenes Mangan findet sich in dem bei der Trennung mit Kalilauge erhaltenen Eisenniederschlage und wird in diesem Falle die dann folgende Fällung mit Ammoniak am besten unter Zufügen von Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. In dem gewogenen Niederschlage ist sodann das Eisen oder auch das Mangan auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

Zur Bestimmung von Zinn und Blei löst man in Salpetersäure, verdampft mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und schmilzt den nach dem Filtrieren sich ergebenden Rückstand mit Kaliumnatriumkarbonat. Verdampft man hierauf die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf und filtriert, so erhält man im Rückstande Kieselsäure und Zinnoxid, die durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure zu trennen sind, und im Filtrate das Blei.

Um beide Modifikationen des Siliziums zu bestimmen, löst Regelsberger 3—5 g der Legierung in Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht, verdampft zur Syrupkonsistenz und verfährt wie bei der Bestimmung im reinen Aluminium.¹⁾ Es ist jedoch zu bemerken, dass

¹⁾ Diese Zeitschrift 45, 243.

diese Trennung nicht einwandfrei ist, da sich bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel abweichende Resultate ergeben, und das graphitische Silizium beim Glühen an der Luft allmählich in Kieselsäure übergeht.

O. Handy verfährt bei der Analyse der Aluminiumlegierungen in folgender Weise. Die Legierungen mit Kupfer, welche 3—30 % Kupfer enthalten, behandelt man unter Anwendung von 0,5—1 g Substanz in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 15 cc 33-prozentiger Natronlauge, verdünnt nach beendeter Lösung mit 15 cc heissem Wasser, filtriert und wäscht mit siedendem Wasser aus. Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand löst man in Salpetersäure und bestimmt das Kupfer auf titrimetrischem Wege nach der Cyankaliummethode.

Von Aluminium-Nickel, mit etwa 3 % Nickel, löst man 1 g Substanz wie bei dem Kupfer-Aluminium in Natronlauge, verdünnt auf 50 cc, filtriert und wäscht aus. Man kocht den Rückstand mit 3—5 cc Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und bringt die Lösung auf 250 cc. In 100 cc dieser Lösung fällt man nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und darauf folgendem Zusatz von 2 cc Salzsäure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, in einer Verdünnung von 150 cc wiederum mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd gewogen. In weiteren 100 cc der Lösung scheidet man durch Fällung mit Natronlauge Kupfer, Eisen und Nickel als Oxyde zusammen ab und findet somit das vorhandene Nickel aus der Differenz.

Vorteilhafter wird es sein, bei Legierungen des Aluminiums mit Kupfer und Nickel die beiden Metalle in bekannter Weise auf elektrolytischem Wege zu bestimmen.

Die Bestimmung des Mangans im Aluminium-Mangan erfolgt am besten nach der Titrationsmethode von Hampe oder auch nach Volhard.

Bei der Bestimmung des Wolframs im Aluminium-Wolfram behandelt man 1 g der Legierung mit 33-prozentiger Salzsäure und bringt nach Zusatz von starker Salpetersäure zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 30 cc starker Salzsäure auf, verdünnt auf 90 cc und lässt 2 Stunden kochen. Man filtriert den aus Wolframsäure, Kieselsäure und Silizium bestehenden Niederschlag ab, glüht und wägt. Durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure und abermaliges Glühen

und Wägen ergibt sich die Kieselsäure. Der Rückstand wird mit 1 g Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser und Schwefelsäure gelöst und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen verdampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt, wobei sich das Gewicht der Wolframsäure und der aus dem Silizium entstandenen Kieselsäure ergibt. Zur Entfernung und Bestimmung der letzteren ist der Niederschlag wie zuvor mit Flusssäure und Schwefelsäure zu behandeln. Vereinfacht wird dieses Verfahren, wenn man die erst abgeschiedene unreine Wolframsäure direkt mit Natriumkarbonat schmilzt und weiter wie oben verfährt.

Bei der Bestimmung des Zinks im Aluminium-Zink kann man im wesentlichen wie oben bei der Analyse des Aluminiummessings verfahren, indem man zunächst Aluminium und Eisen durch Fällung mit Natrium- oder Ammoniumazetat abscheidet. Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch bei der Bestimmung des Magnesiums im Aluminium-Magnesium.

Nach Hunt, Clapp und Handy löst man zur Bestimmung des Chroms im Chrom-Aluminium 2 g in einer Porzellanschale in 50 cc 10-prozentiger Kalilauge, kocht auf und filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand enthält neben Chrom etwas Kieselsäure, Silizium, Eisen, Aluminium und eventuell Titan. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand in einem Platintiegel mit 1 cc konzentrierter Schwefelsäure und 5 cc Flusssäure abgeraucht und mit 4 g Kaliumbisulfat anfangs bei niederer, dann bei höherer Temperatur und zuletzt über dem Gebläse erhitzt, bis die freie Säure nahezu vollständig ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten gibt man Natriumkarbonat und etwas Salpeter hinzu und erhitzt zum Schmelzen. Man behandelt mit heissem Wasser, filtriert und kocht das Filtrat zur Abscheidung der noch vorhandenen Tonerde und Kieselsäure mit Chlorammonium. In der nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltenen Lösung wird sodann die Chromsäure reduziert und das Chrom durch wiederholte Fällung mit Ammoniak abgeschieden.

Handy löst 1 g Chrom-Aluminium in konzentrierter Salzsäure, verdampft mit 50 cc konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe, verdünnt nach dem Erkalten mit 60 cc Wasser und erhitzt zum Kochen. Nachdem sich das Aluminiumsulfat gelöst hat, gibt man gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur bleibenden schwachen

Rotfärbung hinzu, kocht zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats, filtriert durch Asbest und bestimmt die Chromsäure titrimetrisch.

Bei der Bestimmung des Titans im Titan-Aluminium löst man 2 g der Legierung wie bei der Bestimmung des Chroms in 10-prozentiger Kalilauge, verdünnt auf 125 cc, kocht auf und filtriert möglichst schnell. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in einem Porzellantiegel eingeseiht, fein gerieben und in einem Platintiegel mit 6 g Kaliumbisulfat geschmolzen, wobei man anfangs gelinde, nach und nach stärker erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man noch 2 g Kaliumbisulfat hinzu und bringt nochmals zum Schmelzen, ohne jedoch zu viel freie Schwefelsäure zu verjagen. Die ausgegossene Schmelze wird mit 150 cc Wasser unter häufigem Umrühren auf 40 ° C erwärmt, die Lösung filtriert, das Filter verbrannt und die Asche mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt. Verbleibt hierbei ein Rückstand, so muss derselbe nochmals mit Kaliumbisulfat geschmolzen werden. Das Filtrat, welches alle Titansäure neben Eisenoxyd enthält, wird mit Ammoniak bis zur Bildung eines geringen Niederschlages versetzt und der letztere durch verdünnte Schwefelsäure eben wieder gelöst. Alsdann gibt man noch 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verdünnt auf 250 cc, sättigt die Lösung mit schwefliger Säure und erhitzt eine Stunde lang unter zeitweisem Zufügen von schwefliger Säure zum Kochen. Die abgeschiedene Titansäure wird auf einem doppelten Filter gesammelt, gegläht und gewogen.

Handy behandelt in seiner Arbeit neben der Analyse des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen auch die Analyse aller bei der Aluminiumfabrikation Verwendung findenden Rohmaterialien und Hilfsstoffe.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ein Nachweis von Harzölen in Mineralölen, den G. Halphen¹⁾ angibt, beruht darauf, dass Harzöl mit einer Brom- und Phenol enthaltenden Lösung eine intensive violette und blaue Färbung gibt, während Mineralöle nur braune Färbungen mit schwacher violetter Fluoreszenz

¹⁾ Journ. Pharm. Chim **16**, 478; durch Journ. of the soc. of Chem. Ind. **21**, 1474.