

#### 44. Beitrag zur Oxydbestimmung in Reinaluminium

von J. E. Boner.

(10. II. 45.)

##### Einleitung.

Bei der im letzten Dezennium erreichten Reinheit des Rohaluminiums (99,6—99,9% Al) kommt neben den bisherigen Hauptbeileitelementen (Si, Fe, Cu, Zn, Ti) dem Aluminiumoxyd als ständiger „Verunreinigung“ erhöhte Bedeutung zu. Bei Raffinade-Aluminium kann sogar der Fall eintreten, dass der Oxydgehalt die Summe der übrigen Fremdstoffe um ganze Zehnerpotenzen übertrifft. Auch bei der Verarbeitung von Reinaluminium auf Feibleche und Folien kann der Oxydgehalt sowie der mit diesem bis zu einem gewissen Grad in Zusammenhang stehende Gasgehalt des Metalls von Bedeutung sein. Für die einwandfreie Bestimmung des Oxydgehaltes sind schon zahlreiche Methoden in den verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Laboratorien ausgearbeitet worden. Wenn wir uns trotzdem dazu entschliessen, eine weitere „Werkmethode“ bekanntzugeben, geschieht dies in der Meinung, dass die Bestimmungen auf diese Weise mit den einfachsten Hilfsmitteln und billigen, auch heute noch gut erhältlichen Chemikalien nach einem bisher wenig beachteten Prinzip von gewissenhaften Laboranten ausgeführt werden können.

##### Bisherige Methoden und deren Ergebnisse.

Die durch Publikationen bekanntgewordenen Oxydbestimmungsverfahren lassen sich in drei prinzipiell verschiedene Gruppen einteilen:

A) Verflüchtigen des metallischen Aluminiums in absolut trockenen Gasströmen bei erhöhter Temperatur:

1. Mit Salzsäuregas: *G. Jander* und Mitarbeiter, *Z. angew. Ch.* **35**, 224 (1922); **36**, 587 (1923); **40**, 488 (1927); **41**, 702 (1928); *S. A. Pogodin*, durch C. **1930**, I, 713; *W. D. Treadwell*, *A. Märki* und *M. Villat*; *Villat*, Diss. E.T.H. 1942.

2. Mit Chlorgas: *F. L. Hahn*, *Z. anal. Ch.* **80**, 192 (1930); *H. Löwenstein*, *Z. anorg. Ch.* **199**, 48 (1931); *A. M. Schandorow*, durch C. **1930**, II, 1407.

3. Mit Salzsäure-Wasserstoff-Gemisch: *G. B. Broock* und *A. G. Waddington*, *J. Inst. Metals* **61**, Pap. Nr. 772 (1937). (Besonders für Krätze-Analysen geeignet.)

B) Auflösen des metallischen Aluminiums in wasserfreien Agentien:

1. Absoluter Methylalkohol mit Brom oder Jod: *O. Werner*, *Z. anal. Ch.* **121**, 385 (1941); *K. Steinhäuser*, *Aluminium* **24**, 176 (1942).

2. Absoluter Äther und trockene Salzsäure: *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, *Helv.* **24**, 998 (1941); **26**, 1816 (1943).

C) Auflösen des metallischen Aluminiums in schwachsauren bzw. gepufferten Reagenzien, wie teilweise hydrolysierte Schwermetallhalogenide oder höhermolekulare organische Säuren:

1. Mit Kupfer(II)-chlorid oder Kupfer(II)-ammoniumchlorid: *W. Ehrenberg*, Z. anal. Ch. **91**, 1 (1932); *J. Klyacho*, Legkije Metally **2** (1933); *N. J. Metwejew*, Zvetny Metally (1934); *B. Grashchenko*, *V. Darovsky* und *A. Kandjian*, Legkije Metally **5** (1936); *T. Nukamura* und *S. Yamazaki*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **42**, 296 (1939) (durch C. **1940**, I, 1936.)

2. Mit Weinsäure und Quecksilber(II)-nitrat: *W. P. Ochotin* und *N. N. Subarewa*, Sawodskaja Laboratorija **1933**, 18 (durch C. **1935**, I, 2414).

D) Auflösen des Aluminiums mit Salzsäure (1 : 1) und zentrifugieren:

*Y. A. Klyacho* und *J. J. Gurevich*, Zav. Lab. **6**, 1187 (1937) (durch C. **1939**, II, 1341).

Obige Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit; immerhin ergibt sich aus dem Studium der erwähnten Arbeiten ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand der Oxydbestimmungsverfahren. Es soll somit kurz über die Erfahrungen, die mit den erwähnten Methoden gemacht worden sind, berichtet werden sowie deren Eigenschaften erwähnt werden, welche sie als „Betriebsmethoden“ ungeeignet erscheinen lassen.

ad A) Die „Gasstrom-Methoden“ erfordern eine besondere Apparatur und die dabei zu erfüllenden Versuchsbedingungen (absolute Trockenheit) können von Laboranten wohl kaum strikte genug befolgt werden. Die verschiedenen Methoden haben auch z. T. stark voneinander abweichende Resultate ergeben, was bis zu einem gewissen Grad seinen Grund darin hat, dass bei den von einzelnen Autoren angewandten Arbeitsbedingungen das feindisperse  $Al_2O_3$  teilweise mit dem Metall verflüchtigt bzw. weggeführt worden ist, wie dies auch von *Treadwell* (l. c.) befürchtet wurde. Bei der von *Treadwell* und *Villat* (l. c.) ausgearbeiteten Methode treten diese Störungen jedoch nicht auf.

ad B) Die von *O. Werner* vorgeschlagene und von *K. Steinhäuser* nachgeprüfte Methode arbeitet zuverlässig, kommt aber als Betriebsmethode für Serienanalysen nicht in Frage wegen der erforderlichen Mengen absoluten Alkohols und des teuren und heute schwer erhältlichen Broms. Die von *Treadwell* und *Obrist* entwickelte Methode erfordert je gleichzeitig auszuführender Bestimmung eine besondere, nur für diesen Zweck verwendbare Glasapparatur sowie absoluten Äther und trockenes Salzsäuregas. Mit dieser Methode sind bis jetzt vorwiegend Oberflächenschichten untersucht worden, wobei zusammenhängende Rückstände erhalten worden sind. Bei feindisperssem Oxyd besteht aber die Gefahr, dass dieses z. T. von den öligen Reaktionsprodukten durch die Sulfatschicht und den Filterboden weggeführt wird und so der Bestimmung entgehen kann.

ad C) Die Methoden mit wässrigen Lösungsmitteln geben unter sich gut übereinstimmende Resultate und entsprechen auch teilweise den Ergebnissen, wie sie mit den andern obenerwähnten Methoden erhalten worden sind. Von diesen Methoden ist während mehreren Jahren wohl die Kupfer(II)-chloridmethode mit verschiedenen Variationen am häufigsten gebraucht worden. Als Nachteil dieser Methoden ist einmal deren grosser Verbrauch an Kupferchlorid (etwa 60 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf 3 g Al) bemerkenswert. Ferner bilden sich leicht schwerlösliche basische Cu-Al-Komplexe, die sehr störend wirken können und bei Nichtbeachtung zu Überbefunden führen. Bei den Methoden, welche organische Säuren mit einem Quecksilbersalz als Lösungsbeschleuniger verwenden, scheidet sich das Quecksilber in mehr oder weniger disperser Form ab. Dessen Entfernen erfordert besondere Massnahmen und stellt somit eine unerwünschte Komplikation dar.

ad D) Die Methode der Abschätzung des abzentrifugierten salzsäureunlöslichen Rückstandes dürfte wegen seines Gehaltes an graphit. Si nicht besonders zuverlässig sein.

Eine ausführliche Besprechung der bisher vorgeschlagenen Methoden enthält die Diss. *A. U. Obrist*, ETH. 1944.

Die soeben erwähnten Nachteile können nun vermieden werden, wenn man Aluminium in einer Lösung eines seiner Salze, vorzugsweise im Chlorid, auflöst, wobei leichtlösliche, hinreichend stabile, basische Verbindungen entstehen. Auf diese noch wenig bekannte Reaktion ist in der Literatur schon mehrfach hingewiesen worden<sup>1)</sup>. Es soll zunächst noch über die Ergebnisse, die mit den bisher benutzten Methoden erhalten worden sind, berichtet werden. In Verbindung mit makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen haben die bisher ausgeführten Oxydbestimmungen eine gewisse Klärung des Oxydproblems herbeizuführen vermocht. Durch eigene Versuche und Beobachtungen konnten u. a. die Angaben von *V. Fuss*<sup>2)</sup> bestätigt werden.

Man wird zweckmässigerweise zwei Arten von Oxyd zu unterscheiden haben:

1. Grobdisperse Phase, unregelmässig in geringer Tiefe unter der Oberfläche von Gussblöcken verteilt. Es handelt sich dabei um Bruchstücke des Oxydschlauches vom Giess-Strahl oder der Oxydhaut von der Metalloberfläche, die namentlich beim Zusammentreffen des Strahles mit dem Metallspiegel in der Kokille dort infolge der an dieser Stelle immer vorhandenen Wirbelbildung leicht abgelöst werden und dann in das Metall gelangen. Diese Erscheinung tritt vorwiegend bei Unregelmässigkeiten (Unachtsamkeit oder Störungen)

<sup>1)</sup> *W.D. Treadwell* und *O.T. Lien*, *Helv.* **14**, 473 (1931); *W.D. Treadwell* und *J. E. Boner*, *Helv.* **17**, 782 (1934).

<sup>2)</sup> *V. Fuss*, *Metallographie des Al und seiner Leg.*, S. 182 ff.

beim Giessen in bemerkenswertem Ausmass auf. Solche Oxydhautfetzen werden dann meistens durch das noch in Bewegung befindliche Metall zusammengerollt und bleiben dann irgendwo an der primären Krystallschicht, also nahe der Kokillenwand, hängen. Diese Art des Oxydes wird erst während des Fräsens der Walzbarren sichtbar und kann beim Abnehmen einer Schichtstärke von meistens 2—3 mm entfernt werden. Bei ungenügendem Fräsen kann diese Oxydgattung makroskopisch wahrgenommen werden in Form unregelmässig verteilter Linien oder Flecken; mikroskopisch werden auch oxydhaltige Poren sichtbar, wie sie durch das lose Zusammenballen von Oxydhäuten entstanden sind. Es ist somit einleuchtend, dass Walzbarren, die auf Feinbleche und Folien verarbeitet werden sollen, durch Fräsen von solchen Oxydeinschlüssen befreit werden müssen, ansonst durch das Auswalzen dieser Fehlstellen mit grossem Ausschuss gerechnet werden muss. Aus all diesen Darlegungen geht hervor, dass diese grobdispersen Oxydbildungen durch eine analytische Oxydbestimmung nicht erfasst werden können.

2. Feindisperse Phase, meist ungleich, aber gesetzmässig im Guss-Stück verteilt. Es handelt sich hierbei um äusserst fein verteiltes Oxyd, wie es nur bei auf Hochglanz polierten Probestücken mit starker mikroskopischer Vergrösserung wahrgenommen werden kann. Diese Oxydart kommt schon im Rohmetall vor, und ihr Gehalt kann bei unsachgemässen Umschmelzen (feuchte Umschmelzöfen, feuchter Koks oder feuchte Tiegel) auf ein Mehrfaches des ursprünglichen Wertes ansteigen, wobei gleichzeitig eine starke Gasaufnahme durch das Metall bewirkt wird. Dadurch werden die Giessbarkeit und die Festigkeit des Metalles nachteilig beeinflusst. Durch Verwenden von geeigneten Flussmitteln und hinreichend langem Abstehenlassen des geschmolzenen Metalles können Oxyd- sowie Gasgehalt wieder auf normale Werte zurückgeführt werden.

Im Anschluss an diese allgemeinen Bemerkungen zeigt nachstehende Zusammenstellung die in den obenerwähnten Literaturangaben gefundenen Ergebnisse sowie Resultate, die nach der im folgenden beschriebenen neuen Bestimmungsmethode erhalten worden sind.

Metallqualität	Literaturangaben	Eigene Ergebnisse
Rohmetall (99,4—99,8%)	0,01—0,04% $Al_2O_3$	0,02—0,05% $Al_2O_3$
Umschmelzmetall:		eigenes Metall:
1. Schmelzung . . . .	0,02—0,06%	0,02—0,05% $Al_2O_3$
		fremdes Metall:
		0,03—0,05%
2. Schmelzung . . . .	0,09—0,12%	0,08—0,13%
Überhitztes Metall . . .	bis 0,27%	0,21—0,22%

Ferner wurde in sauber gefrästen Randpartien von Walzbarren 0,00—0,04 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in der Blockmitte 0,07—0,10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und in Durchschnittsmustern von ganzen Querschnitten 0,04—0,05 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt. Es dürfte damit erwiesen sein, dass beim Erstarren des Metalles ein beträchtlicher Teil des feindispersen Oxydes von den nach innen wachsenden Krystallverbänden vor sich hergeschoben wird und dass auf diese Weise gegen die Blockmitte hin eine Anreicherung an Oxyd erfolgt.

Wie aus der Zusammenstellung entnommen werden kann, beträgt der durchschnittliche Oxydgehalt für normale Handelsqualität 0,02—0,06 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ein weiter ansteigender Oxydgehalt bewirkt rasch starke Verschlechterung der mechanischen Festigkeit des Metalles.

### Grundlage der neuen Oxydbestimmungsmethode.

Wie schon bei früher ausgeführten Versuchen (l. c.) festgestellt worden ist, vermag eine kochende 0,1-molare Lösung von  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0,2 Grammatome Al aufzulösen, wobei also ein atomares Verhältnis von  $\text{Al}:\text{Cl} = 1:1$  erhalten wird. Solche hochbasische, jedoch leichtlösliche Aluminiumverbindungen sind so stabil, dass sie schwaches, nicht zu lange andauerndes Kochen noch vertragen. Es war zunächst beabsichtigt, für die Analysen die Metallproben ebenfalls nur in  $\text{AlCl}_3$ -Lösung aufzulösen. Um jedoch nicht mit allzu grossen Flüssigkeitsvolumina operieren zu müssen, wurden zunächst orientierende Versuche mit molarer Konzentration durchgeführt. Auf diese Weise können mit nur 18 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 75 cm<sup>3</sup> Wasser 2,0 g feine Aluminiumspäne bei schwachem Kochen in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in 8—12 Stunden in Lösung gebracht werden bei Metallqualitäten von 99,3—99,7% Al<sup>1)</sup>. Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass technisches  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit etwa 0,6%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gleichfeine Aluminiumspäne rascher aufzulösen vermag als reines  $\text{AlCl}_3$  (für analytische Zwecke). Das technische Chlorid ist aber schwieriger von seinen unlöslichen, feindispersen Verunreinigungen zu befreien als das reinere Produkt. Als besonders zweckmässiger Lösungsbeschleuniger kommt ein geringer Kupfer(II)-chloridzusatz in Frage (0,5 cm<sup>3</sup> 0,1-m.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf obenerwähntes Volumen).

Zahlreiche Beobachtungen haben ergeben, dass das im Reinaluminium enthaltene Silicium (maximaler Gehalt 0,4% Si) zum grössten Teil in fester Lösung bzw. als Mischkrystalle vorhanden ist, denn der Gehalt an graphitischem Silicium erreicht dabei nur Beträge von 0,01—0,05% in bezug auf das Metall. Die schon lange bekannte Erscheinung, dass im Metall gelöstes Silicium beim Auflösen in Salzsäure unter Ausschluss von Sauerstoff und Oxydationsmitteln sich in Form von Silanen verflüchtigt, ist in letzter Zeit von *Treadwell* und *Wiegner*<sup>2)</sup> erneut bestätigt und genauer untersucht worden. Beim Auflösen von Aluminium in  $\text{AlCl}_3$ -Lösung mit kleinem Reaktionsgefäss und Rückflusskühler sind nun die Verhältnisse für die Verflüchtigung des gelösten Siliciums besonders günstig, indem der zu Beginn der Reaktion reichlich entwickelte Wasserstoff zunächst die Luft aus dem Kolben verdrängt und hernach die bei der Reaktion entstehenden Silane mit sich wegführt.

Besondere Untersuchungen haben denn auch ergeben, dass der Rückstand, wie er direkt nach dem Lösen von Metall in  $\text{AlCl}_3$  vorliegt, aus Tonerde, elementarem (graphit.) Silicium sowie fein verteiltem Kupfer, und bei längerem Kochen auch noch aus etwas Tonerdehydrat besteht. Letzteres entsteht vorwiegend durch Zersetzung von  $\text{AlCl}_3$ .

<sup>1)</sup> Dabei wird ein atomares Verhältnis  $\text{Al}:\text{Cl} = 2:3$  erreicht.

<sup>2)</sup> Helv. 15, 1025 (1932) und Diss. A. *Wiegner*, ETH., 1930; ferner: Diss. *R. Walti*, ETH., 1942.

Spritzern auf die obere Kolbenwandung und den untern Kühlerstutzen. Wird nun nach vollständigem Lösen des Metalls unter Schwenken 100 cm<sup>3</sup> kochende Salzsäure (1:1) zugegeben und noch 5 Minuten schwach gekocht, so gehen die Kupferflocken und in den meisten Fällen auch das Al(OH)<sub>3</sub> in Lösung, während das Graphit, Si und das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des Metalles nicht verändert werden. Die Lösung wird also etwas klarer, und die anfangs farblose Flüssigkeit nimmt durch teilweise Oxydation des Eisen(II)-chlorides zu Eisen(III)-chlorid eine ziemlich starke Gelbfärbung an. Die heisse Flüssigkeit wird durch Weissbandfilter filtriert, wobei dieses infolge der stark sauren Lösung rasch etwas aufquillt und so die feine Suspension sicher zurückhält, aber das nachfolgende Auswaschen mit heissem, schwach saurem Wasser etwas beeinträchtigt. Nach Veraschen des Filters im Platintiegel und Abrauchen mit HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bleibt schliesslich das im Metall enthalten gewesene Oxyd zurück, gelegentlich noch mit etwas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verunreinigt. Für orientierende Untersuchungen kommt man mit der direkten Auswaage aus. Für präzisere Bestimmungen muss natürlich der Rückstand aufgeschlossen und dann das Al oder Fe nach den üblichen kolorimetrischen Methoden ermittelt werden.

Wenn auch auf diese Weise bei handelsüblichen Rein-Al-Qualitäten (99,4—99,8%) schon brauchbare Ergebnisse erhalten worden sind, so musste noch darnach getrachtet werden, die Unsicherheit, welche durch das gelegentliche Auftreten von unlöslichem Hydrat noch vorhanden war, zu beseitigen. Die Unzulänglichkeit des ursprünglichen Verfahrens ist besonders augenfällig geworden, als versucht worden war, den Oxydgehalt von Raffinal<sup>1)</sup> zu ermitteln. 2 g äusserst feine Feil- oder Frässpäne lösen sich bei schwachem Kochen erst in 20 Stunden vollständig auf; dabei entsteht aber eine so grosse Menge unlösliches Tonerdehydrat, dass ganz unbrauchbare Werte erhalten werden.

Diese Schwierigkeit konnte auf einfache Weise dadurch beseitigt werden, dass das AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O nicht in Wasser, sondern in einem gleichen Volumen 1,0-n. Salzsäure gelöst wird, so dass also als Lösungsmittel eine wässrige Flüssigkeit vorliegt, deren Konzentration in bezug auf AlCl<sub>3</sub> wie auch in bezug auf Salzsäure 1,0-molar ist. Mit diesem Reagens ist es nun möglich, bei schwachem Kochen 2 g handelsübliches Reinaluminium in 3—4 Stunden und Raffinal in 4—5 Stunden zu lösen ohne Hydratabscheidungen befürchten zu müssen. Deshalb kann nun auch die nachträglich zuzusetzende Säure von so geringer Konzentration gewählt werden, dass sie zur Auflösung der Kupferflocken ausreicht. Da nun aber kein Quellen des Filters mehr auftritt, ist man genötigt, durch Blaubandfilter zu filtrieren, und die Filter lassen sich jetzt auch leichter auswaschen.

#### Ausführungsvorschrift des Verfahrens.

Wie sich bei der Ausarbeitung der Methode gezeigt hat, ist für ein möglichst rasches Auflösen der Metallproben deren Beschaffenheit von grosser Bedeutung. Am besten eignen sich sehr feine Fräs-, Säge- oder Feilspäne, wie solche mit raschlaufenden Nutenfräsern, feingezahnten Metallsägen oder mit einer Spezialfeile für Leichtmetalle erhalten werden bei geringem Vorschub beim Fräsen bzw. schwachem Druck beim Sägen oder Feilen. Wenn von einer Schmelze ein guter Durchschnitt angestrebt wird, sollen nach sorgfältigem Umrühren derselben Schöpfproben von ca. 100 g entnommen werden. Die prismatischen oder zylindrischen Probestücke werden dann im Laboratorium 2—4mal durchsägt oder durchfräst, so dass für jede in Aussicht genommene Bestimmung gut 2 g anfallen. Durchschnitte von grösseren Querschnitten müssen nach dem Entzweisägen der Stücke von der ganzen Schnittfläche durch gleichmässiges Abfeilen oder Schaben gewonnen werden, da die dabei anfallenden Sägespäne meist zu grob und in zu grosser Menge anfallen bzw. das Feinsägen zu lange dauern würde. Soll die lokale Verteilung des Oxydes in einem grossen Querschnitt bestimmt werden, so werden die betreffenden Stellen desselben mit einem Schaber bearbeitet, bis genügend Material beisammen ist. Es könnte nun angenommen werden, dass infolge des ungünstigen Verhältnisses der Oberfläche dieses feinen Probematerials zur Masse desselben Überbefunde zu erwarten wären, wegen der auf der gesamten Oberfläche sich bildenden Oxydhaut. Wenn jedoch die Späne

<sup>1)</sup> Muster vom Erftwerk zur Verfügung gestellt.

innerhalb einer Stunde nach ihrer Herstellung in das Lösungsmittel eingebracht und sofort aufgelöst werden, tritt die befürchtete Störung nicht ein. Dies kann daraus geschlossen werden, dass ganz frische Späne sich etwa doppelt so rasch auflösen wie solche, die erst nach einigen Tagen Liegenlassen zur Analyse gelangen. Die Bildung der primären Oxydschicht dürfte somit in trockener Luft eine gewisse Zeit beanspruchen. Dieses Erkenntnis ist auch von praktischer Bedeutung für die Elektrotechnik bei der Herstellung von guten Klemmverbindungen an Stromleitern aus Aluminium.

Als Gefäße zum Auflösen des Metalles werden am zweckmässigsten Jenaer Enghals-rundkolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt verwendet, auf welche mittelst Gummistopfen *Allihn'sche* Kugelkühler mit 4—6 Kugeln aufgesetzt werden. Es ist darauf zu achten, dass die Rücklaufstutzen ausserhalb des Kühlermantels höchstens 50 mm lang, schief abgeschnitten und die Schnittflächen gut abgeschmolzen sind. Das obere Ende der Kühler wird mit Wattebauschen verschlossen, um das Hineinfallen von Staub zu verhindern sowie den Luftzutritt während der Auflösung zu vermindern. Kolben und Kühler werden mittels Stativen und Klammern auf regulierbaren elektrischen Heizplatten montiert. In unserem Falle werden rechteckige Heizplatten von 180 × 330 mm mit abgestufter Heizleistung zu 130, 260 und 520 Watt verwendet. Es können somit je zwei Kolben mit ihren Kühlern mit einem Stativ und zwei Klammern zu einer Einheit zusammengestellt werden. Die Rundkolben werden direkt auf die Heizplatten gestellt. Zwecks besserer Wärmeübertragung auf die untern Kolbenteile und Vermeidung von Überhitzungen der obern Kolbenwandungen wird je Heizplatte eine 4 mm dicke Asbestplatte von 200 × 350 mm mit je 2 runden Löchern zu 72 mm  $\varnothing$  als Strahlungsschutz verwendet. Indem zunächst je zwei Metallringe (Al oder Fe) von 80 mm  $\varnothing$ , 20 mm Höhe und 1—2 mm Wandstärke auf die Heizplatten gelegt werden, ergeben diese Ringe mit der darauf gelegten Asbestplatte für jeden Kolben ein separates Luftbad.

Für jede Analyse werden nun 18,0 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 75 cm<sup>3</sup> 1,0-n. Salzsäure gelöst und 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1-m.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben. Diese Lösung, sowie die später zuzugebende Salzsäure und auch das salzsaure Waschwasser sind vor ihrer Verwendung unbedingt durch dichte Faltenfilter zu filtrieren und es ist streng darauf zu achten, dass nur vollkommen klare Lösungen verwendet werden. Die erforderliche Menge  $\text{AlCl}_3$ -Lösung ist stets am Tag der Verwendung herzustellen. Nach oben erwähntem Ansatz erhält man ca. 84 cm<sup>3</sup> filtriertes Flüssigkeitsvolumen je Analyse. Nachdem die unbesetzten Heizplatten betriebsbereit gemacht sind, d. h. mit voller Stärke aufgeheizt worden sind, werden genau je 2,0 g ganz frische Metallspäne in die Rundkolben eingebracht und mit je ca. 84 cm<sup>3</sup>  $\text{AlCl}_3$ -Lösung versetzt. Man lässt zunächst noch ca. 2 Minuten in der Kälte „ziehen“, dann setzt man die Kolben mit ihren Rückflusskühlern auf die Heizplatten. Nach etwa 10 Minuten kann die Heizung bereits auf die Mittelstufe reduziert werden, wo sie bis zur völligen Auflösung des Metalls belassen wird. Trotz nur schwachem Kochen tritt zunächst noch starkes Schäumen auf bis die Hauptmenge des Metalles gelöst ist. Gegen das Ende des Lösevorganges wird der Kolben samt Kühler einige Male angehoben und die Lösung umgeschwenkt, um an den Wandungen emporgestiegene Metallteilchen wieder in die Lösung zu bringen. Das Ende des LöSENS wird am beginnenden Stossen erkannt; dieses soll jedoch nur schwach sein und tritt nach 3—4 Stunden auf. Es ballt sich dann ein brauner Bodensatz zusammen, über dessen Bestandteile bereits weiter oben berichtet worden ist.

Wenn nun das Metall vollständig oder bis auf einige winzige Körnchen gelöst ist, wird zunächst die elektrische Heizung ganz abgestellt, die Kühler von den Kolben ein wenig abgehoben und das untere Ende der Kühler samt Gummistopfen mit heissem Wasser in die Kolben abgespült. Nun werden die Rundkolben von den Heizplatten weggenommen und auf Metallringe (Al oder Fe) von 55 mm  $\varnothing$ , 10 mm Höhe (1 mm Stärke) gestellt und aus Bechergläsern je 100 cm<sup>3</sup> zum Sieden erhitzte Salzsäure (30 cm<sup>3</sup> HCl konz. auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt) mittelst eines Glasstabes vorsichtig zugegeben, in der Weise, dass man mit dem Glasstab ständig dem innern Umfang des Kolbenhalses entlang fährt, so dass die obere Kugelhälfte des Kolbens von der heissen Salzsäure gründlich abgespült

wird. Die heisse Säure wird in mehreren Anteilen zugegeben; dazwischen wird jedes Mal vorsichtig umgeschwenkt, wobei allfällig nicht gelöste Metallteilchen in die Flüssigkeit gelangen. Bei allzu brüskem Umschwenken kann ein Übersäumen eintreten. Nach dem letzten Umschwenken stellt man die Kolben mit Siedestäben versehen und mit ihren Metallringen auf Asbestdrahtnetze, erhitzt über mittelgrossen Bunsenflammen bis zum Kochen, stellt dann die Flamme so ein, dass deren Spitzen die Drahtnetze noch schwach berühren. Die Flüssigkeit soll dann eben schwach weiterkochen. Es treten dabei die schon oben erwähnten Veränderungen hinsichtlich Färbung und Trübung ein.

Wenn allfällige letzte Metallteilchen sowie Kupferflocken gelöst sind, was nach 5—10 Minuten der Fall ist, beginnt man durch *Schleicher* und *Schüll* Blaubandfilter von 9 cm  $\varnothing$  zu filtrieren. Die Filter müssen tadellos (d. h. völlig blasenfrei) in Analysentrichtern (ohne Rippen!) mit kurzen Röhren sitzen und zuvor mit heisser Salzsäure (1:9) gut angefeuchtet werden. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Trichterrohre nicht leer laufen, oder beim Aufgiessen wieder anziehen, ansonst die Filtration übermässig in die Länge gezogen wird. Vor Beginn werden die Gasflammen auf eine leuchtende Spitze von ca. 15 mm Höhe eingestellt zum Warmhalten der zu filtrierenden Lösungen; oder die Kolben können während der Filtration auch auf die inzwischen wieder auf die unterste Wärmestufe eingeschalteten Heizplatten zurückgestellt werden. Die ersten zwei Filterfüllungen lässt man ablaufen und gibt sie wieder in ihre Kolben zurück; nachher wird mit nahezu vollgehaltenen Filtern filtriert; wenn etwa noch  $\frac{1}{5}$  der Flüssigkeit sich in den Kolben befindet, werden dieselben von ihren Wärmequellen entfernt. Zum verlustfreien Umgiessen der Lösungen bedient man sich der Siedestäbe und zum Anfassen der heissen Kolbenhälse zieht man aufgeschlitzte Gummischlauchabschnitte über die Fingerspitzen. Die ganze Filtration soll nicht länger als 20 Minuten dauern. Gewaschen wird ausschliesslich mit heisser, verdünnter Salzsäure (1:9). Um die Rückstände vollständig auf die Filter zu bringen, wird zwischen das nach unten gerichtete Ende des Syphonrohres der Spritzflasche und die Spitze ein spitzwinklig umgebogenes Rohrstück eingesetzt, so dass die Spitze nach oben gerichtet wird. Die leeren Kolben werden nun zweimal mit dem Hals nach unten über 250 cm<sup>3</sup> *Griffin*-Bechern kräftig ausgespült, dann gibt man diese Spülflüssigkeit auf die Filter und wäscht die Bechergläser wieder mit der normalen Spitzenstellung der Waschflasche gründlich nach. Nachher werden die Filter noch vier mal vorsichtig mit dem heissen, salzsauren Waschwasser ausgewaschen durch Aufspritzen auf einen Glasstab, der längs der obren Filterränder entlang geführt wird bis zur nahezu vollständigen Füllung der Filter und jedesmaligem völligen Ablaufenlassen der Flüssigkeit. Ein direktes Aufspritzen der heissen Waschsäure soll vermieden werden, um zu verhindern, dass feine Teilchen über die Ränder der Filter hinausgeschwemmt werden und mit der ablaufenden Flüssigkeit verloren gehen. Ein Nachwaschen mit destilliertem Wasser ist unbedingt zu unterlassen, denn es könnte unter Umständen beim Erreichen des Neutralpunktes bis über die Hälfte der Rückstände als kaum wahrnehmbare Trübungen durch die Filter laufen.

Die Filter werden nach dem gänzlichen Abfliessen der letzten Waschung vorsichtig aus ihren Trichtern genommen und nach Zusammenfalten in sauberen tarierten Platintiegeln langsam nass verbrannt und nach schwachem Glühen gewogen, wenn der Gehalt an freiem Silicium auch bestimmt werden soll, oder sonst ohne Wägen direkt mit kleinen Mengen HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, abgeraucht, stark geglüht und nochmals gewogen. Falls der Rückstand ganz oder nahezu weiss erscheint entspricht dessen Gewicht dem Oxyd der angewandten Metallmenge. Bei allfälliger stärkerer Verunreinigung der Rückstände (vorwiegend Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind dieselben mit Pyrosulfat aufzuschliessen und, wie oben bereits erwähnt, zu untersuchen.

Nach beendeter Lösungsoperation müssen die Rückflusskühler sofort gereinigt werden durch mehrmaliges Hindurchgiessen von je ca. 50 cm<sup>3</sup> heisser Salzsäure (1:4), wobei die Kühlmäntel vorher natürlich zu entleeren sind. Dann folgt Ausbürsten der untern Kühlerteile mit einer Reagensglasbürste und gutes Nachspülen mit destilliertem Wasser. Auf gleiche Weise sind auch die Rundkolben zu reinigen, besonders die obren

Teile der Wandungen, die sich im Dampfraum befanden. Die zur Reinigung verwendete Säure kann nach jeweiliger Filtration mehrere Male verwendet werden.

Diese Reinigungsoperationen, welche zur Zeit der Ausarbeitung der Methode als unbedingt notwendig erachtet worden waren, sind nun aus Gründen der Sicherheit beibehalten worden, obwohl bei der gegenwärtigen Arbeitsweise keine Hydratabscheidungen mehr aufgetreten sind.

#### Einige Ergebnisse der neuen Methode.

Wie schon aus der oben angeführten tabellarischen Zusammenstellung hervorgeht, kann eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den mit den bisher bekannten Methoden erhaltenen Ergebnissen und den Resultaten der neuen „Werkmethode“ festgestellt werden. Die Methode hat uns denn auch gute Dienste geleistet bei der Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Flussmittel, sowie bei der Beurteilung verschiedener Massnahmen zur Verbesserung von Schöpf- und Giessverfahren.

Im folgenden möchten wir noch einige Ergebnisse mitteilen, die von allgemeinem Interesse sein dürften:

1. Oxydgehalt von Raffinal: Beim Arbeiten nach obiger Ausführungsvorschrift löst sich Raffinal in 4—5 Stunden und die Oxydbestimmung kann einwandfrei ausgeführt werden. Es sind zwei Proben desselben Raffinals untersucht worden:

Probe A, direkt aus der Raffinationszelle;

Probe B, nach dem Schöpfen, aus dem Giesstiegel.

Vom Erftwerk sind für diese Proben folgende Analysenresultate mitgeteilt worden:

Si	0,0020%	}	0,0032%
Fe	0,0007%		
Cu	0,0005%		
Al (Δ)	99,9968%		

Oxydgehalt nach unserer „Werkmethode“:

	Probe A	Probe B
1. Bestimmung	0,03% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2. Bestimmung	0,02% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mittel . . .	0,025% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,020% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die Werte sind als durchaus normal anzusehen, in Anbetracht der Gewinnungsart des Raffinals nach der Dreischichtenschmelzelektrolyse, wobei geschmolzenes Metall über dem Elektrolyten abgeschieden wird. Das Schöpfen scheint mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden zu sein, da nach dieser Operation keine Zunahme des Oxydgebalt fest festgestellt werden konnte. Der Oxydgehalt erreicht somit im vorliegenden Fall rund das 7-fache der Summe aller übrigen „Verunreinigungen“ und müsste eigentlich bei Angabe der Metallqualität berücksichtigt werden.

2. Dicke von Oxydhäuten, wie sie bei Giess- und Schmelzvorgängen entstehen. Die Dicke von oxydischen Deckschichten, wie sie sich auf „natürlichem Wege“ auf Al-Gegenständen bilden, sowie diejenige von künstlichen Schutzschichten sind schon mehrfach untersucht worden<sup>1)</sup>, während über die Oxydhautbildung bei Schmelz- und Giessoperationen wenig bekannt ist. Deshalb soll nun versucht werden, in dieser Richtung einige Anhaltspunkte zu ermitteln.

A. Dicke von Gushäuten: Die Dicke der oxydischen Gushaut von Walzbarren wird am zweckmässigsten aus dem scheinbaren Oxydgehalt der Fräs-Späne ermittelt, welche beim Abfräsen von Folienbarren erhalten werden. Frische Späne ergaben einen „scheinbaren“ Oxydgehalt von 0,035% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mittelwert aus 4 nur wenig unterschied-

<sup>1)</sup> z. B. W. D. Treadwell und A. Obrist, *Helv.* **24**, 998 (1941); *Helv.* **26**, 1816 (1943).

ichen Einzelbestimmungen). Die Späne hatten einen nahezu rechteckigen Querschnitt; aus einer grösseren Messreihe wurden folgende Dimensionen festgestellt: Höhe 1,022 mm, Breite 0,344 mm; für eine Einwage von 2,0 g ergibt sich dann die gesamte Spanlänge zu 2104 mm. Da nun die Höhe der abgefrästen Schicht 1,0 mm betrug, kommt für die ursprüngliche Oberfläche der Gusshaut nur eine Schmalseite der Späne und die Gesamtlänge in Betracht: also  $0,344 \times 2104 = 724 \text{ mm}^2$ . Bei 2,0 g Einwage beträgt die Oxydmenge 0,0007 g, welche zunächst als ganz in der Haut eingelagert angenommen wird. Setzt man nun eine Dichte von 3,3—3,4 für das Oxyd in Rechnung, wie dies verschiedene Autoren vorschlagen<sup>1)</sup>, so erhält man für die Gusshaut eine Dicke von  $2,83 \times 10^{-5} \text{ cm}$  als maximalen Grenzwert; wird jedoch dem Spänematerial ein eigentlicher maximaler Oxydgehalt von 0,01%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugestanden, wie er für primäre Erstarrungsschichten zulässig ist, dann bleibt für die Oxydhaut 0,0005 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und daraus erhält man die Stärke der Gusshaut von  $2,02 \times 10^{-5} \text{ cm}$  als minimalen Grenzwert.

B. Dicke der Oxydschicht bei stark oxydierten Oberflächen: Von den unter A erwähnten Fräs-Spänen wurde ein gewisser Anteil auf die Schmelzbrücke eines elektrischen Herdschmelzofens gelegt bis zum beginnenden Erweichen (Dauer  $10\frac{1}{2}$  Minuten bei ca.  $950^\circ \text{ C}$  Decktemperatur). Der Oxydgehalt betrug alsdann 0,215%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wird angenommen, dass sich die bereits auf einer Schmalseite der Späne vorhanden gewesene Oxydschicht nicht mehr wesentlich verändert hat, so kommt die Zunahme des Oxydgehaltes von 0,180%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Oxydation der übrigen drei Seitenflächen der Späne. Bei 2,0 g Einwage beträgt diese Fläche  $4990 \text{ mm}^2$  und die Oxydmenge 0,0036 g. Wird für die Dichte der Oxydschicht derselbe Wert angenommen, wie unter A, so erhält man für die Oxydschichtdicke  $2,10 \times 10^{-5} \text{ cm}$ .

Diese Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung, denn es war zu erwarten, dass die Gusshaut auf Metall von ca.  $720^\circ \text{ C}$  Giesstemperatur etwas dicker anfällt, als die Haut auf den Spänen, welche  $650^\circ \text{ C}$  kaum erreicht hatten. Auch mit den Resultaten von A. Steinheil besteht Übereinstimmung. Dieser Autor hat Al-Folien „ausgeschmolzen“ und auf diese Weise schlauchartige Doppelhäutchen von  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}$  erhalten. Die eigentliche Oxydschicht ist also bei diesen Versuchen nur von halber Stärke und beträgt somit ebenfalls  $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}$ .

Vergleichen wir nun die Stärke dieser Oxydschichten mit den andern bisher untersuchten Oberflächenfilmen auf Aluminium<sup>2)</sup>, so ergibt sich, dass „normale“ Oxydschichten auf Al-Gegenständen im täglichen Gebrauch rund 10mal schwächer, und auf chemischem oder elektrochemischem Wege erzeugte Schutzschichten ca. 100mal stärker sind als die von uns untersuchten Schmelz- und Gusshäute. Letztere vermögen aber bereits beim Einschmelzen von feinteiligem Material (Späne, Folienabfälle) ein Zusammenfliessen des geschmolzenen Materials in erheblichem Masse zu verhindern und dadurch einen übermässig grossen Abbrand zu verursachen, wenn nicht besondere Massnahmen zur Verhinderung dieser Schichtenbildung oder zur rechtzeitigen Entfernung von bereits vorhandenem Oxyd getroffen werden.

### Zusammenfassung.

Einleitend werden die bisher am meisten ausgeübten Verfahren zur Bestimmung des Oxydgehaltes in Rein-Aluminium kritisch betrachtet und die damit erhaltenen Ergebnisse erwähnt. Anschliessend wird ein neues Verfahren beschrieben und einige Ergebnisse von allgemeinem Interesse mitgeteilt.

Laboratorium der *Aluminiumfabrik Martigny A.-G.*  
Martigny-Bourg.

<sup>1)</sup> Treadwell und Obrist, l. c. und A. Steinheil, Ann. Phys. [5] 19, 465 (1934).

<sup>2)</sup> Vgl. vorangehende Fussnoten.