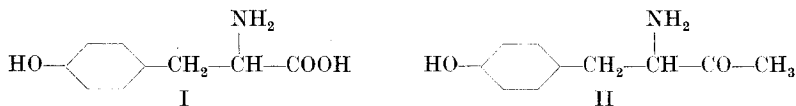


Die Darstellung dieses Aminoketons wurde bereits im Zusammenhang mit präparativen Fragestellungen im Jahre 1928 von *H. D. Dakin* und *R. West*¹⁾ beschrieben. Wir haben in Fortsetzung unserer Untersuchungen über Isostere das 1-(p-Oxyphenyl)-2-amino-butanon-(3)



erneut hergestellt, um insbesondere etwas über das Verhalten dieser Verbindung gegenüber der lebenden Zelle zu erfahren. Die biologische Prüfung, für die wir auch an dieser Stelle der *CIBA-Aktiengesellschaft* unseren verbindlichsten Dank sagen möchten, ergab eine antimitotische Wirkung des 1-(p-Oxyphenyl)-2-amino-butanons-(3).

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

52. Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen mittelst Hochvakuum

von **P. Urech**²⁾, **P. Müller** und **R. Sulzberger**.

(15. I. 49.)

I. Allgemeines.

Die Anwendung des Hochvakuums in Wissenschaft und Technik hat in den letzten 10 Jahren eine starke Ausdehnung erfahren. Bestimmte Stoffe können bei extrem kleinen Drucken erfolgreich in Fraktionen aufgeteilt werden. Auch die Metallurgie zieht Nutzen aus der Behandlung von Metallschmelzen im Vakuum, und die organische Analytik hat durch Einführung der Vakuumtechnik und ihrer Verfeinerungen gewaltige Fortschritte gemacht. Schliesslich hat die Atomforschung wesentlich zur vermehrten Anwendung der Hochvakuumtechnik beigetragen, indem durch die riesigen Mittel, die dieser Forschung zur Verfügung stehen, Hochvakuumanlagen mit extrem hohen Leistungen geschaffen wurden.

In der anorganischen Analytik haben die grossen Fortschritte auf dem Gebiet der Hochvakuumtechnik ebenfalls neue Möglichkeiten geschaffen. Während früher hauptsächlich Wasser, Schwefel, Queck-

¹⁾ *J. Biol. Chem.* **78**, 91 (1928); siehe auch *H. D. Dakin* und *R. West*, *ibid.* **78**, 745 (1928); *P. A. Levene* und *R. E. Steiger*, *ibid.* **79**, 95 (1928).

²⁾ Referat gehalten vor der Schweiz. Gesellschaft für analyt. und angew. Chemie am 11. Sept. 1948 in Sitten.

silber usw. auf dem Wege der Verflüchtigung bestimmt werden konnten, lassen sich heute mit Hilfe des Hochvakuums viele Metalle bei mässiger Temperatur verdampfen und bestimmen. So sieden bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg:

Cd	bei	219° C	Smp. 321° C
Zn		219	419
Mg		380	650
Pb		636	327
Sb		540	630

Diese Zahlen lassen erkennen, dass die meisten Metalle im Hochvakuum überhaupt nicht schmelzbar sind, da der Siedepunkt unter dem Schmelzpunkt liegt. Das Metall muss sublimieren, bevor es den Schmelzpunkt erreicht hat. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse jedoch infolge des Stauens der Metaldämpfe komplizierter. *W. Kroll*¹⁾ hat diese Verhältnisse eingehend studiert. Zwischen Metall und Kondensationsstelle bildet sich ein Druckgefälle aus, da im Hochvakuum und bei hoher Temperatur das Volumen des Metaldampfes ausserordentlich gross ist. 0,1 g Zinkdampf nimmt beispielsweise bei 300° C und 10^{-3} mm Druck einen Raum von 55 m³ ein. Auch das Eigengewicht des Metaldampfes begünstigt den Stau.

In der qualitativen Analyse kann die Verdampfungsmethode im Hochvakuum mit besonderem Erfolg zum Abtrennen von Spuren flüchtiger Metalle in Legierungen benützt werden. Diese können bereits durch das charakteristische Aussehen des Kondensationsspiegels erkannt, aber auch abgelöst und chemisch identifiziert werden. Durch Mischen mit geeigneten Reduktionsmitteln können auch Gesteins- und Erzproben auf diese Weise geprüft werden. Die Verdampfung im Hochvakuum ist ausserdem ein wertvolles Hilfsmittel zur Anreicherung von Spurenelementen.

a) Legierungen.

Die Legierungen zeigen ein von den reinen Metallen mehr oder weniger abweichendes Verhalten. Wären die Legierungskomponenten ineinander unlöslich, so hätte jede ihren normalen Dampfdruck. Die Metalle sind jedoch meist ineinander löslich. Dann sind die Partialdrucke erniedrigt. Der Siedepunkt hochsiedender Metalle wird durch Legieren mit einem niedrig siedenden Metall stark herabgedrückt. So erniedrigt ein Zink-Zusatz von 0,1% den Siedepunkt des Bleies um ca. 50°.

Die Flüchtigkeit von Zink und auch von Cadmium ist derart, dass schon 1863 *Percy*²⁾ Versuche zur quantitativen Bestimmung von Zink in Cu-Zn-Legierungen unternahm.

¹⁾ Z. El. Ch. **42**, 873 (1936).

²⁾ Metallurgy, London, S. 956 (1861).

Die erste Hochvakuumapparatur für die Bestimmung von Zn in Messing wurde bei *W. C. Heraeus*, Hanau, nach *Polanyi*¹⁾ gebaut und in den Handel gebracht. Diese wurde durch *Schuhknecht*²⁾ verbessert.

b) Magnesium in Aluminium-Legierungen.

Die meisten Knet- und Guss-Legierungen enthalten als Bestandteile Mg. Dieses Metall liegt, soweit es nicht im Aluminium-Krystall gelöst ist, als Magnesiumaluminid (Mg_2Al_3) vor. Der Aluminium-Krystall kann bei 451° 15,35 % Mg lösen, bei 300° rd. 5 % und bei 150–200° rd. 3 %. Praktisch kommen Mg-Zusätze bis zu ca. 10 % vor; bei sehr vielen Legierungen werden jedoch Zusätze von nur 0,1 bis 1 % angewendet. Das Magnesium spielt neben Cu und Si bei der Aushärtbarkeit der Aluminiumlegierungen, durch welche diese ihre grosse Bedeutung erlangt haben, eine massgebende Rolle.

In der Praxis werden Aluminiumlegierungen nach einer Gattierungsvorschrift hergestellt. Durch Analyse wird die Zusammensetzung jeder Charge geprüft. Praktisch sind grosse Serien von Analysen innert kurzer Frist zu bewältigen. Währenddem die spektrographische und spektralphotometrische Methode bei Si, Cu, Fe, Mn rationell arbeitet, muss Mg, namentlich bei höheren Gehalten, auf anderem Wege bestimmt werden, da die genannten Methoden für dieses Metall nicht zuverlässig sind. Die spektralphotometrische Methode (mittels Titan gelb) bietet gegenüber der alten chemischen Methode (Trennung und Fällung als Magnesiumammoniumphosphat) keine wesentlichen Vorteile.

c) Bestimmung des Magnesiums durch Verdampfung.

Da im Grossteil der Aluminiumlegierungen neben Mg keine leicht verdampfbaren Elemente vorhanden sind (Al, Si, Fe, Cu, Mn), lag der Gedanke nahe, eine Bestimmungsmethode auf dem Prinzip der Destillation auszuarbeiten. Der einfachere Weg, das Magnesium nach dem Verdampfen quantitativ aufzufangen und zu wägen, musste infolge zu grosser apparativer Schwierigkeiten fallen gelassen werden. Es blieb daher nur die Möglichkeit, das Magnesium aus einer eingewogenen Probe abzudestillieren und den Rest zurückzuwägen. Diese Methode war bei Anwendung des Hochvakuums erfolgreich.

d) Mg- und Zn-haltige Aluminiumlegierungen.

Versuche, in Aluminiumlegierungen mit Magnesium und Zink, die beiden Legierungsbestandteile durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum zu trennen und zu bestimmen, schlugen fehl. Beide Elemente destillierten bei jeder Versuchstemperatur im gleichen Gewichtsverhältnis ab.

¹⁾ Phys. Methoden d. nalyt. Chemie, W. Böttger, Leipzig (1939).

²⁾ Dissertation Leipzig (1934).

Durch Destillation im Hochvakuum bei 800°C kann jedoch die Summe der Legierungselemente Zn + Mg innert einer Stunde genau bestimmt werden. Die Versuche wurden mit der Legierung Unidal (5% Zn + 1% Mg) ausgeführt.

II. Apparatur für Bestimmung von Mg in Aluminiumlegierungen.

Da die Methode für die Serienanalyse angewendet werden sollte, wurde die erste Versuchsapparatur für 7 Proben konstruiert. Vorvakuumpumpe, Kühlfalle, *Geissler*'sches Entladungsröhr (zur Kontrolle des Vakuums), Retorte mit Kühler und elektrisch beheiztem und regulierbarem Ofen, bilden die Bestandteile der Apparatur.

Der elektrische Widerstandsofen mit 2,3 kW Maximalleistung kann, bei einer Anheizdauer von 25 Minuten, mittels Pt/Pt-Rh-Element und Regler auf 800°C konstant gehalten werden. Der Ofen ist vertikal verschiebbar (siehe Fig. 1), so dass das aus apparativen Gründen festmontierte Verdampfungsrohr bequem ausgewechselt werden kann.

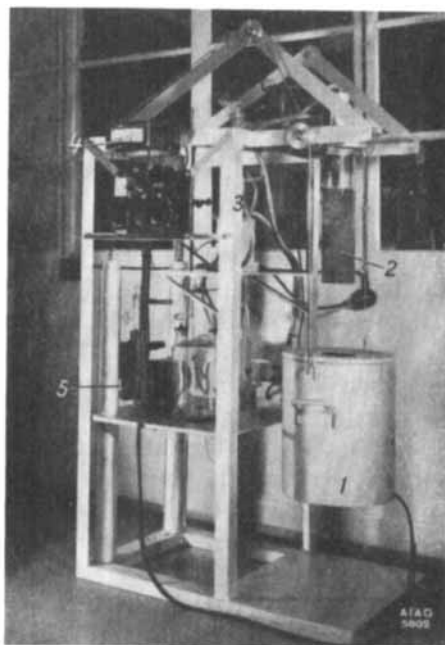


Fig. 1.

Hochvakuum-Apparatur für 19 Proben.

- | | |
|---|--------------------|
| 1 = Ofen | 4 = Regler |
| 2 = Retorte | 5 = Vorvakuumpumpe |
| 3 = Hochvakuumpumpe
(z. T. verdeckt) | |

Als Vorvakuum-pumpe dient eine Ölpumpe Micafil V05 mit einer Saugleistung von 500 l/h und einem Endvakuum von 10^{-1} mm Hg. Bei dichter Apparatur wird das Endvakuum schon innerhalb 2–3 Minuten erreicht.

Als Hochvakuum-pumpe wählen wir eine Quecksilberdiffusionspumpe aus Stahl, die in Kombination mit der erwähnten Ölpumpe ein Hochvakuum von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg erzeugt, das dauernd aufrecht erhalten werden kann.

Der in Fig. 2 wiedergegebene Querschnitt durch Retorte und Kühler zeigt im untern Teil das Verdampfungsrohr aus zunderfestem Stahl mit Wärmestau im obern Drittel. Im Deckel ist der Kühler aus Messing eingebaut, an dem sich das verdampfende Magnesium abscheidet. Verdampfungsrohr und Deckel sind mit einem Gummiring abgedichtet. Wärmestau und Kühlung des Oberteils durch den eingebauten Kühler genügen, um die Gummidichtung vor Hitze zu schützen. Um nach Ende der Destillation das Ausbringen der Proben möglichst zu beschleunigen, kann das Verdampfungsrohr mit Wasser abgeschreckt werden. Dies bedeutet allerdings einen relativ raschen Verschleiss des Rohres. Vorteilhafter ist Abkühlen mittels eines massiven Aluminiumblocks, der die abstrahlende Wärme ziemlich rasch verschluckt.

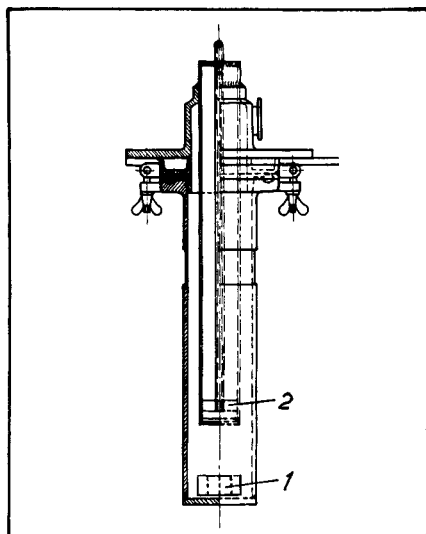


Fig. 2.

Verdampfungsrohr (Retorte) mit Deckel und Kühler.

Maßstab ca. 1:20.

1 = Tiegel mit Proben. 2 = Kühler.

Der Mehrfachtiegel. Entscheidend für die praktische Anwendung der Methode war das Auffinden eines geeigneten Materials für die Aufnahme der Proben. Nur die Verwendung von Graphit führte zu einem befriedigenden Resultat. Bei allen übrigen Versuchsmaterialien klebten die Proben an der Tiegelwand. Die Ausführung des Mehrfachtiegels für 19 Proben ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der rechts neben dem Graphittiegel sichtbare Deckel dient zum Ausbringen der Proben in der Reihenfolge in der sie im Tiegel vorhanden sind.

Die Qualität des Vakuums kann an der Entladungserscheinung in einem kleinen Geissler-Rohr abgeschätzt werden. In der Praxis genügt diese Bestimmung vollauf.

Im Laufe der Versuche zeigte sich, dass von einer Kühlfalle, wie sie bei Hochvakuumapparaturen im allgemeinen notwendig sind, Abstand genommen werden kann.

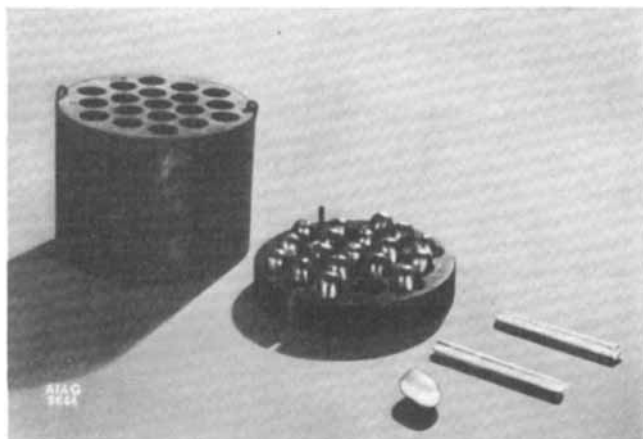


Fig. 3.

Maßstab 1:2.

Mehrfachtiegel für H.V.-Apparatur für 19 Proben
mit Deckel, Probestäbchen und geschmolzenen Proben.

III. Arbeitsvorschrift.

Die Proben werden in Form von Stäbchen (4–6 mm \varnothing) — wie sie für die Spektralanalyse Verwendung finden — eingewogen und in die Löcher des Mehrfachtiegels gebracht.

Wenn die Vorvakuumpumpe 2 Minuten in Betrieb ist, kann die Hochvakuumpumpe zugeschaltet werden. Nach weiteren 3 Minuten ist ein Vakuum von 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg erreicht. Das Aufheizen kann beginnen.

Der auf 800° C vorgeheizte Ofen wird über die Retorte geschoben. Das Verdampfungsrohr erreicht in ca. 25 Minuten 800° C.

Dieser Arbeitsgang erfordert bei uns 90 Minuten und darf speziell für Avional nicht unterschritten werden.

Nach Wegfahren des Ofens lässt man die Retorte 5 Minuten in die Luft abstrahlen und kühlt dann während 20 Minuten mit einem Al-Block. Die Proben werden herausgenommen und gewogen. Der Apparat ist für eine neue Charge bereit.

Der Kühler wird nach Notwendigkeit mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen.

Zeitaufwand: Für 19 Proben werden benötigt:

Evakuieren	5	Minuten
Aufheizen	25	..
Destillation	90	..
Abkühlen	25	..
Tiegelwechsel	5
Total	150	Minuten

Die Resultate sind sehr genau, vgl. Tab. Nr. 1. Die Streuung ist von der Grösse 0,01–0,02% abs. für Mg-Gehalte von 0,2–10%.

Tabelle 1.

Aluminium- Legierung	% Mg grav. best.	% Mg durch H. V. Dest. best.
Reflectal . . .	0,50	0,49 0,49 0,49
Peraluman 2 . .	2,27	2,25
Peraluman 3 . .	3,00	2,96 2,96 0,95
Avional HT . .	0,88	0,85 0,84
Aldrey	0,44	0,44 0,43 0,44
Avional NT . .	1,09	1,09 1,08
Avional M . . .	0,81	0,83 0,82 0,83

Zusammenfassung.

1. Für die betriebsanalytische Bestimmung (Serienanalyse) des Magnesiums in Aluminiumlegierungen wurde eine neue Methode nach dem Prinzip der Hochvakuumdestillation ausgearbeitet.

2. Aus jeder magnesiumhaltigen Aluminiumlegierung kann das Magnesium bei 800°C und einem Druck von 10^{-3} – 10^{-4} mm Hg innerhalb 30 Minuten bis 1½ Stunden (je nach Grösse der Apparatur und des Einsatzes) quantitativ abdestilliert werden. Der Gehalt wird aus der Gewichts-differenz bestimmt.

3. Bei magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen mit 0,2 bis 10% Mg-Gehalt beträgt die Streuung der Analysenwerte 0,01–0,02%, was bisher mit keiner chemischen oder chemisch-physikalischen Methode zu erreichen war. Bedingung ist, dass ausser Mg keine anderen flüchtigen Metalle vorhanden sind.

4. Mit der beschriebenen Apparatur können in 8 Stunden 3 Destillationen, entsprechend 57 Bestimmungen durch einen Mann ausgeführt werden.

Der Direktion der *Aluminium-Industrie AG.*, Lausanne-Ouchy, sprechen wir für die Bewilligung zur Publikation dieser Arbeit den verbindlichsten Dank aus.

Neuhausen, Zentrallaboratorium *AIAG.*
Chippis, Physikal. Betriebslaboratorium *AIAG.*