

der behandelten Fragen. Die Durchführung der Untersuchung wurde durch Unterstützung seitens der *Rockefeller-Stiftung* und der *Ingeniörsvetenskapsakademi* (IVA) ermöglicht.

Zusammenfassung.

Es werden fünf Nitrocellulosefraktionen, deren Molekulargewichte sich über einen Bereich von 6000 bis 600 000 erstrecken, auf ihr Sedimentationsverhalten in der Ultrazentrifuge untersucht. Wie in früheren Arbeiten über fadenförmige Molekeln konnte eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten beobachtet werden. Diese ist umso stärker, je grösser das Molekulargewicht bzw. das Achsenverhältnis der sedimentierenden Partikel ist.

Die nach verschiedenen Methoden, Sedimentation, Viskosität, Strömungsdoppelbrechung, bestimmten Achsenverhältnisse werden miteinander verglichen. Es kann aus diesen Resultaten mit Sicherheit geschlossen werden, dass die niedermolekularen Nitrocellulosen in Lösung nahezu gestreckte Molekeln haben, dass aber die hochmolekularen Nitrocellulosen davon abweichende Molekelformen aufweisen und mehr gewellte Gebilde darstellen. Eine Knäuelung ist aber ausgeschlossen. Es scheint ferner wahrscheinlich, dass die viskosimetrische Methode der Bestimmung von Achsenverhältnissen zu hohe Werte liefert.

Die Untersuchung der Nitrocellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln lässt keine Unterschiede im Lösungszustand feststellen. Man hat es mit molekular dispergierten Systemen zu tun.

Uppsala, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

10. Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen

von A. Cohen.

(4. XI. 42.)

Vor einigen Monaten habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Mitteilung über die elektrolytische Bestimmung des Zinks in Aluminiumlegierungen veröffentlicht. In der Zwischenzeit sind zwei weitere Arbeiten über Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen erschienen. Die eine, von R. Bauer und I. Eisen²⁾ behandelt vorwiegend die Bestimmung als Zinktetrarhodanomercurat(II) ($\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$). In der anderen Publikation befasst sich K. Steinhäuser³⁾ eingehend mit der von mir veröffentlichten Vorschrift. Beim Vergleich dieser Methode mit der Quecksilberrhodanidmethode stellt Steinhäuser fest, dass die

¹⁾ A. Cohen, *Helv.* **25**, 325 (1942).

²⁾ R. Bauer und I. Eisen, *Metall und Erz* **39**, 100 (1942).

³⁾ K. Steinhäuser, *Aluminium* **24**, 175 (1942).

elektrolytische Vorschrift bei kleinen Zinkgehalten selbst bei Vernachlässigung des Zinks im Filtrerrückstand etwas zu hohe Werte ergebe. Diese Feststellung hat mich veranlasst, die Untersuchungen über die elektrolytische Bestimmung des Zinks fortzusetzen.

Bevor an die Kontrolle dieser Methode herangegangen werden konnte, musste der Zinkgehalt einer Anzahl verschiedener Aluminiumlegierungen auf irgendeine Weise möglichst genau ermittelt werden. Anfänglich benützte ich hierzu die neue titrimetrische Zinktetrarhodanomercurat(II)-Vorschrift von *Steinhäuser*¹⁾. Da ausser dem Zinkion noch andere Legierungsbestandteile, z. B. Kobalt und Nickel, gefällt werden, und da bei Siliciumgehalten über 5 % die Kieselsäure merkliche Mengen Zinkion okkludiert, ist diese Methode nicht allgemein anwendbar.

In der Folge konnte ein neues Prinzip der Trennung des als Rhodanomercurat(II) gefällten Zinks von den mitgefällten Legierungsbestandteilen entwickelt und die folgende Vorschrift ausgearbeitet werden, die bei sämtlichen Aluminiumlegierungstypen genaue Zinkwerte ergibt.

Elektrolytische Tetrarhodanomercurat-Methode.

Nach *Steinhäuser* wird die titrimetrische Rhodanomercurat(II)-Bestimmung folgendermassen ausgeführt: 2 g Legierungsspäne werden in Natronlauge gelöst. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird der metallische Rückstand durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd in Lösung gebracht, das Kupfer durch Elektrolyse entfernt, die Lösung mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat aufoxydiert und nach Zusatz von Phosphorsäure das Zinkion als Rhodanomercurat(II) abgeschieden. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit Kaliumjodatlösung titriert.

Wesentlich an dieser Vorschrift ist der Umstand, dass das Zinkion ohne vorangehende Filtrationstrennungen aus der schwefelsauren Lösung ausgefällt werden kann, während bei den früheren Vorschriften zuerst umständliche Schwefelwasserstofftrennungen vorgenommen werden mussten. Während man früher der Ansicht war, dass grössere Aluminiumsulfatmengen die vollständige Ausfällung verhindern, fand *Steinhäuser*, dass die quantitative Zinkfällung möglich ist, wenn das Volumen der Aluminiumsulfatlösung 40 cm³ pro g Aluminium nicht übersteigt.

Meine Versuche haben nun ergeben, dass die Fällung schon aus der verdünnten Lösung quantitativ erfolgt, wenn die Lösung der Aluminiumspäne 25 Vol.-proz. Schwefelsäure enthält. In schwach schwefelsauren Lösungen bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Rühren und unvollständig. In stark angesäuerten Lösungen dagegen setzt die Krystallisation bei mittleren Zinkgehalten sofort ein.

¹⁾ *K. Steinhäuser, Aluminium 24, 175 (1942).*

Ferner wurde festgestellt, dass reines Zinktetrarhodanomercurat(II) bei starkem Glühen in reines Zinkoxyd übergeht, während sich die übrigen Bestandteile des Komplexes verflüchtigen. Selbst bei stundenlangem Glühen sind keine Zinkoxyd-Verdampfungsverluste feststellbar.

Bei Aluminiumlegierungen ist das Zinkkomplexsalz in der Regel durch mitgefällte Legierungsbestandteile verunreinigt, die bei Glüh-temperatur in die entsprechenden Oxyde übergehen. Die Isolierung des Zinks aus dem Gemisch der geglühten Oxyde gelingt leicht durch Herauslösen des Zinkoxyds mit warmer Natronlauge. Aus der alkalischen Natriumzinkatlösung kann das Zink durch Elektrolyse in reiner Form abgeschieden werden.

Bei der Auflösung des Zinkoxyds bleibt in der Regel ein Rückstand, der abfiltriert werden muss. Selbst wenn nur Spuren fremder Oxyde vorhanden sind, gelingt es nicht, den Rückstand vollkommen zinkfrei auszuwaschen. Das im Rückstand verbleibende Zink muss daher durch Umfällen in Lösung gebracht werden (vgl. Tab. I).

Tabelle I.
Prüfung der elektrolytischen Rhodanomercurat(II)-Methode.

Al-Cu-Mg-Legierung Nr. 2. Zusammensetzung siehe Tabelle V				
Einwage g	Zusatz- element	Zink- gehalt	% Zink gefunden	Zinkanteil im Rückstand
5		—→	0,046 0,044	0,009 0,007
5		0,245	0,244 0,248	0,024 0,020
2		1,045	1,055 1,045	0,060 0,075
1				
2		5,045	5,05 5,04	0,08 0,10
1		10,03	10,04	0,16
2		10,05	10,08	0,25
1		20,07	20,09	0,32
1		20,08	20,12	0,40
2	2% Bi	2,045	2,050	0,090
2	2% Cd	2,045	2,040	0,065
2	2% Sb	2,045	2,045	0,085
2	2% Cr	2,045	2,055	0,050
2	2% Co	2,045	2,010	0,235
2	2% Ni	2,045	2,015	0,180

Löst man die geglühten Oxyde in Säure statt in Lauge und filtriert nach Abtrennung der störenden Legierungsbestandteile durch Zusatz von Lauge, so verbleiben im Filtrerrückstand ungefähr dieselben Zinkmengen wie bei der direkten alkalischen Auflösung. Letztere ist daher vorzuziehen.

Von *Bauer* und *Eisen*¹⁾ und von *Steinhäuser*¹⁾ wird übereinstimmend angegeben, dass Silicium oder Kieselsäure merkliche Mengen Zink zurückhalten können. Nach meinen Feststellungen vermag weder graphitisches Silicium noch dessen Dioxyd Zinkion einzuschliessen, wenn die Aluminiumlegierung statt in Natronlauge direkt in Säure gelöst wird.

Zur Prüfung wurden je 5 g der Legierungen Nr. 26 und 28²⁾ in Säure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd gelöst. Der Rückstand von Silicium oder Kieselsäure wurde abfiltriert, gründlich mit heissem, Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgewaschen und im Platintiegel verascht. Nach dem Abrauchen mit Flussäure wurde der Tiegel mit Schwefelsäure ausgekocht und die Lösung mit Rhodanomercurat-Reagens versetzt. Es war kein Zinkniederschlag feststellbar. Die Nachweisbarkeitsgrenze lag unterhalb 0,005% Zink, indem eine entsprechende Zinkmenge im Blindversuch noch einen deutlich sichtbaren Niederschlag ergab.

Des weiteren wurde festgestellt, dass sich die meisten Aluminiumlegierungen leicht in 25 Vol.-proz. Schwefelsäure lösen, wenn man 5 Tropfen Salzsäure 1:1 pro g Legierung zusetzt³⁾. Die Salzsäure verringert auch die Schaumbildung beim Löseprozess und erleichtert die Auflösung des Kupferrückstandes beim Zusatz des Oxydationsmittels. Mit Ausnahme der Al-Mg-Mn-Legierung Nr. 1²⁾ lösten sich alle in dieser Arbeit untersuchten Legierungen leicht in der chloridhaltigen Schwefelsäure. Reine Al-Mg-Mn-Legierungen lösen sich erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Zusatz eines Oxydationsmittels. Die Auflösung derartiger Legierungen kann durch vorherige Zersetzung der Späne mit Natronlauge beschleunigt werden.

Bei kleinen Kupfermengen ist eine elektrolytische Abtrennung desselben nicht unbedingt notwendig, da das vom Zinkkomplexsalz mitgefällte Kupfer sich beim Glühen in Kupferoxyd umwandelt, welches in 10-proz. Natronlauge bei kurzer Kochdauer unlöslich ist. Beim Aufarbeiten des Filterrückstandes löst sich zwar das darin enthaltene Kupfer in der alkalischen Lösung, kann aber aus dieser nach dem Vorschlag von *Bauer* und *Eisen*⁴⁾ durch Kochen mit Hydrazinsulfat abgeschieden werden. Der elektrolytischen Abscheidung wurde jedoch der Vorzug gegeben, weil hierdurch nicht nur eine vollständige Abtrennung des Kupfers erfolgt, sondern auch die Hauptmenge des Zinns und Bleis abgeschieden wird, so dass immer vollkommen zinn- und bleifreie Zinkniederschläge erhalten werden.

Auf den Zusatz von Phosphorsäure zu der von Kupfer befreiten Lösung musste verzichtet werden, da Spuren von Phosphorsäure, die möglicherweise bei ungenügendem Auswaschen im Zinkniederschlag verbleiben, beim Glühen zur Bildung von Zinkpyrophosphat Anlass geben könnten. Es wurde daher die Wirkung der Phosphor-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Die genaue Zusammensetzung dieser Legierungen ist in Tabelle V angegeben.

³⁾ Beim Zusatz der doppelten Menge Salzsäure konnte noch keine erhöhte Löslichkeit des Zinkrhodanomercurats festgestellt werden.

⁴⁾ loc. cit.

säure auf die Mitfällung von Legierungsbestandteilen durch das Zink geprüft in der Hoffnung, die Phosphorsäure durch ein ähnlich wirkendes Mittel ersetzen zu können.

Zweifellos werden nach Zusatz von Phosphorsäure viel hellere Zinkniederschläge erhalten. Aus der hellen Färbung kann jedoch nicht auf die Abwesenheit von Verunreinigungen geschlossen werden, indem z. B. Mangantetrarhodanomercurat(II) ebenfalls eine rein weisse Farbe aufweist. In bezug auf Manganion wurde festgestellt, dass es sich hier um ein typisches Beispiel einer Mitfällung durch das Zinkion handelt, indem bei einer bestimmten Aluminium-Mangan-Legierung viel mehr Mangan in den Zinkniederschlag eingeht, wenn man den Zinkgehalt der Fällungslösung stark vergrössert (Tab. II).

Tabelle II.
Mangangehalt des Zinkkomplexsalzes.

Al-Cu-Mg-Legierung Nr. 2 ¹⁾	
Zink zugesetzt	mitgefälltes Mangan
—	0,008%
+ 5%	0,10%
+ 10%	0,14%
+ 20%	0,20%

Durch Zusatz von Phosphorsäure kann die Mitfällung von Mangan nicht verhindert werden. Bei Legierungen mit gleichem Mangan- und Eisengehalt sind die mitgefällten Eisenmengen sowohl mit als auch ohne Phosphorsäurezusatz viel kleiner als die mitgefällten Manganmengen. Bei Verzicht auf Phosphorsäurezusatz könnte man auch dadurch zu helleren Zinkniederschlägen gelangen, dass man beim Auflösen der Probe die Oxydation vermeidet, doch werden auch bei dieser Arbeitsweise keine reinen Zinkniederschläge erhalten.

Arbeitsvorschrift.

5 g Legierungsspäne werden in 200 cm³ Schwefelsäure 1 : 3 (= 25 Vol.-proz.) nach Zusatz von 0,8 cm³ konz. Salzsäure (12 Tropfen) unter Erwärmen gelöst. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung bringt man den zurückbleibenden Metallschwamm mit 5 bis 10 cm³ konz. Wasserstoffperoxydlösung in Lösung. Der Überschuss des Oxydationsmittels wird durch Kochen zerstört. Das Elektrolysiervolumen betrage 250 cm³, da aus konz. Lösungen Aluminiumsulfat auskristallisieren kann. Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers erfolgt mit derselben Einrichtung und Spannung wie bei der Kupfer-Schnellektrolyse. Zur Vermeidung einer Schwärzung der Platin-Kathode durch das entstehende Chlor wird diese vorverkupft.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird filtriert und der Rückstand mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Als Waschwasser verwendet man zweckmässigerweise das erste, mit 10 cm³ Schwefelsäure 1 : 3 angesäuerte Spülwasser der Elektroden. Das Filtrat wird mit 40 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten

¹⁾ Zusammensetzung siehe Tabelle V.

giesst man unter Umrühren 25 cm³ Fällungsreagens hinzu. Dieses wird durch Auflösen von 54 g Quecksilber(II)-chlorid und 70 g Ammoniumrhodanid in 1 Liter warmem Wasser hergestellt. Das Totalvolumen der Fällungslösung betrage mindestens 400 cm³. Ergibt sich ein grösseres Volumen, so nimmt man für je 50 cm³ des überschüssigen Volumens noch 10 cm³ konz. Schwefelsäure mehr, wobei der Schwefelsäurezusatz vor der Fällung zu erfolgen hat.

Bei grösseren Zinkgehalten arbeitet man mit Einwagen von 1 oder 2 g, wobei die Reagenzienmengen proportional der Einwage verringert werden. Bei der 1 g-Einwage wird man daher in 40 cm³ Schwefelsäure 1 : 3 lösen. Zeigt es sich nach der Filtration, dass nach Zusatz der Schwefelsäure und des Fällungsreagens ein Volumen von z. B. 200 cm³ entstehen wird, so nimmt man $8 + 24 = 32$ cm³ konz. Schwefelsäure. Vom Fällungsreagens benötigt man bei der 1- und 2 g-Einwage mindestens 10 cm³. Für je 0,05 g Zink nimmt man noch 5 cm³ Fällungsreagens mehr.

Nach einstündigem Stehen, bei 0,01% Zink nach 12 Stunden, wird durch ein asche-freies Filter filtriert und das Filter bis zum Verschwinden der Eisen(III)-rhodanidfärbung ausgewaschen. Zum Auswaschen verwendet man eine Lösung von 50 cm³ Fällungsreagens und 25 cm³ Schwefelsäure 1 : 3 im Liter. Der Rückstand wird im Porzellantiegel so lange im elektrischen Ofen auf helle Rotglut erhitzt, bis er zu feinen Flittern zerfallen ist. Da bei der Zersetzung des Komplexes giftige Quecksilbersublimat entweichen, muss der Ofen ausserhalb des Arbeitsraumes aufgestellt werden.

Nach dem Erkalten schüttet man den Tiegelinhalt in einen 150 cm³-Becher. Die geringen Zinksalzreste im Tiegel löst man durch Auskochen desselben mit 10 cm³ 25-proz. Natronlauge, schüttet die Lauge in den Becher und löst das Zinkoxyd durch ganz schwaches Kochen während etwa 10 Minuten. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 100 cm³ und filtriert. Bei kleinen Zinkgehalten erfolgt die Auflösung im 50 cm³-Becher mit 5 cm³ Natronlauge.

Zur Gewinnung des Zinks im Filtrerrückstand wird der Filterinhalt mit heissem Wasser in den ursprünglichen Becher zurückgespritzt und der Rest des Zinks aus dem Filter mit 5 cm³ Schwefelsäure 1 : 3 herausgelöst. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffperoxyd wird konzentriert, bis sich der Rückstand in der Schwefelsäure löst. Nach dem Erkalten fügt man 15 cm³ Natronlauge hinzu, d. h. etwa 8 cm³ mehr, als die zur Neutralisation notwendige Menge, kocht einige Minuten zur Abscheidung des Mangans, kühlt ab, verdünnt und filtriert.

Bei unvollständiger elektrolytischer Abscheidung des Kupfers löst sich die Hauptmenge des mitgefällten Kupfersalzes im zweiten Filtrat. Bei den ersten Bestimmungen empfiehlt es sich daher, dasselbe durch Kochen mit einer Messerspitze Hydrazinsulfat auf Kupfer zu prüfen. Bei richtig ausgeführter Elektrolyse tritt nicht die geringste Kupferabscheidung auf.

Aus den beiden alkalischen Filtraten wird das Zink nach Zusatz von 1—2 cm³ 50-proz. Weinsäurelösung elektrolytisch auf eine verkupferte Kathode mit einer Stromstärke von etwa 2 Amp. unter kräftigem Rühren abgeschieden. Nach Abspülung der Elektroden mit Wasser und Alkohol wird bei etwa 90° C getrocknet und gewogen.

Bei kleinen Zinkgehalten ist die Fällung nur bei genügendem Schwefelsäurezusatz quantitativ. Bei Legierung Nr. 2 wurde bei einer 5 g-Einwage, einem Fällungsvolumen von 500 cm³ und einem Zusatz von 50 cm³ konz. Schwefelsäure gefunden: 0,046 und 0,044% Zink. Dagegen wurde nur 0,010 und 0,022% Zink gefunden, wenn 25 statt 50 cm³ konz. Schwefelsäure zugesetzt wurden.

Die zur quantitativen Ausfällung des Zinks notwendige Wartezeit ist von mehreren Faktoren abhängig, nämlich von der Acidität

der Lösung, dem Fällungsvolumen, der Anwesenheit von Krystallisationszentren (Kieselsäure) und dem Zinkgehalt. Bei einer Legierung mit 0,10 % Zink war die Zinkfällung nach 70 Minuten beendet, bei kräftigem Rühren unter sonst gleichen Bedingungen schon nach 50 Minuten.

Es wurde geprüft, ob bei der elektrolytischen Kupferabscheidung Zink mitgefällt wird. Bei der vorgeschriebenen Acidität und einem Kupfer-Zinkgehalt von je 10 % konnte kein Zink im Kupferniederschlag nachgewiesen werden.

Bleibt bei der Auflösung der Legierung als einziger Rückstand etwas Kieselsäure zurück, so ist eine Filtration nicht unbedingt nötig, da dieselbe später bei der zweimaligen Laugebehandlung in Lösung geht.

Bei ungenügender Glühdauer des Zinkkomplexsalzes werden zu tiefe Werte erhalten, indem sich dieses unvollständig zersetzt. Beim Aufnehmen in Natronlauge bleibt dann eine lehmige Masse zurück. Der Zinkgehalt des Filtrerrückstandes kann hierdurch so gross werden, dass die vollständige Auflösung des Zinksalzes nur durch zweimalige Umfällung des Rückstandes gelingt. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, bei genauen Bestimmungen zuerst das Zink des Filtrerrückstandes auf die verkupferte Kathode niederzuschlagen und nach der rohen Wägung den Hauptanteil des Zinks auf dieselbe Elektrode abzuschneiden. Beträgt der Zinkgehalt des Filtrerrückstandes mehr als 5 mg, so ist eine weitere Umfällung des Rückstandes oder eine Wiederholung der Bestimmung angezeigt.

Ich habe diese Methode durch Zusatz von Zink oder Zinktyp-lösungen zu der zinkarmen Legierung Nr. 2 geprüft.

Herstellung der Zinktyplösung: 2 g reinstes Zink wurden in 16 cm³ Salpetersäure 1 : 1 gelöst. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Natronlauge aufgenommen, der Rest der Nitrate durch Kochen mit Hydrazinsulfat zerstört, die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und auf 2 Liter ergänzt.

Bei grösseren Zinkgehalten wurde die nötige Zinkmenge in die Analysenbecher eingewogen und auf dieselbe Weise in Zinksulfat übergeführt. Die Wägung der verzinkten Elektrode konnte dann mit demselben Gewichtstein vorgenommen werden wie bei der Zinkeinwage.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Zinkbeläge aus zwei 5 g-Einwagen von Legierung Nr. 2 wurden auf Reinheit geprüft, indem diese zusammen in Salpetersäure gelöst, das Kupfer der Unterlage durch Elektrolyse abgetrennt und nach Abrauchen mit Schwefelsäure das Zink nochmals als Rhodanomercurat abgeschieden wurde. Aus den Zinkbelägen von 0,046 und 0,044 % wurde 0,043 % Zink gefunden.

Die Abtrennung von Nickel, Kobalt, Mangan usw. ist nach der Rhodanomercuratfällung leichter durchführbar als vorher, da diese Legierungsbestandteile nur teilweise mitgefällt werden. Grössere Sili-

ciummengen stören nicht. Wegen der hohen Genauigkeit dieser Methode und ihrer allgemeinen Anwendbarkeit auf alle Aluminiumlegierungstypen möchte ich dieselbe als Schiedsmethode für Aluminium-Umschmelzlegierungen vorschlagen.

Elektrolytische Schnellmethode.

Nachdem eine zuverlässige Kontrollmethode gefunden war, konnte sowohl die eigene, vor einigen Monaten veröffentlichte¹⁾ Vorschrift als auch die in der Zwischenzeit erschienene elektrolytische Vorschrift von *Steinhäuser*²⁾ einer Prüfung unterzogen werden.

Nach den Angaben von *Steinhäuser* werden richtige Resultate erhalten, wenn man nach der Auflösung der Späne in Natronlauge mit Schwefelsäure ansäuert, den Metallschwamm mittels Wasserstoffperoxyd in Lösung bringt und nach Zusatz eines Überschusses von 20 cm³ 25-proz. Natronlauge das gelöste Kupfer durch Kochen mit Hydrazinsulfat abscheidet. Nach der Filtration wird der Rückstand 5mal ausgewaschen und aus dem Filtrat das Zink elektrolytisch abgetrennt.

Zur Nachprüfung habe ich einige Legierungen gewählt, die vor einem Jahr im Auftrag der *Refonda A.G.* zusammengestellt und mehreren Aluminiumwerken zur genauen Analysierung übergeben worden waren.

Tabelle III.

Legierung Nr.	Legierungsgattung ³⁾	Sollwert % Zink	Einwage g	Nach Vorschrift <i>Steinhäuser</i>		
				gefunden % Zink	mitgefälltes Blei	Zink im Rückst.
3	Al-Cu-Mg	0,10	1	0,09		
			2	0,03		
4	Al-Mg-Si	0,10	1	0,10		
			2	0,04		0,06
10	Al-Sn-Pb	0,30	1	1,03	0,75	
			2	0,32	0,14	
28	Al-Cu-Zn	7,53	1	7,36	0,08	0,24
			1	7,30	0,08	0,32
33	X	21,07	1	20,27	0,19	0,98
			1	20,34	0,27	0,99

Aus Tab. III ist ersichtlich, dass nach der Vorschrift von *Steinhäuser* bei grösseren Zinkgehalten (auch bei siebenmaligem Auswaschen des Filters) immer noch ein kleiner Teil des Zinksalzes vom Filter zurückgehalten wird. Enthält die Legierung Blei, so lässt sich dieses im Unterschied zum Kupfer aus der alkalischen Lösung durch

¹⁾ A. Cohen, *Helv.* **25**, 334 (1942).

²⁾ K. *Steinhäuser*, *Aluminium* **24**, 176 (1942).

³⁾ Die genaue Zusammensetzung dieser Legierungen ist in Tabelle V angegeben.

Kochen mit Hydrazinsulfat nicht vollständig abscheiden, so dass etwas Blei in den Zinkniederschlag eingeht. Bei bleifreien Legierungen wurden bei kleinen Zinkgehalten nach der Vorschrift von *Steinhäuser* mit 1 g Einwage richtige, mit 2 g zu tiefe Werte erhalten. Es mag dies damit zusammenhängen, dass beim Arbeiten mit 2 g Einwage beim Auflösen und nach Zusatz von Säure und Alkali ein nahezu doppelt so grosses Flüssigkeitsvolumen erhalten wird wie bei der 1 g-Einwage. Demgemäss ist die Laugekonzentration nach Zusatz eines Überschusses von 20 cm³ Natronlauge bei der 2 g-Einwage kleiner als bei der 1 g-Einwage. Bei der geringeren Alkalikonzentration der 2 g-Einwage kann bei längerem Kochen bereits eine merkliche Zersetzung des Natriumzinkates eintreten.

Wie aus Tab. III hervorgeht, erhält man nach Vorschrift von *Steinhäuser* bei Umschmelzlegierungen oft nur dann genaue Werte, wenn man das im Rückstand befindliche Zink bestimmt (z. B. nach der elektrolytischen Rhodanomercuratmethode) und das mitgefällte Blei in Abzug bringt. Der Bleigehalt lässt sich am einfachsten dadurch ermitteln, dass der Zinkniederschlag von der verkupferten Kathode mit Salpetersäure abgelöst und das Blei durch Elektrolyse als Peroxyd anodisch abgeschieden wird. Da dieses Verfahren bei Umschmelzlegierungen zu umständlich ist, wurde auf die in der ersten Mitteilung¹⁾ veröffentlichte Betriebsmethode zurückgegriffen.

In jener Arbeit war auf zwei Fehlerquellen früherer Vorschriften hingewiesen worden. Die eine besteht darin, dass bei Zusatz eines Oxydationsmittels Blei in Lösung geht und zusammen mit dem Zink elektrolytisch abgeschieden wird, die andere darin, dass beim Kochen in einer zu geringen Alkalikonzentration Zinkhydroxyd ausfällt. Letztere Feststellung möchte ich noch dahingehend ergänzen, dass nach den Angaben von *R. Fricke* und *Th. Ahrndts*²⁾, Zinkhydroxyd beim Kochen unter Abspaltung einer Molekel Wasser in Zinkoxyd übergeht. Ich konnte diese Angabe durch Analyse des aus einer konzentrierten Natriumzinkatlösung durch Kochen abgeschiedenen und 1 Monat lang an der Luft getrockneten Niederschlags bestätigen. Für die Zinkelektrolyse gilt daher der Leitsatz: Beim Kochen in konz. Natronlauge wird Zinkoxyd unter Natriumzinkatbildung gelöst; beim Kochen in verdünnter Lauge wird Zinkoxyd aus der Natriumzinkatlösung wieder abgeschieden.

Bei der Prüfung der Betriebsmethode habe ich den Einfluss jeder einzelnen Operation auf die Resultate untersucht (Tab. IV). Die von der weiter unten angegebenen Vorschrift abweichenden Bedingungen sind darin durch entsprechende Hinweise vermerkt.

¹⁾ *A. Cohen*, loc. cit.

²⁾ *R. Fricke* und *Th. Ahrndts*, Z. anorg. Ch. **134**, 344 (1924).

Tabelle IV.
Schnellmethode. Prüfung verschiedener Ausführungsformen.

Einwage g	% Zink gefunden	Bemerkungen
Legierung Nr. 2		Gattung Al-Cu-Mg Sollwert 0,045% Zink
1	0,05 0,05	Normalbedingungen
2	0,055 0,040	Normalbedingungen
2	0,060 0,055	Lösen in 20 cm ³ 40-proz. Natronlauge
2	0,110 (!) 0,120	nach dem Verdünnen aufgeköcht, heiss filtriert
2	0,070 0,055	nach der Auflösung auf $\frac{1}{3}$ eingedampft
2	0,230 (!) 0,400	Zusatz einer Spur NH ₄ Cl zum Waschwasser
2	0,055 0,045	vor der Filtration 2 Stunden stehen gelassen
2	0,060 0,040	vor der Filtration 15 Minuten ausgerührt
2	0,065 0,055	ohne Weinsäurezusatz elektrolysiert
Legierung Nr. 4		Gattung Al-Mg-Si Sollwert 0,104% Zink
1	0,10 0,12	Normalbedingungen
2	0,105 0,100	Normalbedingungen
2	0,220 (!) 0,290	nach der Auflösung auf $\frac{1}{3}$ eingedampft
2	0,120 0,120	auf $\frac{1}{3}$ eingedampft und 1 Tag stehen gelassen
Legierung Nr. 28		Gattung Al-Cu-Zn Sollwert 7,53% Zink
1	6,89 6,95	Normalbedingungen = 10 Minuten leicht sieden
1	6,82 6,84	nach der Auflösung 5 Minuten leicht sieden
1	7,00 7,05	nach der Auflösung 15 Minuten leicht sieden
1	6,94 6,95	Lösen in 12 cm ³ 40-proz. Natronlauge
1	6,90 6,95	Verdünnen mit 120 cm ³ Wasser

Dabei wurde ich auf eine weitere Fehlerquelle aufmerksam. Wird nämlich die Filtration der alkalischen Lösung in Gegenwart von Ammoniak- oder Ammoniumsalzspuren durchgeführt, so können beträchtliche Mengen Kupfer in Form von Kupfer(II)-tetramminhydroxyd¹⁾ in Lösung gehen, wobei sich das Filtrat blau färbt (*Schweizer'sche*

¹⁾ [Cu(NH₃)₄](OH)₂.

Reaktion). Die Bestimmung muss daher in einem Raum ausgeführt werden, dessen Luft frei von Ammoniak- und Ammoniumsalzdämpfen ist. Diese Voraussetzung ist übrigens nicht nur in allen jenen Fällen zu erfüllen, wo eine alkalische Lösung vom Kupferrückstand abfiltriert werden muss, sondern auch bei Magnesiumbestimmungen, wenn die Abtrennung desselben als Magnesiumhydroxyd erfolgt, da letzteres durch Ammoniumsalze ebenfalls leicht gelöst wird.

Ferner wurde festgestellt, dass beim Eindampfen der alkalischen Lösung auf $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens, wie dies früher im Hinblick auf eine Verringerung des Zinkgehaltes im Filtrerrückstand empfohlen worden war, merkliche Mengen anderer Legierungsbestandteile, z. B. Kupfer und Blei, in Lösung gehen können, die sich dann bei der Elektrolyse zusammen mit dem Zink abscheiden. Die Überbefunde sind bei Aluminium-Silicium-Legierungen am grössten. Die durch starkes Einengen in Lösung gebrachten Legierungsbestandteile können durch 24-stündiges Stehenlassen teilweise wieder abgeschieden werden.

Die Überbefunde treten nicht auf, wenn man auf das starke Eindampfen verzichtet und statt dessen die alkalische Lösung 10 Minuten lang bei ganz schwachem Sieden hält. Diese milde Kochbehandlung ist zur vollständigen Zersetzung von manchen in Lauge schwer löslichen Aluminiumlegierungen notwendig. Nach dem Verdünnen der erkalteten Lösung kann sofort filtriert werden. Bei der Elektrolyse werden hellere Zinkbeläge erhalten, wenn man der Alkalizinkatlösung einige Tropfen 50-proz. Weinsäurelösung zusetzt.

Arbeitsvorschrift.

1 g Legierungsspäne werden in einen 150 cm³-Becher eingewogen und mit 15 cm³ 25-proz. Natronlauge versetzt. Sobald eine kräftige Wasserstoffentwicklung einsetzt, wird ein Teil der Reaktionswärme durch kurzes Eintauchen des Bechers in kaltes Wasser entzogen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Becherwandung mit wenig Wasser abgespült und die Lösung während 6—10 Minuten bei leichtem, kaum merklichem Sieden gehalten. Nach dem völligen Erkalten verdünnt man mit etwa 80 cm³ Wasser. Die Lösung kann sofort durch ein Hartfilter filtriert werden. Das Filter wird zweimal mit alkalischem Waschwasser, enthaltend 10 cm³ Natronlauge in 500 cm³ Wasser, ausgewaschen. Nach Zusatz von 1—2 cm³ 50-proz. Weinsäurelösung wird das Zink aus dem Filtrat unter kräftigem Rühren auf eine verkupferte Kathode elektrolytisch abgeschieden¹⁾. Die Bestimmung kann auch zur Verkleinerung von Wägefehlern mit Einwagen von 2 g durchgeführt werden, wobei man die doppelten Reagenzienmengen anwendet. Man arbeite in einem Raum, dessen Luft von Ammoniak- und Ammoniumsalzdämpfen freigehalten werden kann.

Zur Prüfung dieser Methode wurde eine Anzahl verschiedener Aluminiumlegierungen verwendet²⁾, deren Zinkgehalte nach der weiter vorne beschriebenen elektrolytischen Zinkrhodanomercurat(II)-Methode genau ermittelt worden waren (Tab. V). Es zeigte sich dabei,

¹⁾ Vgl. hierzu die Angaben in der ersten Mitteilung.

²⁾ Es wurden hierzu ausser den gebräuchlichsten Aluminiumlegierungstypen vorwiegend die extremsten Proben einer Mustersammlung von Mischlegierungen verwendet, da bei derartigen Legierungen etwaige Fehler der Analysenmethoden am deutlichsten hervortreten.

Tabelle V.

Legierung Nr.	Schnellmeth.		% Zn Soll- wert ¹⁾	%Cu	%Si	%Sn	%Fe	%Mg	%Mn	%Pb	%Ni	%Al
	% Zn gefunden	Korr. nach Tab. VI										
1	0,02	0,01	0,013	—	0,63	—	0,31	0,86	0,69	—	—	97,50
2	0,05	0,05	0,045	4,36	0,62	—	0,45	0,83	0,72	—	—	92,97
3	0,10	0,10	0,097	4,47	0,63	—	0,62	3,18	0,89	—	—	90,11
4	0,10	0,10	0,104	3,92	9,91	—	0,44	0,90	0,55	—	—	84,18
5	0,13	0,13	0,130	0,37	1,14	—	0,85	2,30	0,95	—	—	94,26
6	0,18	0,19	0,198	4,00	0,67	—	0,73	0,60	0,67	—	—	93,13
7	0,20	0,21	0,22	4,88	0,45	—	0,43	0,10	0,51	—	—	93,41
8	0,21	0,22	0,22	—	0,32	—	0,36	—	—	—	—	99,10
9	0,27	0,29	0,30	4,80	13,49	0,02	0,74	0,30	0,85	0,02	0,93	78,55
10	0,27	0,29	0,30	0,28	0,31	6,50	0,52	—	—	1,90	—	90,19
11	0,35	0,39	0,42	4,10	0,53	—	0,57	0,09	0,61	0,06	—	93,62
12	0,42	0,46	0,45	0,94	5,99	—	0,39	0,44	0,40	—	0,07	91,32
13	0,46	0,51	0,49	0,32	0,36	0,65	0,83	0,02	0,04	0,70	—	96,59
14	0,51	0,56	0,62	4,24	0,60	—	0,53	0,17	0,69	0,03	—	93,12
15	0,65	0,72	0,70	3,00	0,69	0,07	1,55	0,79	0,23	0,06	0,67	92,24
16	0,86	0,95	0,98	1,84	0,60	—	1,00	—	0,15	0,10	—	95,33
17	0,98	1,08	1,10	1,90	0,87	0,40	0,52	0,02	0,62	0,08	—	94,49
18	0,98	1,08	1,21	5,33	0,44	0,75	0,62	0,02	0,35	0,20	—	91,08
19	1,50	1,65	1,85	6,79	0,72	0,25	1,12	0,01	0,16	0,06	—	89,04
20	2,09	2,30	2,34	6,50	5,95	0,13	1,86	0,03	0,25	1,06	—	81,88
21	2,09	2,30	2,31	0,18	8,67	0,09	0,91	0,07	0,19	—	—	87,58
22	2,43	2,67	2,72	5,00	0,90	0,08	1,41	—	0,29	0,17	0,05	89,38
23	2,68	2,95	3,02	5,76	1,25	0,35	1,19	0,50	0,02	0,28	—	87,63
24	2,78	3,06	2,86	—	0,36	—	0,46	—	—	—	—	96,32
25	3,14	3,45	3,36	1,96	1,28	—	1,05	0,42	0,30	0,63	0,06	90,94
26	4,96	5,45	5,32	0,18	8,42	0,10	0,89	0,06	0,18	—	—	84,85
27	5,97	6,47	6,43	4,38	0,66	0,17	0,90	0,09	0,04	—	—	87,33
28	6,92	7,47	7,53	4,44	0,56	0,22	1,60	0,01	0,02	0,08	—	85,54
29	9,20	9,90	9,85	3,76	0,63	—	0,80	0,17	—	—	—	84,79
30 ²⁾	9,82	10,52	10,32	2,03	0,17	—	0,25	—	—	—	—	87,23
31	10,73	11,43	11,53	1,90	0,37	0,04	1,46	0,03	0,07	0,77	—	83,83
32	13,45	14,25	14,28	5,10	2,84	0,15	1,77	0,02	0,13	0,75	1,35	73,61
33	19,75	20,55	21,04	14,53	2,06	0,95	1,48	0,01	0,12	0,97	1,82	57,02
34	27,10	28,00	28,01	2,91	4,84	2,35	0,90	0,02	0,08	3,34	—	57,55
35	50,15	51,15	51,30	3,47	1,50	0,53	1,04	0,01	0,10	0,80	—	41,25

¹⁾ Die Zink-Sollwerte sind nach der elektrolytischen Rhodanomercuratmethode bestimmt worden.

²⁾ Normalmetallprobe Nr. 9 der Firma *Dujardin & Co.*, Düsseldorf.

dass die durch den Zinkgehalt des Filtrerrückstandes bedingten Unterbefunde durchschnittlich 10 % des gefundenen Wertes betragen. Von 5 % Zink an aufwärts werden die Zinkverluste allmählich geringer und betragen bei 50 % Zink noch etwa 2 %.

Die mitgefällten Verunreinigungen betragen etwa 0,01 %. Bei Legierung Nr. 2 konnte dies dadurch nachgewiesen werden, dass aus 5 Bestimmungen mit 2 g Einwage das Zink auf dieselbe Elektrode niedergeschlagen, der Belag nach der Wägung in Salpetersäure gelöst und nach der elektrolytischen Entfernung des Kupfers das Zink aus der mit Schwefelsäure abgerauchten Lösung als Rhodanomercurat abgeschieden wurde. Bei der direkten Wägung wurde 0,051 %, nach der Rhodanomercurat-Umfällung 0,040 % Zink gefunden.

Obige Korrekturen sind in Tab. VI zusammengefasst. Es handelt sich dabei um mittlere Korrekturwerte, die bei Reinaluminium (Legierung Nr. 24) unterschritten, bei grössern Konzentrationen der Nebenelemente überschritten werden.

Tabelle VI.

Korrekturtafel für die Schnellmethode.

% Zink gefunden	Korrektur	% Zink gefunden	Korrektur	% Zink gefunden	Korrektur
0,01—0,04	– 0,01	0,31—5,00	+ 1/10	9,01—12,00	+ 0,70
0,05—0,14	—	5,01—6,00	+ 0,50	12,01—20,00	+ 0,80
0,15—0,24	+ 0,01	6,01—7,00	+ 0,55	20,01—30,00	+ 0,90
0,25—0,30	+ 0,02	7,01—9,00	+ 0,60	30,01—50,00	+ 1,00

Wie aus den Tabl. IV und V ersichtlich ist, beträgt die Genauigkeit dieser Schnellmethode bei Zinkgehalten unter 0,30 % etwa 0,02 %. Die Bestimmung lässt sich in 50—60 Minuten durchführen.

Zusammenfassung.

Elektrolytische Tetrarhodanomercurat-Methode.

1. Graphitisches Silicium oder Kieselsäure vermögen kein Zinksalz einzuschliessen, wenn die Aluminiumlegierung direkt in Schwefelsäure gelöst wird.

2. Die meisten Aluminiumlegierungen lösen sich rasch in Schwefelsäure 1 : 3, wenn man derselben eine Spur Salzsäure zusetzt.

3. Die Fällung von Zinktetrarhodanomercurat(II) erfolgt selbst aus der verdünnten Lösung der Aluminiumprobe rasch und vollständig, wenn die Lösung stark mit Schwefelsäure angesäuert wird.

4. Reines Zinktetrarhodanomercurat(II) geht bei Glühtemperatur in reines Zinkoxyd über.

5. Aus einem Gemisch verschiedener Metalloxyde kann Zinkoxyd mit Natronlauge herausgelöst und der Zinkgehalt der Natriumzinkatlösung durch Elektrolyse ermittelt werden.

6. Auf Grund dieser Feststellungen konnte eine Zinkbestimmungsvorschrift ausgearbeitet werden, die wenige Trennungsgänge erfordert und die bei sämtlichen Aluminiumlegierungstypen genaue Werte ergibt.

Elektrolytische Schnellmethode.

1. Beim Löseprozess müssen Bedingungen gewählt werden, unter denen die Auflösung von Blei vermieden wird, da sich aus Alkaliplumbat auch durch Reduktion mit Hydrazinsulfat aus der alkalischen Lösung das Blei nicht mehr abscheiden lässt.

2. Starkes Eindampfen der Lauge nach Auflösung der Aluminiumprobe führt zu Überbefunden, indem die Auflösung von Legierungsbestandteilen (Kupfer, Blei) begünstigt wird.

3. Bei Gegenwart von Ammoniak- oder Ammoniumsalzdämpfen in der Laboratoriumsluft werden ebenfalls zu hohe Zinkwerte erhalten, indem merkliche Mengen Kupfer als Kupfer(II)-tetramminhydroxyd in Lösung gehen.

4. Es werden Lösungsbedingungen angegeben, bei denen die elektrolytisch mit dem Zink gefällten Fremdmetalle nur 0,01 % betragen.

5. Die Bestimmung des Zinks im Filtrerrückstand kann durch eine Korrektur ersetzt werden, die je nach Zinkgehalt 10—2 % des gefundenen Wertes beträgt.

6. Es wird eine verbesserte Vorschrift angegeben, nach welcher eine Zinkbestimmung innert einer Stunde ausgeführt werden kann. Die Genauigkeit dieser Schnellmethode beträgt bei kleinen Zinkgehalten 0,02 %.

Für die Erlaubnis zur Publikation dieser Arbeit möchte ich der *Direktion der Metallwerke Refonda A.G.* auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Metallwerke Refonda A.G., Zürich.
