

### 123. Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums. III

von P. Urech.

(3. VIII. 39.)

#### Die Bestimmung des Siliciums.

Versetzt man eine kieselsäurehaltige, schwachsaure Lösung mit Ammoniummolybdat, so bildet sich eine komplexe Silicomolybdän-Verbindung, die der Flüssigkeit eine, dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt proportionale Gelbfärbung mit schwachem Stich ins Grünliche verleiht. Diese Farbreaktion wurde erstmals von *Jolles* und *Neurath*<sup>1)</sup> zur kolorimetrischen Bestimmung von gelöster Kieselsäure in Gebrauchswasser empfohlen.

Was die Konstanz der Färbung anbelangt, wurde beobachtet, dass die grösste Farbtiefe nach 5—10 Minuten erreicht wird und in den nächsten 2—3 Stunden erhalten bleibt. *Jolles* und *Neurath* (l. c.) geben an, dass die Intensität der Färbung mit der Temperatur zunimmt und bei 70—80° ein Maximum erreiche. Nach längerem Stehen geht dann allerdings die Färbung ständig zurück und so fanden *R. Strohecker*, *R. Vaubel* und *K. Breitwieser*<sup>2)</sup>, dass innerhalb 17 Stunden ein Wachsen der Lichtdurchlässigkeit um rund 50% erfolgte. Wie bereits erwähnt wurde, erfolgt die Bildung der Silicomolybdän-Verbindung in schwachsaurer Lösung. Als geeignete Säuren werden von *Jolles* und *Neurath* (l. c.) Salpetersäure, von *L. W. Winkler*<sup>3)</sup> Salzsäure und von *Strohecker*, *Vaubel* und *Breitwieser* (l. c.) Schwefelsäure vorgeschlagen. Als Vergleichslösung für die Kolorimetrierung sind von *L. W. Winkler*, *Strohecker*, *Vaubel* und *Breitwieser* (l. c.) neutrales Kaliumchromat und von *F. Diénert* und *Wandenbulke*<sup>4)</sup> und anderen Pikrinsäure benutzt worden. Über das Kaliumchromat, bzw. das Pikrinsäure-Äquivalent, gehen die Angaben der verschiedenen Forscher auseinander.

So müssen nach *Winkler* 0,530 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  auf 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst werden, damit 1 cm<sup>3</sup> der Lösung 1 mg  $\text{SiO}_2$  in 105 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel (= 100 cm<sup>3</sup> Lösung + 5 cm<sup>3</sup> Reagens) anzeigt. Nach *A. I. King* und *C. C. Lucas*<sup>5)</sup> entspricht eine Lösung von 25,6 mg Pikrinsäure in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser einer Lösung von 50 mg  $\text{SiO}_2$ /Liter. *W. R. G. Atkins*<sup>6)</sup> fand für das Pikrinsäure-Äquivalent einen höheren Wert, nämlich

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **11**, 315 (1898).

<sup>2)</sup> Z. anal. Ch. **103**, 1 (1935).

<sup>3)</sup> Z. angew. Ch. **27**, 511 (1914).

<sup>4)</sup> C. r. **176**, 1478 (1923).

<sup>5)</sup> Soc. **50**, 2395 (1938).

<sup>6)</sup> J. Soc. Marine Biol. Ass. of the U.K. **13**, 150 (1923—25).

36,9 mg/Liter. *King* und *Lucas* (l. c.) führten diesen höheren Wert auf das Vorhandensein von Wasser in der Pikrinsäure zurück.

1935 wurde von *H. Pinsl*<sup>1)</sup> ein photometrisches Schnellverfahren für die Bestimmung des Siliciums in Leichtmetallen vorgeschlagen. *Pinsl* hatte versucht, diese Bestimmungsart, die er bereits mit Erfolg auf Eisen und Stahl angewandt hatte, auf Leichtmetalle zu übertragen. Es gelang ihm auf diese Weise eine Silicium-Bestimmung in 15—20 Minuten auszuführen, während die bisher üblichen gravimetrischen Methoden  $1\frac{1}{2}$  Stunden (sog. *Neuhauser*-Betriebsmethode), oder sogar 10 Stunden (*Regelsberger*-Methode) beanspruchen. Das ausserordentlich rasche Arbeiten der neuen Methode ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass mit einer Einwage von nur 0,1 g gearbeitet wird. *Pinsl* selbst hielt es jedoch für zweckmässig, für betriebsmässige Untersuchungen mit einer höheren Einwage, z. B. mit 0,2—0,3 g zu arbeiten. Diese Einwage ist ohne Zweifel zu klein, weil sie keine Gewähr für einen einwandfreien Durchschnitt der zu untersuchenden Proben bietet.

Über die Wirkung der im Aluminium vorhandenen Begleitelemente hat *Pinsl* ebenfalls eingehende Untersuchungen gemacht. Eisen, das mengenmässig am stärksten vertretene Element, hat bis zu einem Gehalt von rund 1% keinen nennenswerten Einfluss auf das Resultat der Siliciumbestimmung. Im übrigen wurden die Eichkurven für die kolorimetrische Bestimmung des Siliciums in Aluminium mit Aluminiumproben von einem durchschnittlichen Eisengehalt von 0,3% hergestellt.

Ausarbeitung eines Bestimmungsverfahrens für Original-Hütten-Aluminium und Umschmelzmetall.

Unsere Untersuchung beschränkte sich vorläufig auf Aluminiumproben mit einem Si-Gehalt von 0,05—0,2%. In den in Tabelle I zusammengestellten Proben wurde der Si-Gehalt nach der Methode *Regelsberger* (Schiedsanalysen-Methode) ermittelt. Daneben wurden Werte mittelst einer Natriumsilikat-Lösung von bekanntem Gehalt bestimmt und in das Diagramm eingetragen. Die Zubereitung der Lösung erfolgte mit derselben Menge Reagenzien wie bei den Aluminiumproben, so dass der Blindwert der gleiche blieb. Als kolorimetrisches Messverfahren eignete sich hier die absolutkolorimetrische Methode besser als die kolorimetrische Titration, weil die hier auftretenden starken Färbungen nicht genau genug auf gleiche Intensität titriert werden können. Mit dem *Zeiss-Pulfrich*-Photometer liessen sich bei einer Schichtlänge von 50 mm und dem Lichtfilter S 43 die Siliciumgehalte zwischen 0,05 und 0,2% bequem bestimmen. Aus je 3 Ablesungen, nach Austausch der Küvetten, wurde der

<sup>1)</sup> Z. Metallkunde 27, 107 (1935).

Mittelwert genommen. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden die Werte graphisch aufgetragen, und zwar die Extinktionswerte als Ordinate und die Silicium-Werte in Prozenten als Abszisse (siehe Diagramm Nr. 1). Dabei ist der sich für den Blindwert ergebende  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (aus den Spuren von  $\text{SiO}_2$  in der Natronlauge und aus der Aufnahme von Kieselsäure aus den Glasgefäßen stammend) in die Eichkurve miteinbezogen, so dass dafür kein besonderer Abzug gemacht werden muss.

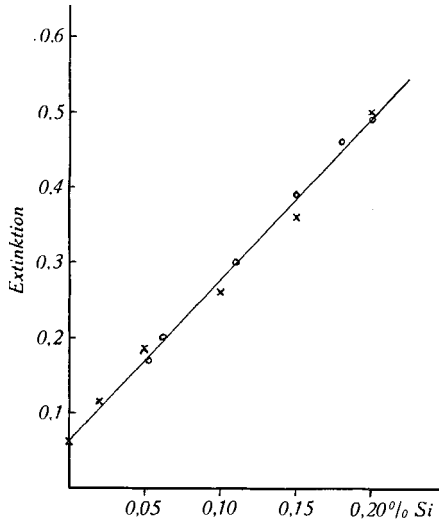


Fig. 1.

Eichkurve für die absolutkolorimetrische Bestimmung des Si in Roh- und Umschmelz-Aluminium von 0,01—0,2% Gehalt. 1 g/500 cm<sup>3</sup>. Lichtfilter S 43. Küvettenlänge 50 mm.

○ Werte nach *Regelsberger*-Methode.

× Werte mit synthetischen Lösungen.

Tabelle I.

Probe:	% Si nach Schieds- methode <i>Regelsberger</i>	Extinktion einschl. Blindwert. Durchschnitt aus 6 Ables.	
		Ablesung nach 10 Min.	Ablesung nach 1½ Std.
I	0,052	0,17	0,17
II	0,06	0,20	0,20
III	0,11	0,30	0,29
IV	0,15	0,39	0,39
V	0,18	0,46	0,45
VI	0,20	0,49	0,49

Wie bereits bemerkt, wurden diese Resultate mit solchen von synthetischen Lösungen verglichen. Die Herstellung der Silicium-Urtiterlösung erfolgte durch Auflösen von 0,01 g 99-proz. Silicium

in Natronlauge und Verdünnen auf 100 cm<sup>3</sup>. Somit entspricht 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung 0,1 mg Si. Zur weiteren Prüfung wurden 100 cm<sup>3</sup> dieser Lösung 2mal mit Salzsäure eingedampft, je 2 Stunden bei 150° getrocknet und abfiltriert; es wurden genau 0,0214 g SiO<sub>2</sub> = 0,01 g Si ausgewogen.

Tabelle II.

Zugegebene Menge Si als Ur- lösung in %	Einwage Volumen	Extinktion Mittel aus 6 Ab- lesungen
Blindwert	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,06
0,02	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,12
0,05	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,18
0,1	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,26
0,15	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,36
0,2	1 g/500 cm <sup>3</sup>	0,50

Aus der Eichkurve ist zu ersehen, dass die Farblösung im geprüften Messbereich dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz folgt, indem die Verbindung der in dem graphischen System eingetragenen Punkte eine gerade Linie ergibt; denn das *Lambert-Beer*'sche Gesetz besagt ja, dass bei gleicher Schichtdicke die Farbintensität proportional zur Konzentration steigt oder fällt.

#### Arbeits-Vorschrift.

In eine kleine Nickelschale von 10 cm Durchmesser werden 16,7 g 5-proz. Natronlauge oder 2,5 g festes Ätznatron in Plätzchen + 20 cm<sup>3</sup> Wasser abgewogen. Wird 15-proz. Natronlauge benützt, so muss dieselbe in einer Flasche aus Reinnickel aufbewahrt werden, damit der Blindwert konstant bleibt. Zu dieser Lösung gibt man 1 g Späne, bedeckt mit einem Deckel aus Reinnickel und erwärmt bis zur beginnenden Reaktion. Nachdem sich die Späne gelöst haben, wird noch kurze Zeit gekocht und dann abgekühlt. Die klare Lösung spült man in einen Becher von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt, welcher bereits 50 cm<sup>3</sup> 6-n. Salpetersäure enthält, wobei es zur Ausfällung von Aluminiumhydroxyd kommt. Man erhitzt, bis die Lösung vollständig klar ist, spült in einen Messkolben von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt und verdünnt mit heissem Wasser auf ca. 450 cm<sup>3</sup>; die Lösung soll 70—75° C besitzen. Man versetzt mit 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniummolybdat-Lösung, worauf die Silicomolybdän-Farbe sofort erscheint. Nun kühlt man mit Leitungswasser auf Raumtemperatur ab, füllt zur Marke auf und photometriert mittelst der 50 mm Küvette im *Zeiss-Pulfrich*-Photometer. Der Prozentgehalt des Metalls an Silicium kann direkt aus der Eichkurve abgelesen werden (siehe Fig. 1).

#### Die kolorimetrische Bestimmung des Siliciums in Reinst-Aluminium (Raffinal).

Zur Bestimmung des Siliciums in Reinst-Aluminium in der Grössenordnung von einigen Tausendstel bis Zehntausendstel Prozent kommt nur ein kolorimetrisches Verfahren in Frage. Zu diesem Zwecke empfiehlt *R. Gadeau*<sup>1)</sup> folgende Methode:

<sup>1)</sup> Ann. chim. anal. 3, 64 (1937).

10 g Raffinal werden mittelst 25 g NaOH in einer Silberschale gelöst. Die Aluminatlösung wird in 150 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure gegossen und bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Diese Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und schwach alkalisch gemacht. In diese basische Lösung gibt man 10 cm<sup>3</sup> Ammoniummolybdat-Lösung (10-proz.), worauf mit Salpetersäure angesäuert wird, bis die gelbe Farbe erscheint und die Trübung von Aluminiumhydroxyd sich wieder gelöst hat.

Die Entwicklung der Silicomolybdänsäure-Färbung ist an einen bestimmten p<sub>H</sub>-Bereich gebunden. Der Zusatz von Säure ist in dieser Vorschrift zu wenig genau festgelegt und ein Zuviel oder Zuwenig an Säure führt zu Fehlresultaten. *Gadeau* bedient sich der Messung der aus der Molybdat-Reaktion resultierenden Gelbfärbung der kolorimetrischen Titration mittelst Pikrinsäure. Nach seinen nicht weiter begründeten Angaben entspricht, bei einer Lösung von 147 mg Pikrinsäure/Liter Wasser, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Si.

Da beim Raffinal zur Herstellung von Eichkurven nicht von Proben ausgegangen werden kann, deren Silicium-Gehalt durch eine andere Methode einwandfrei festgelegt werden konnte, ist man auf die Herstellung von synthetischen Lösungen angewiesen. Es zeigte sich dabei, dass die für gewöhnliches Aluminium beschriebene Methode für die minimalen Si-gehalte des Raffinals nicht anwendbar sind. Die Salpetersäure wird zweckmässig durch Salzsäure ersetzt und das Erwärmen auf 70° C soll unterlassen werden. Da kein siliciumfreies Aluminium existiert, ist man auf die Verwendung von reinstem, krystallisiertem Aluminium-chlorid angewiesen. Wie aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich ist, scheint das von *Kahlbaum* stammende Produkt, das wir verwendet haben, auch nicht vollständig siliciumfrei zu sein. Der nahezu parallele Verlauf der Kurven berechtigt jedoch zum Schluss, dass die Gegenwart von Aluminium den Verlauf der Eichkurven im Messbereich nicht beeinträchtigt. Zur Aufstellung einer Eichkurve für die kolorimetrische Titration wurde eine Pikrinsäure-Lösung von 100 mg/Liter verwendet.

Tabelle III.

(Fig. 2 und 3, Einwage 2 g/300 cm<sup>3</sup>)

Zugegebene Menge Si als Na-silikat- Urtiterlösg. in %	Verbrauch cm <sup>3</sup> Pikrinsäure 100 mg/Liter		Extinktion Mittel aus 6 Ablesungen			
	ohne Al	+ 2 g Al	Ablesung nach 10 Minuten		Ablesung nach 1 ½ Stunden	
			ohne Al	+ 2 g Al	ohne Al	+ 2 g Al
Blind	0,60	0,98	0,07	0,12	0,07	0,12
0,001	0,88	1,24	0,11	0,15	0,11	0,16
0,002	1,10	1,60	0,13	0,20	0,13	0,20
0,003	1,40	1,86	0,16	0,24	0,16	0,23
0,004	1,70	2,20	0,17	0,27	0,17	0,27
0,005	2,00	2,52	0,22	0,33	0,22	0,32
0,006	2,24	2,92	0,23	0,36	0,22	0,35

Zur Herstellung der Eichkurven wurden 33,3 g NaOH (15-proz.), oder 5 g festes NaOH in Plätzchen + 20 cm<sup>3</sup> Wasser in einer Nickel- schale von 10 cm Durchmesser zum Sieden erhitzt. Dann wurde abgekühlt und in ein Jenaer-Becherglas von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt, welches ca. 80 cm<sup>3</sup> Wasser enthielt, gespült. Diese Lösung versetzte man

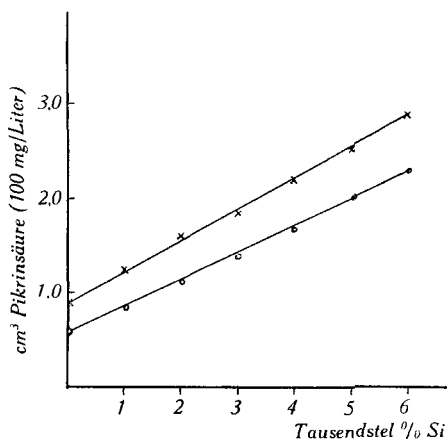


Fig. 2.

Eichkurve für die kolorimetrische Titration des Si in Raffinal mittelst Pikrinsäure 100 mg/Liter.

- Werte von synth. Lösungen ohne Gegenwart von Al, Vol. 300 cm<sup>3</sup>.
- × Werte von synth. Lösungen bei Gegenwart von 2 g Al/300 cm<sup>3</sup>.

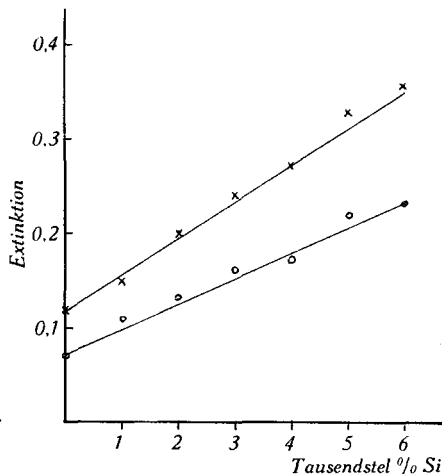


Fig. 3.

Eichkurve für die absolutkolorimetrische Bestimmung des Si in Raffinal 2 g/300 cm<sup>3</sup>. Lichtfilter S 43. Küvettenlänge 150 mm.

- Werte von synthet. Lösungen ohne Gegenwart von Al, Vol. 300 cm<sup>3</sup>.
- × Werte von synth. Lösungen bei Gegenwart von 2 g Al/300 cm<sup>3</sup>.

sofort mit 27 cm<sup>3</sup> 6-n. Salzsäure, spülte in einen Messkolben von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt, kühlte auf Raumtemperatur ab und gab 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniummolybdat-Lösung hinzu. Nach dem Auffüllen zur Marke und Schütteln wurde nach 10 Minuten in einem Becherglas von 400 cm<sup>3</sup> Inhalt mittelst der Pikrinsäure-Lösung auf gleiche Färbung titriert. Der erhaltene Verbrauch an Pikrinsäurelösung wurde als Blindwert in das Diagramm eingetragen, entsprechend Null Prozent Si. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgte nun durch Zugabe von Natriumsilikat-Urtiterlösung in abgemessenen Mengen zur alkalischen Lösung. Die erhaltenen Werte wurden entsprechend in das Diagramm eingetragen. Parallel diesen Versuchen wurde die absolutkolorimetrische Messung mittelst 150 mm Küvetten mit dem *Zeiss-Pulfrich*-Photometer vorgenommen. Es hat sich jedoch in Beziehung auf Schnelligkeit und Genauigkeit kein Vorteil ergeben. Über die Zugabe von 2 g Aluminium in Form von kristallisiertem Aluminiumchlorid ist folgendes zu sagen:

Es wurden 179 g  $\text{AlCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  in 1000  $\text{cm}^3$  Wasser gelöst. 100  $\text{cm}^3$  dieser Lösung entsprechen 2 g Al. Um diese 2 g Al theoretisch in Natriumaluminat überzuführen, wären 17,8 g NaOH nötig, während zum Lösen von 2 g Metall praktisch nur 5 g NaOH verwendet werden. Um nun bei einer Menge von 5 g NaOH bleiben zu können, d. h. um den gleichen Blindwert zu erhalten wie ohne Al-Zusatz, wurde die Aluminiumchlorid-Lösung erst zugesetzt, nachdem die Umsetzung mit Salzsäure bereits erfolgt war. Der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Aluminiumchlorid-Lösung, der bei  $\text{p}_\text{H} = 2$  gemessen wurde, hat scheinbar keinen Einfluss auf die Molybdat-Reaktion.

### Die Bestimmung der Kieselsäure in Tonerde.

Für die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in Tonerde stand bisher nur das gravimetrische Verfahren zur Verfügung, wobei die Tonerde mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen wird. Zur Abscheidung der Kieselsäure wird die Schmelze in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure bis zum starken Rauchen eingedampft. Das abgeschiedene Siliciumdioxid wird durch Filtration getrennt, gewaschen, geglüht und gewogen. Da dasselbe jedoch immer geringe Mengen Sesquioxide einschliesst, muss der wahre Gehalt der Auswage an  $\text{SiO}_2$  durch Fluorierung ermittelt werden. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Kieselsäure in Tonerde stört vor allem die lange Dauer und der Umstand, dass für die kleinen Gehalte (es handelt sich in der Regel um einige Hundertstel Prozent) eine grosse Einwage genommen werden muss. Bei einem durchschnittlichen Gehalt der Tonerde an  $\text{SiO}_2$  von 0,04% und bei einer Einwage von 5 g beträgt beispielsweise die Auswage nur 2 mg. Es war daher naheliegend, zu versuchen, das oben beschriebene kolorimetrische Verfahren, gegebenenfalls unter Änderung der Arbeitsbedingungen, für die Kieselsäurebestimmung in Tonerde und Tonerde-Produkten anzuwenden.

### Ausarbeitung des Bestimmungsverfahrens für Tonerde.

Von der Aufschliessung der Tonerde mittelst Natriumpyrosulfat haben wir von vornherein Abstand genommen, da sie uns als inopportun erschien. Die Empfindlichkeit der Reaktion gestattet übrigens eine bedeutend kleinere Einwage zu nehmen, als bei der gravimetrischen Bestimmung. Nach systematischer Prüfung verschiedener alkalischer Aufschlussmittel, hat sich folgendes am besten bewährt:

3 Teile  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wasserfrei zur Analyse,  
1 Teil Borax wasserfrei zur Analyse.

### Aufstellung der Eichkurven.

5 g Soda-Boraxmischung wurden in einem Platintiegel zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Schmelzkuchen in einer Nickelschale mit destilliertem Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach vollständiger Lösung wurde abgekühlt und die Lösung in einen Messkolben bei Raumtemperatur auf 500  $\text{cm}^3$  gebracht. Nach dem Durchschütteln wurde die Lösung sofort wieder in die Nickelschale

zurückgegeben. Ferner wurde eine Lösung von 37,2 g reinstem Kalialaun/Liter hergestellt. 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung entsprechen 0,1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nun wurden 25 cm<sup>3</sup> der Soda-Boraxlösung in einen Becher von 150 cm<sup>3</sup> abpipettiert, 25 cm<sup>3</sup> der Alaunlösung zugegeben und mit 8,4 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure angesäuert. Nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 10-proz. Ammoniummolybdat-Lösung wurde auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, umgeschüttelt und 10 Minuten stehen gelassen. Dann erfolgte die kolorimetrische Titration mit Pikrinsäurelösung. Die verbrauchte Menge entsprach dem Blindwert und wurde entsprechend 0% in das Diagramm eingetragen. In der Folge wurden die Punkte für 0,02, 0,035, 0,05, 0,065, 0,08, 0,10 und 0,11 % SiO<sub>2</sub> durch Zugabe von Natriumsilikat-Urtiterlösung bestimmt und in das Diagramm eingetragen (Fig. 4).

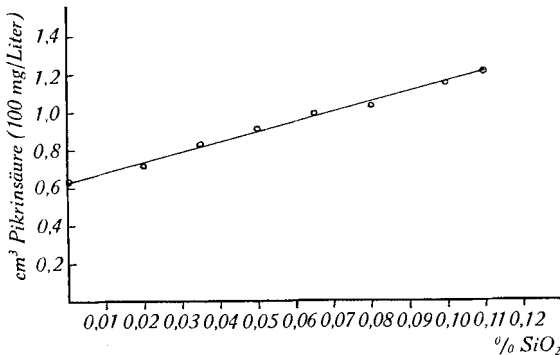


Fig. 4.  
Eichkurve für die kolorimetrische Titration von Si O<sub>2</sub> in Tonerde.  
1 g/500 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.

Zur Aufnahme der Eichkurve für die absolutkolorimetrische Messung wurde im Prinzip gleich verfahren. Die Messung erfolgte 10 Minuten nach Zugabe der Ammoniummolybdat-Lösung. Die dabei resultierenden Eichkurven sind in Fig. 5 wiedergegeben.

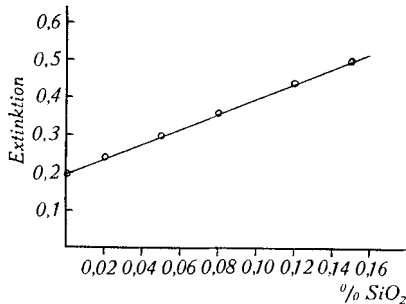


Fig. 5.  
Eichkurve für die absolutkolorimetrische Bestimmung der SiO<sub>2</sub> in Tonerde.  
1 g/500 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.  
Lichtfilter S 43. Küvettenlänge 150 mm.



Tabelle IV.

Tonerde- Probe	Gravimetr. Bestimmung %	Gefunden % SiO <sub>2</sub>			
		Kolorimetr. cm <sup>3</sup> Pi- krinsäure	Titration %	Absolut- kolorimetrisch Extinktion <sup>1)</sup>	%
I	0,06	0,90	0,052	0,33	0,065
		0,94			
II	0,036	1,08	0,032	0,27	0,035
III	0,43	1,12 <sup>2)</sup>	0,47	0,35 <sup>2)</sup>	0,40
		0,45	0,45	0,27 <sup>2)</sup>	
IV	0,05	0,90	0,05	0,30	0,05
		0,94	0,055		
V	0,028	0,72	0,020	0,25	0,027
		0,72	0,020	0,25	0,027
VI	0,23	1,28 <sup>3)</sup>	0,26	0,46	0,26
		1,26	0,24	0,46	0,26

Auf folgende wichtige Punkte haben wir aufmerksam zu machen:

Bei der Vorbereitung der Probe darf dieselbe nicht im Achatmörser gepulvert werden, da Aufnahme von Siliciumdioxid stattfindet. Beispielsweise wurden in der Tonerde-Probe I mit 0,06 % SiO<sub>2</sub>, nach dem Pulvern im Achatmörser, folgende Werte gefunden:

gravimetrisch . . . . . 0,11% SiO<sub>2</sub>  
 kolorimetrische Titration . . 0,10% „  
 0,12% „

Zur Prüfung, ob beim einmaligen Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure das SiO<sub>2</sub> quantitativ abgeschieden wird, wurde die Probe III einer zweimaligen Behandlung in der Platinschale unterworfen. Dabei wurde erhalten:

Nach einmaligem Eindampfen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,43 % SiO<sub>2</sub>  
 Das Filtrat nochmals eingedampft 0,008% „  
 Total 0,438% SiO<sub>2</sub>

Die Ammoniummolybdat-Lösung soll kalt bereitet werden, und zwar empfiehlt es sich, nicht mehr als 100 cm<sup>3</sup> auf einmal herzustellen und diese Lösung nur eine Woche lang zu benutzen, um immer möglichst frische Lösung zu haben.

Wichtig ist die Zugabe einer abgemessenen Menge 2-n. HNO<sub>3</sub>, um in den gewünschten p<sub>H</sub>-Bereich zu kommen. Man verfährt so, dass man zunächst 50 cm<sup>3</sup> Blindlösung bei Gegenwart von Methyl-

<sup>1)</sup> Mittelwert aus 6 Ablesungen.

<sup>2)</sup> 10 bzw. 5 cm<sup>3</sup> von 500. Die Ergänzung auf 50 cm<sup>3</sup> wurde mit 40 bzw. 45 cm<sup>3</sup> Blindlösung bewerkstelligt.

<sup>3)</sup> 25 cm<sup>3</sup> von 500. Die Ergänzung auf 50 cm<sup>3</sup> wurde mit 25 cm<sup>3</sup> Blindlösung bewerkstelligt.

rot mit 2-n.  $\text{HNO}_3$  titriert bis zum Umschlag. Die verbrauchte Menge + 4  $\text{cm}^3$  entspricht der für die 100  $\text{cm}^3$  notwendigen Säuremenge, die vor dem Kolorimetrieren zugegeben werden müssen.

Es ist streng darauf zu achten, dass die für die kolorimetrische Titration, und besonders für die absolutkolorimetrische Messung, bestimmten Lösungen absolut klar sind; die geringste Trübung kann grosse Fehler verursachen.

Es muss vermieden werden, dass die alkalische Aufschlusslösung zu lange mit Glas in Berührung bleibt, da sonst selbstverständlich Aufnahme von Kieselsäure stattfinden könnte. Bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift besteht jedoch keine Gefahr einer Aufnahme von Kieselsäure.

### Arbeits-Vorschrift.

1 g Tonerde wird in einen Platintiegel eingewogen und mit 5 g Soda-Boraxmischung (3:1) mit Hilfe eines Platindrahtes gut gemischt. Den bedeckten Tiegel erhitzt man auf einem gewöhnlichen Brenner, bis aus der Schmelze kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Zur vollständigen Umsetzung muss noch kurz auf dem Gebläse erhitzt werden, wobei das Ende der Reaktion ebenfalls durch das Aufhören der Kohlendioxydentwicklung angezeigt wird. Tiegel und Schmelze werden hierauf in eine geräumige Nickelschale gebracht (ca. 500  $\text{cm}^3$  Inhalt), mit dest. Wasser versetzt und erhitzt bis zur vollständigen Lösung des Schmelzkuchens. Nun wird der Platintiegel herausgenommen, abgespritzt und die Lösung abgekühlt. Man filtriert durch ein Weissbandfilter in einen 500  $\text{cm}^3$  Messkolben, wäscht einige Male aus und bringt die Lösung bei Raumtemperatur auf 500  $\text{cm}^3$ . Nach dem Auffüllen zur Marke wird die Lösung wieder in die Nickelschale zurückgegeben.

### Kolorimetrische Titration.

50  $\text{cm}^3$  obiger Lösung werden in ein Becherglas von 150  $\text{cm}^3$  Inhalt abpipettiert und mit 8,4  $\text{cm}^3$  2-n. Salpetersäure unter Umrühren versetzt, wobei sich zunächst Tonerde ausscheidet, die aber wieder klar in Lösung geht. Die Lösung wird auf ca. 100  $\text{cm}^3$  verdünnt und mit 2  $\text{cm}^3$  Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Man rührt um und lässt 10 Minuten stehen. In ein zweites Becherglas von 150  $\text{cm}^3$  Inhalt, von genau gleichen Dimensionen, gibt man Wasser bis zum gleichen Niveau der Versuchslösung und lässt aus einer Mikrobürette eingestellte Pikrinsäurelösung zutropfen, bis die Farbintensitäten in beiden Bechern gleich sind. Die verbrauchte Menge Pikrinsäurelösung ergibt aus der Eichkurve den Prozentgehalt an Siliciumdioxyd in der Tonerde.

### Absolutkolorimetrische Messung.

50  $\text{cm}^3$  der auf 500  $\text{cm}^3$  gebrachten Lösung werden in ein 100  $\text{cm}^3$  fassendes Messkölbchen abpipettiert. Man lässt unter gutem Schütteln 8,4  $\text{cm}^3$  2-n. Salpetersäure zufließen. Nachdem die Lösung vollständig klar ist, versetzt man mit 2  $\text{cm}^3$  Ammoniummolybdat-Lösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach gutem Schütteln wird die

Lösung in die Kolorimeterküvette gebracht und nach 10 Minuten der Extinktionskoeffizient mit dem *Zeiss-Pulfrich*-Photometer bestimmt. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Prozent kann aus der Eichkurve direkt abgelesen werden.

#### Die Bestimmung von Siliciumdioxid in Fluoriden.

Zu den Verunreinigungen der in der Aluminiumhütten-Praxis verwendeten Fluoride (natürlicher und künstlicher Kryolith, Aluminiumfluorid, Flusspat usw.) gehört die Kieselsäure. In natürlichem Kryolith und Flusspat liegt die Kieselsäure als  $\text{SiO}_2$  (Quarz) vor und kann einfach und genau nach einer von *W. F. Schrenk* und *W. H. Ode*<sup>1)</sup> beschriebenen Methode bestimmt werden. Ausgehend von der durch *P. Jannasch* und *H. Weber*<sup>2)</sup> gemachten Beobachtung, dass beim Schmelzen eines Gemisches von Fluoriden und Silikaten mit Borsäure auf dem Sauerstoff-Gebläse kein Verlust von Siliciumdioxid eintritt, während das Fluor als Bortrifluorid verflüchtigt wird, haben die Verfasser festgestellt, dass ein solcher Verlust von Siliciumdioxid auch dann nicht stattfindet, wenn man Kieselsäure enthaltenden Flusspat in Geräten aus Pyrex und mit Säure im Überschuss mit Borsäure behandelt. Auf demselben Prinzip beruht die von *F. Specht*<sup>3)</sup> beschriebene Kieselsäure-Bestimmung in technischen Fluoriden, wobei die überschüssige Borsäure aus der Schmelze mittelst Methanol-Salzsäure verflüchtigt wird.

Während das Siliciumdioxid, wie bereits erwähnt, in natürlichen Fluoriden als solches vorliegt, ist es in den synthetischen Produkten Kryolith und Aluminiumfluorid, durch den Fabrikationsprozess bedingt, als Silicofluorid vorhanden. Wie wir feststellen konnten, versagen oben erwähnte Methoden; auch führt das alte *Berzelius*'sche Schmelzverfahren<sup>4)</sup> mit anschliessender Ammoniumcarbonat-Zinkoxyd-Fällung nicht immer zu richtigen Werten. Ausserdem ist die Methode *Berzelius* äusserst langwierig und zeitraubend. Diese Methoden leiden alle an der schwierigen und umständlichen Trennung der Kieselsäure von Fluor. Wir suchten daher nach einer Möglichkeit, die Kieselsäure in Gegenwart von Fluorion zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kam die kolorimetrische Methode in Frage, d. h. Kieselsäure-Lösung + Ammoniummolybdat-Lösung = gelbe Lösung der komplexen Silicomolybdänsäure-Färbung. Da die Reaktion nur in saurer Lösung vor sich geht und auf alle Fälle mit Glasgefässen gearbeitet werden muss, schien nun allerdings die Anwesenheit von Fluorion bedenklich. Tatsächlich erwies sich jedoch die Anwesenheit von Fluorion nicht hinderlich, im Gegenteil wird bei

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **1**, 201 (1929).

<sup>2)</sup> B. **32**, 1670 (1899).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. **231**, 181 (1937).

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. **1**, 169 (1824)

der Silicium-Bestimmung in Stählen nach *Pinsl*<sup>1)</sup> Natriumfluorid zugesetzt. Als Aufschlussmittel eignete sich die gleiche Soda-Boraxmischung, wie unter „Bestimmung der Kieselsäure in Tonerde“ beschrieben wurde.

#### Aufstellung der Eichkurve.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde Natriumsilicofluorid reinst von *Kahlbaum* als Urtitersubstanz verwendet. Als Messbereich legten wir einen Siliciumdioxid-Gehalt von 0—2% zugrunde. Die Eichkurve ergab erwartungsgemäss eine Gerade. Es wurde wie folgt verfahren:

5 g Soda-Boraxmischung wurden in einem Platintiegel geschmolzen, in Wasser gelöst und auf 500 cm<sup>3</sup> gebracht. 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wurden in einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Messkölbchen mit 25 cm<sup>3</sup> Alaunlösung (entsprechend 0,1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8,0 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure und 2 cm<sup>3</sup> Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten wurde die Messung, bzw. die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten im *Zeiss-Pulfrich-Photometer* vorgenommen. Dieser Wert entsprach dem Blindwert. In der Folge wurden dieser Lösung abgemessene Mengen Natriumsilicofluorid-Lösung (1 cm<sup>3</sup> = 0,2 mg SiO<sub>2</sub>) zugesetzt, die entsprechenden Extinktionskoeffizienten bestimmt und in das Diagramm eingetragen. Zur Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Standardlösung wurden 0,6266 g Natriumsilicofluorid reinst in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Von dieser Lösung entspricht 1 cm<sup>3</sup> = 0,2 mg SiO<sub>2</sub>.

Tabelle V.

Zugegebene Menge SiO <sub>2</sub> als Natrium- silicofluorid in %	Extinktion	
	Mittel aus 6 Ablesungen	
	Ablesg. nach 10 Min.	Ablesung n. 1 ½ Std.
Blind	0,06	0,06
0,2	0,19	0,18
0,4	0,31	0,31
0,6	0,43	0,42
0,8	0,51	0,52
0,8	0,56	0,55
1,0	0,65	0,66
1,2	0,80	0,79
1,4	0,88	0,89

Bezüglich besonders zu beachtender wichtiger Punkte gelten die unter „Bestimmung der Kieselsäure in Tonerde“ gemachten Bemerkungen S. 1031.

#### Arbeits-Vorschrift.

1 g Fluorid wird in einen Platintiegel eingewogen und mit 5 g Soda-Boraxmischung (3 : 1) mit Hilfe eines Platindrahtes gut gemischt. Den bedeckten Tiegel erhitzt man auf einem gewöhnlichen Brenner, zuerst vorsichtig, da die Reaktionsmasse durch die Kohlendioxid-Entwicklung gerne an den Deckel steigt. Es empfiehlt sich, bis zur vollständigen Schmelzung des Materials auch von oben mit einem kräftigen Brenner zu heizen.

<sup>1)</sup> Arch. Eisenhüttenwesen **9**, 223 (1935/36).

Nachdem die Kohlendioxyd-Entwicklung aufgehört hat und die Schmelze vollständig klar ist, bringt man Tiegel und Schmelze in eine geräumige Nickelschale (500 cm<sup>3</sup> Inhalt), versetzt mit Wasser und erhitzt bis zur Lösung des Schmelzkuchens. Nun wird der Platintiegel herausgenommen, abgespritzt und die Lösung abgekühlt. Man filtriert durch ein Weissbandfilter in einen 500 cm<sup>3</sup> fassenden Messkolben, wäscht aus und füllt bei Raumtemperatur zur Marke auf. Jetzt wird die Lösung wieder in die Nickelschale zurückgegeben.

### Absolutkolorimetrische Messung.

50 cm<sup>3</sup> der auf 500 cm<sup>3</sup> gebrachten Lösung werden in ein 100 cm<sup>3</sup> fassendes Messkölbchen abpipettiert. Man lässt unter Umschütteln 8,0 cm<sup>3</sup> 2-n. Salpetersäure zufließen. Nachdem die Lösung vollständig klar ist, versetzt man mit 2 cm<sup>3</sup> Ammoniummolybdatlösung

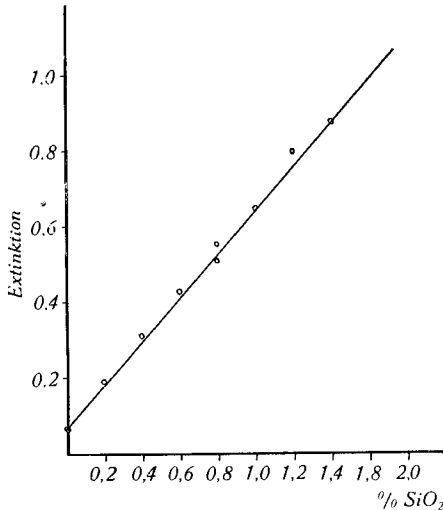


Fig. 6.

Eichkurve für die absolutkolorimetrische Bestimmung des SiO<sub>2</sub> in Fluoriden (Kryolith, Aluminiumfluorid usw.). 1 g/500 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>. Lichtfilter S 43. Küvettenlänge 50 mm.

(10-proz.) und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach gutem Umschütteln wird die Lösung in die Kolorimeterküvette gebracht und nach 10 Minuten der Extinktionskoeffizient bestimmt. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Prozenten kann direkt aus der Eichkurve abgelesen werden.

### Kolorimetrische Titration.

Die kolorimetrische Titration mittelst Pikrinsäure kann in derselben Art und Weise wie bei der Bestimmung der Kieselsäure in der Tonerde ausgeführt werden. Sie eignet sich aber nur für geringe Gehalte, während sich für grössere Mengen die absolutkolorimetrische Methode besser bewährt.

Abschliessend führen wir noch einige Siliciumdioxyd-Werte auf, die in technischen Fluoriden einerseits mit der Methode nach *Specht*

(l. c.), anderseits mit der neuen kolorimetrischen Methode erhalten wurden:

Bezeichnung der Probe	Methode n. <i>Specht</i> (Borsäureaufschl.) % SiO <sub>2</sub>	Kolorimetrische Methode % SiO <sub>2</sub>
Al-fluorid I . . . . .	0,08	0,35
Al-fluorid II . . . . .	0,16	0,13
Al-fluorid III . . . . .	0,12	0,95
Kryolith nat. v. Grönland . .	0,08	0,25
Kryolith synth. I . . . . .	0,10	0,32
Kryolith synth. II . . . . .	0,10	0,38
Kryolith synth. III . . . . .	0,02	0,28
Al-fluorid IV . . . . .	0,30	1,66

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle der Direktion der *Aluminium-Industrie A.G. Neuhausen* für die Erlaubnis zur Publikation dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Neuhausen am Rheinfall, den 25. Juli 1939.

Laboratorium der A.I.A.G.

## 124. Konstitution und Synthese des Alkaloids Anonain

von G. Barger† und G. Weitnauer.

(9. VIII. 39.)

### Theoretischer Teil.

Aus der Stammrinde des fruchttragenden Baumes *Anona reticulata* L., der auf den philippinischen Inseln heimisch ist, hatte *Santos*<sup>1)</sup> ein Alkaloid extrahiert und isoliert, für das er den Namen Anonain vorschlug. Als Bruttoformel hatte er C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N angegeben. Das Alkaloid, für das er den Schmelzpunkt 122—123° fand, wurde nicht weiter untersucht.

Es sei zum vorneherein bemerkt, dass C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N an und für sich eine unmögliche Formel ist; sie sollte entweder C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N oder C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N heissen.

Wir unternahmen von neuem die Extraktion und Konstitutionsaufklärung dieses Alkaloides.

Das Alkaloid wurde aus der Stammrinde von *Anona reticulata* durch Perkolation mit 95-proz. Alkohol gewonnen und als Hydrochlorid isoliert, da dieses sehr wenig wasserlöslich ist und sich viel

<sup>1)</sup> *Santos*, *Philippine J. Sci.* **43**, 561, (1930).