

Diss. ETH : 1667 B.

Über die Bestimmung des carbidischen und totalen Kohlenstoffes in Aluminium

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte
- Promotionsarbeit

vorgelegt von

Hans Rudolf Bolliger
von Aarau

Referent: Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Prof. Dr. G. Trümpler



Wien

Franz Deuticke

1948

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung, vorbehalten

Printed in Austria

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

unter dessen Beistand und Leitung die vorliegende Arbeit
ausgeführt wurde, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
I. Der Kohlenstoff im Aluminium	7
1. Die Form des Kohlenstoffes im Metall	7
2. Bildungsweise, Löslichkeit und Beständigkeit	8
3. Sein Einfluß auf das Aluminium	10
4. Gasaufnahme und Blasenbildung	10
II. Die bisherigen Bestimmungsmethoden und weitere Vorschläge	11
1. Literaturbesprechung	11
2. Weitere Möglichkeiten zur exakten Kohlendioxydbestimmung	14
III. Bestimmung des Carbidkohlenstoffes im zirkulieren- den Gasstrom nach dem Barytverfahren	16
1. Die Auflösung des Aluminiums	16
2. Betrachtung zur katalytischen Methanoxydation	17
3. Apparatur	18
4. Reagenzien	21
5. Arbeitsmethode	22
6. Versuche	23
IV. Bestimmung des Carbidkohlenstoffes im zirkulieren- den Gasstrom durch Leitfähigkeitsmessung	26
1. Grundlagen des Verfahrens	26
2. Die Eichkurven	27
3. Berechnung des Kohlenstoffgehaltes	31
4. Apparatur, Reagenzien und Arbeitsweise	32
5. Ergebnisse	34
V. Bestimmung des freien Kohlenstoffes im zirkulieren- den Gasstrom durch Leitfähigkeitsmessung	36
1. Apparatur	36
2. Eichung	37
3. Resultate	38
4. Anwendung der Methode in der Gasanalyse	39
VI. Untersuchungen von Al-Fe-Si-C-Legierungen	40
1. Die Legierungen	40
2. Analyse	41
3. Ergebnisse	43
Zusammenfassung	45

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

In der dritten Vertikalreihe des periodischen Systems zeigt das Bor, besonders bei hohen Temperaturen, große Affinität zum Kohlenstoff. Sehr viel geringer ist dieselbe beim Aluminium, scheint dann aber bei den seltenen Erden wieder eine Zunahme zu erfahren.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung des Aluminiums als Werkstoff und als Legierungselement ist die Frage nach der Beziehung zum Kohlenstoff von besonderem Interesse. Eine genaue Kenntnis über die Lösefähigkeit des Aluminiums für Kohlenstoff und die Prüfung der sich sehr stark widersprechenden Angaben in der Literatur sind daher erwünscht.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL habe ich eine exakte Methode zur getrennten Verbrennung des Carbidkohlenstoffes und des eingeschlossenen oder gelösten Kohlenstoffes im zirkulierenden Gasstrom, sowie die titrimetrische und konduktometrische Bestimmung kleinster Mengen Kohlensäure ausgearbeitet. Hierbei erstreckten sich die Untersuchungen auch auf die Beeinflussung von Legierungszusätzen auf den Kohlenstoffgehalt im Aluminium. Im Zusammenhang mit der Frage der Kohlensäurebestimmung wurden spezielle Probleme der Gasanalyse behandelt.

I. Der Kohlenstoff im Aluminium.

1. Die Form des Kohlenstoffes im Metall.

Die Menge des Kohlenstoffes, welche das reine Aluminium aufzunehmen vermag, ist sicher äußerst gering und wird daher in der Literatur als Verunreinigung bezeichnet. Dieser Kohlenstoff könnte, ähnlich wie beim Eisen, als Carbid oder gelöst als freier Kohlenstoff vorhanden sein. Hierüber haben die analytischen Untersuchungen noch keine Entscheidung zu bringen vermocht.

Die Mehrzahl der Arbeiten über das System Aluminium-Kohlenstoff ist dem Carbid gewidmet worden, dessen Formel Al_4C_3 von MOISSAN¹⁾ gegeben worden ist auf Grund der Fähigkeit, mit Wasser Methan zu entwickeln. L. WÖHLER und H. HOFER²⁾ erwähnen neben dem kristallinen Aluminiumcarbid ein amorphes von der gleichen analytischen Zusammensetzung Al_4C_3 und praktisch derselben Bil-

¹⁾ C. r. 119, 935 (1894).

²⁾ Z. anorg. Ch. 213, 249 (1933).

dungswärme, jedoch größerer Unbeständigkeit unterhalb 1200°C . Demgegenüber beobachtet M. VON STACKELBERG³⁾ auf röntgenographischem Wege, daß die sogenannte amorphe Modifikation mit der kristallinen identisch ist. Hinsichtlich der Existenz von kohlenstoffreicheren und -ärmeren Carbiden gehen die Ansichten verschiedener Autoren auseinander, die nach neuesten Tensionsmessungen und thermodynamischen Betrachtungen von R. BRUNNER⁴⁾ folgendermaßen erklärt werden. Bei hohen Temperaturen befinden sich neben flüssigem Aluminium nicht nur dessen Carbide Al_4C_3 und Kohlenstoff im Gleichgewicht, sondern es treten noch weitere Phasen auf, nämlich als ternäre Al-O-C-Phase ein Carbidoxyd von noch unbekannter Zusammensetzung, Al_9C_3 und Al_3C_2 . Diese endothermen Verbindungen sind bei gewöhnlichen Temperaturen bereits in ihre Komponenten zu feindispersen Gemischen von Al_4C_3 , Al und C zerfallen. Deshalb gelingt es auch bekanntlich nicht, das Aluminiumcarbid ganz frei von Aluminium und Kohlenstoff darzustellen.

M. VON STACKELBERG³⁾ untersuchte im Röntgenbild ein von ihm hergestelltes Carbonitrid, dem er die Formel $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ zuschrieb und dessen Aussehen sich kaum von dem des Carbids unterscheiden läßt.

Als weitere mögliche Form des Kohlenstoffes im Aluminium vermutet H. STAMM⁵⁾ Ausscheidungen von Eisencarbid und weniger wahrscheinlich auch Siliciumcarbid. Diese Annahme wird von R. HAHN⁵⁾ unterstützt, zumal die Kohlenstoffaufnahme von Eisen in der Regel auch unterhalb 800° vor sich geht (Zementiervorgang), also bei Temperaturen, denen das Aluminium bei der Herstellung und beim Einschmelzen ausgesetzt ist. Der Gehalt an Eisen im Aluminium erreicht oft 0,5%. Bei der Bildung von Eisencarbid Fe_3C könnten also sehr wohl 0,03% Kohlenstoff aufgenommen werden. Da Fe_3C von Lauge nicht angegriffen wird, würde der an Eisen gebundene Kohlenstoff bei der Zersetzung zurückbleiben. Die Ergebnisse von R. IRMANN,⁶⁾ J. CZOCHRALSKI⁷⁾ und J. HARTNAGEL⁸⁾ sprechen jedoch sehr gegen diese Annahme. Ihre Befunde zeigen nämlich übereinstimmend, daß sich kohlenstoffhaltiges Eisen kaum in Aluminium löst.

2. Bildungsweise, Löslichkeit und Beständigkeit.

Der freie, als Hauptmenge vorkommende Kohlenstoff gelangt bei der Elektrolyse durch die Elektroden, durch Verunreinigungen beim Umschmelzen, durch Gase und durch den Zerfall unbeständiger Carbide ins Aluminium. Die Löslichkeit darin soll gering sein, wie

³⁾ Z. physikal. Ch., Abt. A, 175, 127 (1935).

⁴⁾ Schweizerarchiv 6, 186 (1946).

⁵⁾ Z. Metallkunde 16, 190 (1924).

⁶⁾ Z. Metallkunde 18, 64 (1926).

⁷⁾ Z. Metallkunde 18, 121 (1926).

⁸⁾ Diss. ETH. Zürich (1934).

denn auch J. CZOCHRALSKI⁹⁾ keine graphitische Gefügebestandteile erkennen konnte. M. VON STACKELBERG³⁾ glaubt indessen an ein Lösungsvermögen des Aluminiums für C und Al_4C_3 bei hohen Temperaturen, weil schnell abgekühlte carbidische Produkte Al und C stets in äußerst feiner Verteilung enthalten, die durch keine Reinigung daraus zu entfernen sind. Nach R. HAHN⁵⁾ ist es wohl denkbar, daß das flüssige, spezifisch leichtere Aluminium sehr feine Kohleteilchen in der Schwebe hält und nicht zur Ausscheidung an die Oberfläche gelangen läßt. Hierfür spricht auch die Zunahme des freien Kohlenstoffes beim Umschmelzen von Aluminium. Dieser Kohlenstoff erweist sich als sehr beständig und wird bei der Säure- und Laugezersetzung nicht angegriffen.

Das Carbid bildet sich aus den Komponenten bei hohen Temperaturen, bei der Reduktion von Aluminiumoxyd mit Kohle, bei der elektrolytischen Darstellung des Metalls und auch durch Einwirkung von Methan, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd von zirka 1300° an. Über die Stabilitätsverhältnisse dieser Verbindung werden sehr widersprechende Ansichten geäußert. In neuester Zeit hat R. BRUNNER⁴⁾ mit seinen Dampfdruck- und Gleichgewichtsmessungen das p-T-Diagramm des komplizierten Systems $Al_2O_3 + C$ weiter vervollständigt. Dabei setzt er die Zerfallstemperatur des Al_4C_3 auf 1430° herab, die früher bei 2200° angenommen worden war. Näherungsweise bestimmt er auch die Bildungswärme von Al_4C_3 zu 40 ± 3 kcal pro Mol. Es sind Werte bis zu 20 kcal [A. MEICHSNER und W. A. ROTH¹⁰⁾] angegeben worden. Der wahre Wert dürfte um 40 kcal liegen, während so hohe wie z. B. 225 kcal [M. BERTHELOT¹¹⁾] kaum in Frage kommen. Die Bildungsverhältnisse wären am ehesten verständlich bei einer Bildungswärme, welche bei hohen Temperaturen endotherm würde. Das Carbid kann bis zu einem C-Gehalt von 0,05% vom Aluminium in fester Lösung aufgenommen werden. Bei Überschreiten dieser Grenze weist J. CZOCHRALSKI⁹⁾ das Carbid mikroskopisch im Schliffbilde als Phase nach. Das goldgelbe, kristalline Al_4C_3 zersetzt sich bekanntlich mit Wasser, Säure und Lauge schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Methanentwicklung.

Das Carbonitrid soll in einer Atmosphäre von Stickstoff aus Aluminium und Kohlenstoff bei 1800° entstehen. Nach einer Analyse von M. VON STACKELBERG³⁾ besitzt das braun-grüne Produkt die Formel Al_5C_3N , entsprechend $Al_4C_3 + AlN$. Mit Wasser wird es etwas schwerer als das Carbid zersetzt, wobei zur Hauptsache Methan und Ammoniak und nebenbei wenig höhere, flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen. Ein Ergebnis, welches durch die Formel nicht ohne weiteres verständlich ist.

⁹⁾ Z. Metallkunde 15, 273 (1923).

¹⁰⁾ Z. El. Ch. 40, 23 (1934).

¹¹⁾ Ann. chim. phys. (7) 22, 470 (1901).

3. Der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes in Aluminium.

Die Einwirkungen eines Gehaltes von etwa 0,03% C, der ausnahmsweise auch 0,2% erreichen soll, auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalls sind bis jetzt kaum erforscht worden. Wohl deshalb nicht, weil eine klare Vorstellung über den chemischen Zustand des Kohlenstoffes im Aluminium und ebenso eine einwandfreie Bestimmungsmethode zur systematischen Untersuchung fehlten.

R. ABT¹²⁾ und auch J. CZOCHRALSKI¹³⁾ stellen sich vor, daß es im wesentlichen der Gehalt an Kohlenstoff sei, der die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums ungünstig beeinflusse, daß dagegen eine Erhöhung oder eine Erniedrigung des Gehaltes an Eisen und Silicium, wenn sie gewisse Höchstgrenzen nicht überschreiten, keinen nennenswerten Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften auszuüben scheinen. Versuche darüber fehlen.

Die bereits erwähnten Befunde von R. IRMANN,⁶⁾ J. CZOCHRALSKI⁷⁾ und J. HARTNAGEL⁸⁾ beweisen die Abnahme der Eisenlöslichkeit in Aluminium mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt.

Auf die besondere Wirkung der Carbide als Einschlüsse, die die Entstehung von Gasblasen begünstigen, wird von F. K. GERKE¹⁴⁾ und J. A. KLJATSCHKO und N. A. BARKOW¹⁵⁾ hingewiesen.

Allgemein vermutet man, daß der Einfluß in Richtung auf Erhöhung der Sprödigkeit und der spezifischen Zerreibfestigkeit, aber Verschlechterung der Korrosionseigenschaften wirkt.

4. Gasaufnahme und Blasenbildung.

Wie schon J. CZOCHRALSKI¹⁶⁾ recht unsicher feststellt, so hat auch später F. K. GERKE¹⁴⁾ unter Anwendung der Durchströmungsmethode die beträchtliche Löslichkeit der Gase, insbesondere H₂, SO₂, CO₂, CO, N₂ und Luft in festem und flüssigem Aluminium untersucht.

Dabei erklärt letzterer das Auftreten der Gase im Aluminium durch die Reaktion von absorbiertem Wasser mit Al bzw. Al₄C₃, das sich bei der Vorbehandlung auf die bereits erklärte Art gebildet hat. Gasfrei gemachte Proben enthalten nach Lagerung an feuchter Luft wiederum Wasserstoff und Methan.

Die besonders charakteristische Wirkungsweise der Gasblasen besteht darin, daß sie durch ihr hohes Ausdehnungsvermögen, namentlich bei dünnwandigem Arbeitsgut, ein weiteres Auftreiben der Poren,

¹²⁾ Elektrotechn. Zeitschr. 40, 265 (1919).

¹³⁾ Z. Metallkunde 13, 588 (1921).

¹⁴⁾ Betriebs-Lab. 7, 854 (1938); Org. russ. cf. C 1939, I, 4654.

¹⁵⁾ cf. C 1935, II, 1773; Betriebs-Lab. 7, 148 (1938); cf. C. 1938, II, 1281.

¹⁶⁾ Z. Metallkunde 14, 277 (1922).

besonders nach erfolgter Glühung, veranlassen. Die Walzbarkeit des Aluminiums wird dadurch, im Gegensatz zu den mechanischen Eigenschaften, die durch Gaseinschlüsse nur wenig beeinflusst werden, in sehr hohem Maße geschädigt.

Als hauptsächlichste Gründe der Blasenbildung, speziell bei der Verarbeitung, werden weiter angesehen: ungenügende Desoxydation, Schlackeneinschlüsse bei der Herstellung und Fremdstoffe bei der Raffinierung, beim Walzen verwendete Schmiermittel, intramolekular gelöste Gase, die verschiedenen Gieß- und Walztemperaturen; bei Aluminium-Kupfer-Legierungen scheint die Blasenbildung in Zusammenhang mit Kristallisationsvorgängen zu stehen.

II. Die bisherigen Bestimmungsmethoden und weitere Vorschläge.

Zur Bestimmung der Form und Menge des Kohlenstoffes sind nach dem Gesagten sehr genaue Mikromethoden erforderlich. Die in der Literatur vorhandenen, sich vielfach widersprechenden Angaben sind wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß bis dahin nicht mit genügend leistungsfähigen Methoden gearbeitet worden ist. Es handelt sich darum, eine möglichst zweckmäßige Isolierung des Kohlenstoffes oder beim Carbid der Kohlenwasserstoffe zu finden, damit eine exakte Verbrennung zu CO_2 erfolgen kann.

I. Literaturbesprechung.

In ihren Arbeiten schlagen GOUTHÈRE¹⁷⁾ und H. MOISSAN¹⁸⁾ vor, das Aluminium in Form von Spänen mit einem großen Überschuß an Sublimat (HgCl_2) und etwas Wasser zu behandeln, wobei Aluminiumchlorid, Kalomel und metallisches Quecksilber entstehen. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und dann im Wasserstoffstrom erhitzt, um das Kalomel und Quecksilber zu entfernen. Die Verbrennung des zurückgebliebenen Kohlenstoffes geschieht im Sauerstoffstrom und wird aus der Gewichts-differenz oder durch Absorption der Kohlensäure in Lauge ermittelt. F. OSCHWALD¹⁹⁾ macht jedoch die Beobachtung, daß die Resultate viel zu hoch ausfallen.

H. MOISSAN¹⁸⁾ erwähnt an gleicher Stelle auch die Möglichkeit, das Aluminium durch Sublimation im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrom zu entfernen, um im Rückstand das Aluminiumoxyd und den Kohlenstoff durch Glühverlust oder als Kohlensäure zu bestimmen. F. L.

¹⁷⁾ Chem. Ztg., Repertorium 228 (1896).

¹⁸⁾ Bl. (3), 11, 1021 (1894).

¹⁹⁾ Diss. ETH. Zürich (1923).

HAHN²⁰⁾ und H. LÖWENSTEIN²¹⁾ bedienen sich dieser Chlorierungsmethode und scheinen richtige Werte für den freien Kohlenstoff zu erhalten.

An Hand der mikroskopischen Überprüfung der Schlibfbilder weist J. CZOCHRALSKI⁹⁾ freies Aluminiumcarbid als balkenartige Einschlüsse im Gefüge nach, und zwar bei einem Gehalt von über 0,05% Kohlenstoff. Dabei entwickelt er noch ein Prüfverfahren, indem er an frischen Schliften mit feuchtem Gaslichtpapier die Reduktion der Silbersalze bewirkt, die aber nicht vom Methan, sondern von Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoffen herrühren wird. Diese beiden Versuche können also nicht zur quantitativen Analyse herangezogen werden.

Die unmittelbare trockene Verbrennung, von der Eisen- und Stahlanalyse übernommen, sei kurz skizziert. Die Probe wird durch Überleiten von reinem Sauerstoff im elektrischen Ofen (Mars-Ofen genannt) auf 900 bis 1100° erhitzt. Das Verbrennungsgas wird in einer Bürette aufgefangen und die Kohlensäure volumetrisch gemessen. Durch Reduktion der abgelesenen Menge auf normale Verhältnisse und Umrechnung wird der Kohlenstoffgehalt im Metall gefunden. Als Varianten dieser Methode gelten Verkupferung des Aluminiums und Verwendung oxydischer Zuschläge wie Kupferoxyd und Bleiperoxyd. Die Prüfung der direkten Verbrennung gibt R. HAHN,⁵⁾ F. OSCHWALD¹⁹⁾ und J. A. KLJATSCHKO¹⁵⁾ zu folgender Kritik Anlaß. Ohne Zuschlag fallen die Kohlenstoffwerte zu klein aus, weil sich die geschmolzenen Aluminiumtropfen sofort mit einer dichten Oxydhaut überziehen und vor vollständigem Durchoxydieren geschützt werden. Stürmische, thermitartige Reaktionen mit O₂, die man erwarten könnte, scheinen hierbei nicht beobachtet worden zu sein. Aber auch mit Kupferoxyd schwanken die Resultate und im besonderen macht sich die Beschaffenheit der Probe bemerkbar. Offenbar kann bei sehr fein zerkleinerten Proben der gesamte freie Kohlenstoff gefunden werden. Das Carbid verbrennt wahrscheinlich im heißen Sauerstoffstrom nicht, zum Teil wegen seiner Stabilität, zum Teil deswegen, weil die Verbrennung nur in den an der Oberfläche liegenden Gebieten zu Ende verlaufen kann.

Die ebenfalls aus der Stahlanalyse bekannte nasse Verbrennung mit Chromschwefelsäure wird von den drei obengenannten Autoren auch kritisch betrachtet. Während der Auflösung bei 100° wird der im Aluminium enthaltene Kohlenstoff durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure oxydiert, teils noch durch Zusatz von Kupfersulfat. Von einem Verfasser wird das gebildete Gas noch über ein glühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Röhrchen geleitet, um anschließend die Bestimmung der Kohlensäure

²⁰⁾ Z. analyt. Ch. 80, 192 (1930).

²¹⁾ Z. anorg. Ch. 199, 48 (1931).

gravimetrisch, volumetrisch oder maßanalytisch auszuführen. Das oft stürmisch verlaufende und kaum regulierbare Lösen kann den Wasserstoffgehalt derart ansteigen lassen, daß Entzündung des gesamten Gasgemisches eintritt und die Apparatur zertrümmert wird. Im weiteren zeigt die Gasanalyse die unvollständige Oxydation des entstehenden Methans. Je nach Vollständigkeit der Verbrennung wird der freie und ein Teil des gebundenen Kohlenstoffes gefunden.

Das für Aluminium spezifische Verfahren nach MOISSAN²²⁾ gelangt in der Weise zur Ausführung, daß der in der Kalilauge verbliebene, unlösliche kohlenstoffhaltige Anteil nach dem Abfiltrieren über ausgewaschenen und geglühten Asbest und nach dem Trocknen im Ofen mit Sauerstoff verbrannt und die Kohlensäure analog der vorigen Methode ermittelt wird. Die niedrigen Werte bestätigen, daß beim Auflösen durch die entstehenden Kohlenwasserstoffe (Methan) Verluste eintreten. Wenn nicht ganz in reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum zersetzt wird, so wird nur ein Teil des elementaren Kohlenstoffes oder der Al-O-C-Phase erfaßt, weil beim Lösen an der Luft ein größerer oder geringerer Teil verlorengeht.

T. D. YENSEN²³⁾ extrahiert vorerst die okkludierten Gase aus der entfetteten Aluminiumprobe im Vakuum bei 600° C und bestimmt sie durch Ausfrieren und Messen der Druckzunahme, welche sie in einem geschlossenen Raum nach Wiedervergasung bewirken. Schließlich wird die Probe in einem Sauerstoffstrom auf 1000° C erhitzt, das entstehende Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet, verflüssigt und wie vorhin gemessen.

Nach den kritischen Betrachtungen der bekannten Kohlenstoffbestimmungsmethoden beschreiben J. A. KLJATSCHKO und M. A. BARKOW¹⁵⁾ ihr eigenes Vakuumverfahren. Es gestattet die getrennte Ermittlung des freien und Carbidkohlenstoffes und unterscheidet sich vom Moissanschen Verfahren dadurch, daß die Aluminiumzersetzung unter Vakuum in der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre geschieht und somit Verluste infolge Oxydation durch Luftsauerstoff vermeidet. 0,2 g Aluminiumspäne werden in einem unter Vakuum gehaltenen Kolben mit Kalilauge während 2 bis 3 Stunden behandelt. Die gebildeten Reaktionsgase werden in ein Vorratsgefäß abgesaugt und in Gegenwart von elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff mittels elektrischer Funken zur Explosion gebracht. Das Volumen der Verbrennungsgase wird gemessen, das gebildete Kohlendioxyd durch Absorption bestimmt und auf Kohlenstoff umgerechnet. Der nach Ablauf der Reaktion im Kolben verbliebene Rückstand wird auf einem vorher ausgeglühten und gewogenen Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und im Ofen nach Mars verbrannt. Aus der Gewichts Differenz wird der frei

²²⁾ LUNG-BERL, Chem.-Techn. Unters.-Meth., Berlin (1932), 2, 79.

²³⁾ Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd. E. P. 170594.

vorhandene Kohlenstoff bestimmt. Nach dieser Methode wird festgestellt, daß das Aluminium der Dnjeprowsk-Werke (1. Sorte „rote Marke“) insgesamt 0,24% C enthält, wobei 0,196% als gebunden gefunden werden.

Die Gegenüberstellung der erhaltenen Resultate und die Betrachtung der vorgeschlagenen Verfahren lassen deutlich erkennen, daß der freie und der gebundene Kohlenstoff getrennt bestimmt werden müssen. In der Tat scheint das Problem der Trennung durch Lösen in Säure oder Lauge in der Wasserstoffatmosphäre wie bei der Vakuummethode vernünftig und einfach gelöst. Die vollkommene Verbrennung der Zersetzungsgase, des Wasserstoffes mit Spuren von Methan, durch Explosion oder erhitztes Kupferoxyd, ohne vorherige Reinigung von Schwefel-, Phosphor- und Arsenwasserstoff, läßt zu wünschen übrig. Dem Erfassen der minimalen Kohlendioxydgehalte mit genügender Genauigkeit entsprechen erst die maßanalytische und die rein physikalische Methode durch Ausfrieren und Druckmessung nach Yensen.

2. Weitere Möglichkeiten zur exakten Kohlendioxydbestimmung.

Der Vollständigkeit halber werden aus der Gas- und Stahlanalyse die für uns in Betracht fallenden genauen Verfahren kurz erwähnt.

L. A. WOOTEN und W. G. GULDNER,²⁴⁾ P. L. GÜNTHER²⁵⁾ und J. K. STANLEY²⁶⁾ verfeinern das Verfahren von Yensen zur CO₂-Bestimmung in Stahl, indem sie die Einwaage in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur unter reduziertem Druck im Sauerstoff verbrennen. Durch Tiefkühlung, Expansion und Tensionsmessung stellen sie Kohlenstoffgehalte unter 0,01% mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0005\%$ fest. Dauer der Bestimmung 20 Minuten.

Im sehr früh bekannten sog. Barytverfahren wird die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen. Der Überschuß an Lauge wird von G. THANHEISER und P. DICKENS²⁷⁾ nach dem Abfiltrieren des Bariumcarbonates maßanalytisch bestimmt. H. KEMPF und K. ABRESCH²⁸⁾ filtrieren das gebildete Bariumcarbonat unter Luftabschluß ab, lösen es in Salzsäure und fällen und wägen es als Bariumsulfat. Bei Einwaagen von 0,5 bis 1 g soll eine Genauigkeit von 0,0025% erreichbar sein. M. H. KALINA und T. L. JOSEPH²⁹⁾ fangen das Kohlendioxyd in einem Mikroabsorber auf und titrieren das überschüssige Bariumhydroxyd mit Salzsäure unter

²⁴⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 835 (1943).

²⁵⁾ Chem. Technik 15, 17 (1942).

²⁶⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 699 (1945).

²⁷⁾ Mittg. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 9, 239 (1927).

²⁸⁾ Arch. Eisenhüttenw. 13, 135 (1939).

²⁹⁾ Blast Furnace Steel Ind. 27, 347 (1939); cf. C 1939, II, 913.

Verwendung einer Mikrobürette zurück. Ähnlich absorbiert J. B. COTTON³⁰⁾ das Gas in einer Mischung von Bariumchlorid und Natronlauge und bestimmt das Alkali maßanalytisch mit Oxalsäure.

In der Gasanalyse werden Spuren von Kohlensäure auch durch potentiometrische p_H -Messung bestimmt und von W. D. TREADWELL,³¹⁾ Y. KAUKO³²⁾ und P. W. WILSON³³⁾ bis zu einer Empfindlichkeit von 1γ C beschrieben.

Zur raschen und sehr genauen Bestimmung des verbrannten Kohlenstoffes in Metall und Gas führt das kolorimetrische Verfahren: mit einer photoelektrischen Zelle wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit gemessen, die entsteht, wenn das kohlenensäurehaltige Gas durch die Lösung perlt, welche einen p_H -Indikator enthält. Vor kurzem durchgeführte Versuche von R. KNOEFFEL³⁴⁾ und N. A. SPECTOR und B. F. DODGE³⁵⁾ bestätigen die große Genauigkeit dieses Verfahrens.

Als besonders leistungsfähig und ebenso genau arbeitend wird die konduktometrische Mikromethode für Kohlendioxyd geschildert. Die Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit kann durch einfache Brückenschaltung auf folgende Arten gemessen werden:

a) nach teilweiser Neutralisation von Alkali- und Erdkali-hydroxyden, und

b) nach Bildung von Bicarbonaten in Suspension von Barium- oder Calciumcarbonaten (Gleichgewichtsverschiebungen).

Zur Ermittlung der gesuchten Werte bedient man sich der empirischen Verfahren, indem man Eichkurven herstellt und dann die Werte mit diesen errechnet.

Die erste Reaktion wird von mehreren Autoren benützt, wie KOLTHOFF,³⁶⁾ R. G. NEWTON,³⁷⁾ A. LASSIEUR³⁸⁾ und G. ERICSON.³⁹⁾ A. S. SMITH⁴⁰⁾ führt damit eine kontinuierliche Kontrollmethode ein, während W. D. TREADWELL und TH. ZÜRRER³¹⁾ einen zirkulierenden Gasstrom zur Absorption benützen. J. G. WAUGH⁴¹⁾ bedient sich zur Messung des Kohlendioxydgehaltes einer 0,005 n-NaOH-Lösung mit 0,4% Butylalkohol, um die Durchmischung der Gase mit der Lösung zu fördern (Erniedrigung der Oberflächenspannung). E.

³⁰⁾ Analyst 70, 466 (1945).

³¹⁾ Tab. z. quant. Analyse S. 236 (1938); Helv. 17, 869, 886 (1934).

³²⁾ cf. C 1935, II, 3801.

³³⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 357 (1932).

³⁴⁾ Diss. ETH. Zürich (1947).

³⁵⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19, 55 (1947).

³⁶⁾ Z. anorg. Ch. 112, 155 (1920).

³⁷⁾ Ann. Botany 49, 381 (1935) London; cf. C 1936, II, 1210.

³⁸⁾ C. r. 206, 606 (1938).

³⁹⁾ Brit. Abstr. 1945, 230.

⁴⁰⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 293 (1934).

⁴¹⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 96 (1937).

DOEHLEMANN⁴²⁾ nimmt für seine Messungen wäßrige Lösungen schwacher organischer Basen.

Die zweite Reaktion bildet die Grundlage für die Ausführungen von A. EUCKEN,⁴³⁾ O. PFUND⁴⁴⁾ und K. CORDON mit J. F. LEHMANN,⁴⁵⁾ Da die Einstellung des Gleichgewichtes jedoch einige Zeit erfordert, wird diese Anwendung nicht empfohlen.

In einer Diskussion über das Problem der Kohlenstoffbestimmung äußerte sich Herr Prof. UREY⁴⁶⁾ so, daß mittels radioaktiven Kohlenstoffes nach der Art der Mitfällung ein weiteres Verfahren bestehe, um wohl die kleinsten Kohlenstoffmengen feststellen zu können.

III. Bestimmung des Carbidkohlenstoffes im zirkulierenden Gasstrom nach dem Barytverfahren.

Die gute Bewährung der Zirkulationsapparatur in der Gasanalyse veranlaßte mich, sie für die Bestimmung hochverdünnter Methangehalte in Wasserstoff heranzuziehen. Einmal sollte das Methan im Kreislauf mit Sauerstoff als Wälzgas (gereinigte Luft ist wegen des sich vermehrenden Stickstoffvolumens ungeeignet), bei wiederholtem Passieren des Verbrennungsofens vollständig zu Kohlensäure oxydiert werden, weil es in geringen Mengen ja nur sehr langsam verbrennt.⁴⁷⁾ Ebenso wird dadurch die Spurenabsorption von Kohlendioxyd in verdünnter Lauge auf einfachem Wege sichergestellt. Die ganze Anlage ist im Laufe der Versuche und durch die gesammelten Erfahrungen weiterentwickelt worden, bis die hier beschriebene Ausführungsform entstand.

Die in reduzierender Atmosphäre entstehenden Zersetzungsgase, gereinigt mit Chromsäureanhydrid, sollen am Katalysator in den Umlauf des Sauerstoffes gelangen und dort flammenlos verbrennen, während die gebildete Kohlensäure in einem Überschuß an Barytwasser aufgefangen und dieser unter vollkommenem Luftabschluß im Absorptionsgefäß mit Säure zurücktitriert werden soll.

1. Die Auflösung des Aluminiums.

Eigentlich kann zur Zersetzung des Metalls sowohl Säure wie Lauge verwendet werden, weil beide Wasserstoff entwickeln. Die Arbeit mit Salzsäure dürfte jedoch unbequem sein wegen ihrer großen

⁴²⁾ D. R. P. 704887 (1941); cf. C 1941, II, 646.

⁴³⁾ D. R. P. 387911 (1924); cf. C 1924, I, 1135.

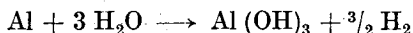
⁴⁴⁾ Chem. Fabrik 6, 69 (1933).

⁴⁵⁾ Z. analyt. Ch. 124, 377 (1942).

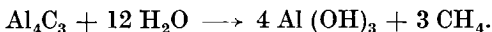
⁴⁶⁾ Universität Chicago.

⁴⁷⁾ SCHUFTAN, Gasanalyse in der Technik, Leipzig 1931, S. 61.

Flüchtigkeit, die dann Fehler im Barytverbrauch und Vergiftung des Kontaktes bewirken würde. Nach der Reaktionsgleichung:



liefert 1 g Aluminium 1244 ccm Wasserstoff (bei Normalbedingungen), und der gleichzeitige Umsatz des Aluminiumcarbids läßt sich folgendermaßen formulieren:

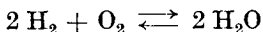


Anhand von systematischen Auflösungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen wurde mit 3 n-Natronlauge bei 18° C die beste durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit erreicht, die noch gut mittels Temperaturänderung gesteuert werden kann. Ein anfangs eingebautes Expansionsgefäß konnte eliminiert werden, weil die Verbrennung der Gasentwicklung gut folgen kann.

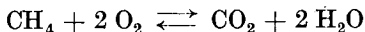
Die extrem hoch gefundenen Carbidkohlenstoffwerte von J. A. KLJATSCHKO¹⁵⁾ ließen die Vermutung aufkommen, daß beim Lösungsvorgang noch weitere Gase entwickelt werden, die von der Waschlauge nicht genügend zurückgehalten und die er nach der Oxydation und Absorption ebenfalls als Kohlensäure ermittelt hat. Die Reinigung mit Chromtrioxyd hat sich trotz Waschen mit Lauge als unerlässlich erwiesen. Durch diese werden die bei der Zersetzung entstehenden Arsen-, Phosphor-, Antimon- und Schwefelwasserstoffe zurückgehalten, und zwar vollständig, wie es die Versuche mit Quecksilberbromid- und Bleiacetatpapier eindeutig zeigen.

2. Betrachtung zur katalytischen Methanoxydation.

Die beiden Gleichgewichte:



und



sind von R. N. PEASE,⁴⁸⁾ W. DAVIES,⁴⁹⁾ G. VON ELBE und B. LEWIS,⁵⁰⁾ R. G. W. NORRISH,⁵¹⁾ A. VAN TIGGELEN⁵²⁾ und E. AUDIBERT⁵³⁾ eingehend untersucht und behandelt worden. Auf unsere Versuche angewandt wollen wir die langsame Methanoxydation möglichst als Oberflächenverbrennung durchführen, damit die Reaktionen ganz nach rechts verlaufen und die Zwischenprodukte und Radikale nicht stören (vgl. dazu die Bemerkungen von A. VAN TIGGELEN⁵²⁾ und

⁴⁸⁾ cf. C 1928, II, 1294.

⁴⁹⁾ Philos. Mag. J. Sci. (7) 21, 513 (1936); cf. C 1936, II, 1328.

⁵⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 59, 976 (1937).

⁵¹⁾ Proc. Reg. Soc. (London), Ser. A 176, 429 (1940); cf. C 1941, II, 2424.

⁵²⁾ cf. C 1942, II, 980.

⁵³⁾ C. r. 216, 449 (1943).

JOST.⁵⁴⁾ Mit Rücksicht auf die Kettenreaktion des Vorganges muß die Mitverbrennung von Wasserstoff die Oxydation des Methans begünstigen.

Das auftretende Reaktionswasser wird durch Kondensation bei 15° zum großen Teil dem System entzogen. Die sich darin lösende Kohlensäuremenge fällt an Hand einer Überschlagsrechnung unter die Meßgenauigkeit der Versuche und darf vernachlässigt werden. Auch eine Adsorption des CO₂ am Kontakt scheint sehr unwahrscheinlich nach Äußerungen von K. A. KOBE,⁵⁵⁾ G. F. KNORRE und M. S. PLATONOW.⁵⁶⁾

3. Apparatur.

Die entwickelte Versuchsanordnung zerfällt, wie aus Fig. 1 ersichtlich, in folgende Hauptteile:

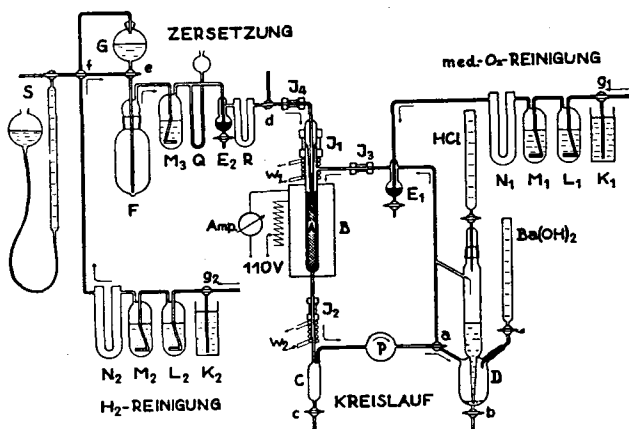


Fig. 1.

a) Kreislauf, in dem die katalytische Verbrennung der Gase, die Absorption der Kohlensäure und deren Titration vor sich geht.

b) Zersetzer, wo die Metallprobe aufgelöst, die Gase gereinigt und dem Umlauf zugeführt werden.

c) Gasreinigung; hier wird der zur Spülung nötige Wasserstoff und der für die Oxydation erforderliche Sauerstoff von Verunreinigungen befreit.

d) Hempelbürette S, mit der Methan dem Wasserstoff zur Apparatureichung beigemischt wird.

⁵⁴⁾ Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1939, S. 364.

⁵⁵⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 35 (1934).

⁵⁶⁾ cf. C 1936, II, 341.

In dem aus durchsichtigem Quarz bestehenden Verbrennungsrohr steckt koaxial ein runder, palladierter Quarzstab als Katalysator A. Kapillar strömt das Zersetzungsgas direkt auf den heißen Kontakt und wird an der glühenden Rohrwand nachgesogen. Die Einströmungsstelle ist noch von weiteren palladierten Quarzkörnern umgeben, lediglich um die flammenlose Oberflächenverbrennung zu gewährleisten.

Der Quarz als Kontaktträger wird im Platintiegel mit Flußsäure eingedampft und geätzt und darauf mit 5 ccm Palladiumchloridlösung ($0,5 \text{ g PdCl}_2$) auf 120° erhitzt, damit das Wasser verdampft unter Zurücklassung des PdCl_2 . Diese Träger werden nach M. S. PLATONOW⁵⁷⁾ während 30 Minuten im Wasserstoffstrom bei 350° reduziert, so daß sich das Palladium an einigen Stellen metallisch glänzend, sonst schwarz auf der ganzen Oberfläche niederschlägt.

Geheizt wird mit einem in der Mikroanalyse verwendeten, aufklappbaren und gut isolierten Widerstandsofen B (Firma Hösli, Bischofszell), der eine Heizzone von 15 ccm aufweist und eine Temperatur von 1000° erreichen kann. Der Ardorheizdraht wird mit 110 Volt Wechselspannung gespeist unter Vorschaltung eines Schiebewiderstandes. Mit einem Amperemeter und einem Thermoelement wurde das Verbrennungsrohr im fließenden Gasstrom geeicht. So wird für das Anheizen auf 800° 15 Minuten benötigt. Beim Umlaufen werden die Gase am Kontakt bis ungefähr 100° unter die Eichtemperatur des Ofens erwärmt.

Die Konstruktion und Funktion des Absorptions- und Titrationsgefäßes D geht aus der Zeichnung hervor. Beim Umlaufen wird die Barytlauge in den oberen Teil gedrückt, so daß die Gasblasen durch die erhöhte Flüssigkeitssäule perlen und längere Zeit mit ihr in Berührung bleiben. Mit dem Dreiweghahn a kann der Absorber während der Zirkulation ausgeschaltet und darin gleich titriert werden. Die automatischen Mikrobüretten von 5 ccm Inhalt sind mit 1-Liter-Vorratsflaschen verbunden und mit Natronkalkröhrchen vor der Luftkohlensäure geschützt. Um nach jeder Säurezugabe die Lösung gut zu durchmischen, wird das Gas kurzzeitig zirkuliert. Der Hahn b dient zur Leerung und Spülung des Gefäßes.

Die Zirkulationspumpe P besteht aus einer oszillierenden Quecksilbersäule, die durch einen eintauchenden Glasstab, vom Motor getrieben, auf und ab bewegt wird. Die pendelnde Gasbewegung wird durch zwei Ventile gleichgerichtet, welche mit einem Kupferdraht erwärmt werden, um in den Schliffen nicht verklemmen zu können. Die Pumpe, deren Hubzahl regulierbar ist, saugt die Gase durch den Verbrennungsofen und stößt sie durch die Meßflüssigkeit.

⁵⁷⁾ Z. analyt. Ch. 106, 416 (1936).

Das automatisch arbeitende Ventil E_1 regelt die Sauerstoffzufuhr während der Verbrennung. Bei einem Überdruck im Umlauf infolge der thermischen Gasausdehnung wird das Quecksilber in der Kapillare in die Höhe gedrückt und verhindert so ein Entweichen von Gas aus dem Kreislauf. Entsteht hingegen bei Sauerstoffverbrauch eine Druckabnahme, so strömt wegen des leichten Überdruckes vom Regler K_1 der nötige Sauerstoff sofort nach.

Zur Verbindung des Verbrennungsrohres aus Quarz mit dem Glas werden mit Gummi gedichtete Stopfbüchsen J verwendet, die sich für gasdichte Verbindungen sehr bewährt haben.⁵⁸⁾ Das Quarzrohr ist zur Kühlung der Verbindungsmuffe J_1 mit einem dünnen, wasserdurchflossenen Bleirohr W_1 umwickelt.

Das erweiterte Rohr C dient zum Auffangen des gebildeten Wassers, welches am Kühlmantel W_2 kondensiert und unten gesammelt wird. Das Beschlagen des Systems mit Feuchtigkeit wird dadurch verhindert. Durch den Hahn c kann das Wasser abfließen und ein Überdruck im Umlauf damit ausgeglichen werden. Die gleiche Öffnung wird vor dem Versuch zur Sauerstoffspülung gebraucht.

Im birnenförmigen Zersetzungsgefäß F von 100 ccm Inhalt wird die Metallprobe aufgenommen und gelöst. Es kann bequem ausgewechselt werden und sein Schliff wird von zwei Federn gehalten. Vom Trichter G fließt durch Drehen des Hahnes e die Zersetzungs-lauge zu. Die verschmolzene Waschflasche M_3 mit Glasfilterfritte ist mit 3 n-Natronlauge gefüllt und reinigt die entstehenden Gase von sauren Bestandteilen. Im Quecksilbermanometer Q wird der zum Einströmen ins System nötige Überdruck von 0,5 bis 3 cm Hg-Säule angezeigt. Bei allzu großem Druckanstieg wird der Zersetzer mit Wasser gekühlt, um die Auflösung zu verlangsamen, bis wieder die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Das Sicherheitsventil E_2 läßt das Gas fast widerstandslos zum Ofen fließen, verschließt die Gegenrichtung vortrefflich und verhindert dadurch eine mögliche Knallgasbildung außerhalb des Kreislaufes. Das mit reinem CrO_3 beschickte U-Rohr R oxydiert und absorbiert, wie bereits erwähnt, störenden Arsen- und Schwefelwasserstoff. Das Methan wird dabei nicht angegriffen. Durch den Dreiweghahn d kann das System abgeschlossen, der Zersetzer mit Wasserstoff und der Kreislauf mit Sauerstoff gespült werden.

Die Regulier- und Reinigungsanlage des Spülwasserstoffes und des Sauerstoffes besteht aus einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Druckregler K , je einer Glasfrittenwaschflasche L mit Chromschwefelsäure, M mit 50%iger Kalilauge und einem U-Rohr N mit Natronkalk. Von der Mikrobürette S , die als Sperrflüssigkeit

⁵⁸⁾ G. FREY, Diss. ETH. Zürich (1943).

Quecksilber enthält, kann Methan durch den Hahn f dem Wasserstoff zu Eichzwecken beigemischt werden.

Die ganze Anlage ist so weit wie möglich zusammengeschmolzen und trotzdem an den Metallverschlüssen gut zerlegbar. Das Blindvolumen ist auf ein Minimum beschränkt, um dadurch entstehende Fehler zu vermeiden. Die Schliche sind mit einem im Vakuum erhitzten und destillierten Spezialfett (1 Stunde bei 0,01 mm Hg und 300°) eingestrichen und sollten zu keinem Fehler Anlaß geben. Mit einem 3-cm-Hg-Überdruck an Ammoniakgas und mit Phenolphthaleinlösung getränktem Löschpapier ist auf Dichtigkeit geprüft, so daß die Versuche unter vollständigem Luftabschluß ausgeführt werden.

Das in C sich sammelnde Wasser, in dem sich etwas Kohlensäure lösen kann, sollte eigentlich auch mittitriert werden. Die Anordnung, das Titriergefäß direkt hinter den Ofen und die Pumpe zwischen die Gaszufuhren zu schalten, ließ sich jedoch apparativ wegen des Flüssigkeitsniveaunterschiedes im Absorber nicht durchführen, weil die Gase nicht ins System eintreten konnten. Nach HENRY ist nun die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser proportional dem Druck des Gases in der Gasphase. Und da ja das CO₂ vom Barytwasser absorbiert wird, so wird sein Partialdruck im System so gering, daß die gelöste Menge im gebildeten Wasser unter die Meßgenauigkeit fällt und vernachlässigt werden darf.

4. Reagenzien.

a) Barytwasser: Zur Verwendung gelangt eine CO₂-freie 0,01 n-Lösung. Im dreifach destillierten und während zwei Stunden im Stickstoffstrom ausgekochten Wasser wird die berechnete Menge kristallisierten Bariumhydroxyds gelöst und über Nacht stehen gelassen, um die geringe Suspension von Bariumcarbonat abzusetzen. Der Indikator Phenolphthalein wird kristallin in einer Konzentration von 20 mg/l zugegeben, weil eine alkoholische Lösung Alkoholdämpfe abgeben und damit zu falschen Kohlenstoffgehalten führen würde. Die klare Meßflüssigkeit wird nun durch ein Filterstäbchen in die mit Stickstoff gefüllte Stammflasche gesaugt und der Faktor im luftabgeschlossenen Gefäß mit Säure bestimmt.

1 cem 10⁻² n-Ba(OH)₂ → 0,224 cem CO₂ (0° C u. 760 mm Hg) →
→ 0,12 mg C.

b) Oxalsäure: Eine 0,01 n-Lösung wird durch Lösen und Verdünnen der nötigen Menge reiner kristallisierter Oxalsäure zur Analyse erhalten.

c) Salzsäure: Aus konzentrierter HCl des Handels wird durch Verdünnen und Destillieren ein gereinigter, konstant siedender Mittellauf erhalten, der dann an Hand der Eichkurve beim herrschenden Atmosphärendruck mit destilliertem Wasser auf 0,01 n ein-

gestellt wird. Der Titer wird mit reinster Soda „nach SOERENSEN“ nachkontrolliert.

d) Methan: Die Prüfung der vollständigen Oxydation wird mit reinem Methan vorgenommen. Und zwar wird das aus Natriumacetat, Ätznatron und gebranntem Kalk im Eisenreaktionsgefäß erhaltene Gas von CO_2 , CO und H_2 durch festes Ätzkali und Verbrennen im Kupferoxydofen bei 270° gereinigt. Die Analyse im Orsatapparat ergibt volumetrisch 99,8%iges Methan.

e) Elektrolytisch hergestellter Wasserstoff und Sauerstoff: Versuchsweise wurde auch zur Verbrennung aus einem gekühlten Elektrolyseur nach F. FUHRMANN⁵⁹⁾ gewonnener Sauerstoff und Wasserstoff erprobt. Die Nickelelektroden entwickeln hierbei aus der 4 n-Natronlauge bei 7,25 Amp. genügend Gas. Es wurden indessen für die Versuche der Medizinalsauerstoff und Wasserstoff in mindestens so hohen Reinheiten erhalten, weshalb wir auf die Elektrolyse verzichteten.

5. Arbeitsmethode.

An Hand der Beschreibung eines Versuches läßt sich das Arbeiten mit der Apparatur am einfachsten erläutern.

0,5 g Aluminiumspäne der zu analysierenden Probe werden mit Benzol und Äther sorgfältig entfettet, durch leichtes Erwärmen getrocknet und im Exsikkator erkalten gelassen. Die Einwaage wird ins Zersetzungsgefäß F eingefüllt, dessen Schliff eingefettet und mit den Federn befestigt. Während 10 Minuten wird nun der linke Teil der Apparatur durch Öffnen des Hahnes d mit Wasserstoff gespült, bis eine reine, reduzierende Atmosphäre vorliegt. Dasselbe geschieht mit dem Kreislauf. Durch die Öffnungen c, b und d strömt der Medizinalsauerstoff aus. Zudem werden die letzten Reste an Verunreinigungen mit 10 ccm Barytwasser während weiterem, 5 Minuten langem Pumpen herausgeholt. Jetzt werden 10 ccm Meßflüssigkeit für den Versuch vorgelegt und das System geschlossen. Die Titerbestimmung wird jedesmal wiederholt. Der Ofen ist bereits auf 750° angeheizt und die Wasserkühlung eingeschaltet. Nach diesen Vorbereitungen fließen durch den Hahn e 30 ccm 3 n-Natronlauge, es beginnen sich nach ungefähr 30 Sekunden Gase zu entwickeln und das Metall zersetzt sich. Bei 10 mm Druck am Manometer Q wird das Gas durch Drehen des Hahns d dem Katalysator zugeführt und die Pumpe mit 90 Hüben pro Minute in Betrieb gesetzt. Der Beginn der Verbrennung ist unmittelbar am Erhellen des oberen Kapillarenteils beim Pumpensog, am Niederschlagen des Kondenswassers unterhalb des Ofens und am Nachfließen des Sauerstoffes in den Waschflaschen ersichtlich. Eine allzu heftige Wasserstoffentwicklung kann durch Kühlung des

⁵⁹⁾ Elektrometrische pH -Messungen, Wien (1941), S. 72.

Zersetzers eingedämmt werden. Die Blasen in den Waschgefäßen M_1 und M_3 steigen ungefähr im Verhältnis von 2:1 auf. Nach 12 Minuten klingt die Gasentwicklung langsam ab und der Spülwasserstoff wird bei gleichbleibendem Druck durch e eingeleitet. Nach beendeter Auflösung wird der Zersetzer noch weitere 10 Minuten durchströmt, so daß nach einer halben Stunde alle entwickelten Gase verbrannt sind und sich kein Methan mehr außerhalb des Umlaufes befindet. Inzwischen hat sich die Lauge in D bei viel Kohlensäure leicht getrübt und in C hat sich beinahe 1 ccm Wasser gesammelt. Noch während der Zirkulation werden die Hähne d geschlossen und a kurzgeschaltet, der Überschuß an Barytwasser mit der Säure auf pH 8,9 zurücktitriert und aus dem Verbrauch der Kohlenstoffgehalt errechnet. Bei zu großem Überdruck wird c vorher kurz geöffnet. Die Umlaufzeit und die Ofentemperatur werden bei allen Versuchen konstant gehalten. Mit Blindversuchen, Verbrennen von reinem H_2 und O_2 wird unter den gleichen Bedingungen der Korrekturfaktor für alle Bestimmungen festgelegt. Anschließend an die Titration wird der Absorber mit Lauge zweimal gespült und für die nächste Analyse vorbereitet. Die folgende Probe wird jeweils schon während der Verbrennung vorbehandelt und im zweiten Zersetzer eingewogen. Im Serienbetrieb wird für eine Bestimmung etwa $\frac{3}{4}$ Stunden benötigt, weil die erforderliche Atmosphäre und Temperatur schon vorherrschen.

Durch unvorsichtiges Arbeiten, z. B. Füllen des Umlaufes mit Wasserstoff bei ungenügender Sauerstoffzufuhr, können explosive Gemische entstehen und die Apparatur zertrümmern.

6. Versuche.

a) Die Endpunktbestimmung. Damit bei der Rücktitration des Barytwasserüberschusses das als Bodenkörper vorliegende Bariumcarbonat nur in geringem Maße angegriffen wird, also zu Bicarbonat hydrolysieren kann, welches dann nicht erfaßt wird, wählen wir den Endpunkt der Titration bei pH 8,9. Zu diesem Zwecke wird neben dem oberen, dünnen Teil des Absorbers ein gleich dickes Glasrohr mit einer Pufferlösung aus Glykokoll-Natronlauge vom pH 8,9⁶⁰) und gleicher Indikatorenkonzentration wie das Barytwasser zum visuellen Vergleich des Farbtones aufgehängt. In der Annahme, daß das Bariumcarbonat als Bodenkörper vorliegt, kann die Bicarbonatkonzentration mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes des Carbonats und der zweiten Konstanten der Kohlensäure berechnet werden.

Es sind bekannt:

Das Löslichkeitsprodukt des Carbonates $L_p = 5 \cdot 10^{-9}$,
die zweite Konstante der Kohlensäure:

⁶⁰) FUHRMANN: Elektrometrische pH -Messungen, Wien (1941), S. 79.

$$k_2 = \frac{[\text{H}\cdot] \cdot [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 5,6 \cdot 10^{-11}, \quad (1)$$

die Konzentration des Bariumhydroxyds $0,01 \text{ n} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und der Titrationsendpunkt p_H 8,9 oder $(\text{H}\cdot) = 10^{-8,9}$.

Die gesuchte Bicarbonatkonzentration erhalten wir durch Umformen des Ausdruckes für k_2 :

$$[\text{HCO}_3'] = \frac{[\text{H}\cdot] \cdot [\text{CO}_3'']}{k_2}. \quad (2)$$

Die Konzentration $[\text{H}\cdot]$ entspricht dem p_H des Endpunktes und diejenige von $[\text{CO}_3'']$ wird aus dem Löslichkeitsprodukt des Carbonats gefunden:

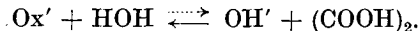
$$[\text{CO}_3''] = \frac{L_p}{[\text{Ba}\cdot\cdot]} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-3}} = 10^{-6}.$$

Die Werte in Gl. (2) eingesetzt, ergeben:

$$[\text{HCO}_3'] = \frac{10^{-8,9} \cdot 10^{-6}}{10^{-10,25}} = 10^{-4,65} = 2,2 \cdot 10^{-5}. \quad (3)$$

Im Endpunkt werden also 2% Bicarbonat gebildet und diese bleiben untitriert.

Versuchsweise wurde die Rücktitration zuerst mit Oxalsäure ausgeführt, um einen Angriff des Bariumcarbonats beim kurzzeitigen Säureüberschuß zu vermeiden. In Betracht kommt die Hydrolyse des Bariumoxalats nach:



Mit der zweiten Konstanten der Oxalsäure $k_2 = 5,9 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,23}$ ergibt die Hydrolysenkonstante:

$$\begin{aligned} K_{\text{Hydr.}} &= \frac{[(\text{COOH})_2] \cdot [\text{OH}']}{[\text{Ox}']} = \frac{[\text{OH}']^2}{[\text{Ox}']} = \frac{K_{\text{Wasser}}}{K_{\text{Säure}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,423}} = \\ &= 10^{-9,73} = 1,7 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

und unter der Berücksichtigung der Oxalatkonzentration im Endpunkt von $5 \cdot 10^{-3}$ erhält man:

$$[\text{OH}'] = \sqrt{K_{\text{Hydr.}} \cdot [\text{Ox}']} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 9,2 \cdot 10^{-7} = 10^{-6,04}.$$

So liegt der p_H bei 7,96, d. h. es tritt schon merklich Bicarbonat auf und der Endpunkt wird schleichend. Wir titrieren demzufolge mit 0,01 n-Salzsäure, um die Hydrolysenalkalität zu vermeiden und einen scharfen Endpunkt zu erhalten.

b) Methananalysen. Es wurden nun Versuche mit dem reinen Methan ausgeführt, um das Arbeiten der Apparatur eingehend zu prüfen. Das Eichgas wird mit der Bürette S dem Wasserstoff beigemischt und dann nach dem bereits erläuterten Arbeitsgang bestimmt. In Tabelle 1 ist eine Versuchsreihe zusammengestellt, welche die mit dieser Verbrennungsanlage erreichte Genauigkeit zeigt:

Tabelle 1.

	vorgelegt	gefunden	
Methan, V_0 in ccm ...	5,10	5,00	} mittl. Fehler $\pm 2\%$
	3,80	3,80	
	3,00	2,95	
	2,60	2,55	
	1,65	1,65	
	1,00	1,05	

Die Resultate zeigen, daß dem Wasserstoff beigemisches Methan im zirkulierenden Sauerstoff vollständig verbrennt und die Bestimmung dieser Mengen Kohlendioxyd mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ möglich ist, bezogen auf die Methanzugabe. Die Oxydation kann auch registriert werden, indem nach bestimmtem Laugenverbrauch und Zeitmessung neues Barytwasser zugegeben wird.

In einem weiteren Versuch wurde CO_2 direkt in den geschlossenen Umlauf gegeben und die Absorption verfolgt. Die Kurve weist anfangs ein Maximum auf und klingt langsam ab, d. h. das Gas wird nicht sofort beim ersten Durchperlen zurückgehalten. Damit ist die Anwendung einer Zirkulation begründet.

c) Untersuchungen von technischem Aluminiumcarbid. Fünf verschiedene Sorten wurden auf ihren gebundenen Kohlenstoffgehalt geprüft. Die Versuchsdauer wurde hier auf 60 Minuten erhöht, weil die Auflösung eine längere Frist benötigt.

Tabelle 2.

techn. Al-Carbid		Barytverbrauch ccm	C_{gebunden} mg	
Sorte	mg			
1	50	16,38	0,98	} $\pm 1\%$
1	50	16,16	0,97	
2	50	42,70	2,58	
3	50	36,82	2,22	
4	50	12,57	0,75	
5	50	30,40	1,83	

Auch hier liegt der Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffes unter $\pm 2\%$.

d) Aluminiumanalysen und Blindfehlerbestimmung. Zur Ermittlung des weit geringeren Carbidgehaltes im metallischen Aluminium wurde eine 0,002 n-Barytlauge vorgelegt. In dieser Verdünnung erscheint natürlich der bisher geringe Blindfehler vergrößert, der nun bis 0,3 ccm Meßflüssigkeit ausmacht. Die Aufklärung der Fehlerquelle ergibt folgendes Bild:

Die Zerstörung des in der Lösung vorgelegten Phenolphthaleins während der Absorption findet nicht statt, zumal eventuell gebildetes Wasserstoffperoxyd mit der sehr empfindlichen Titansulfatreaktion kolorimetrisch nicht nachgewiesen werden kann und die intensive Rotfärbung durch Laugenzugabe wieder auftritt. Das Ilosvay-Reagens⁶¹⁾ zeigt nur geringste Spuren von nitrosen Gasen an, die vom Stickstoff herrühren und nur $\frac{1}{50}$ des Fehlers betragen, also nicht stören. Folglich enthalten die Gase aus der Stahlbombe minimale Mengen von Verunreinigungen, die auch durch Vorschalten eines Kupferoxydofens nicht eliminiert werden können. Der elektrolytisch dargestellte Wasserstoff und Sauerstoff erwies sich ungeeigneter als die reinen Bombengase und ergab ebenso große Fehler.

Der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Verbrauch für technisches Aluminium schwankt zwischen 0,3 bis 0,8 ccm und würde ungefähr 0,001 % C entsprechen. Die Resultate sind also ungenau. Die Überlegung nach Gleichungen (2) und (3) bei den neuen Verhältnissen [0,002 n- $\text{Ba}(\text{OH})_2$] liefert uns eine Bicarbonatkonzentration von $[\text{HCO}_3'] = 1,1 \cdot 10^{-4}$, wobei wir bei der Titration über 10% der Kohlensäure nicht erfassen können. Die Rechnung wurde bestätigt, indem 10 mg Carbid der Sorte 1 bei sorgfältigster Analyse nur 81% des C-Wertes lieferten.

Die Titration der Kohlensäure mit 0,01 n-Bariumhydroxyd unter Verwendung eines Endpunktes $\text{pH} = 8,9$ (Phenolphthalein) ist zulässig, da der Bicarbonatfehler in der Größenordnung des Meßfehlers liegt. Bei größeren Verdünnungen wird die Methode jedoch unzulänglich.

IV. Bestimmung des Carbidkohlenstoffes im zirkulierenden Gasstrom durch Leitfähigkeitsmessung.

1. Grundlagen des Verfahrens.

Die Konduktometrie, bei welcher auf Grund der Leitfähigkeitsmessung der Gehalt an Elektrolyten bestimmt wird, ist für unseren Fall besonders geeignet, weil der Gehalt in Gegenwart von überschüssigem Alkali ermittelt werden soll, um Fehlbeträge der Hydrolyse zu vermeiden. Die erforderlichen Alkalitäten wären nun aber zu hoch, um mit Indikatoren genügend genau bestimmt werden zu können. Auf die vorgehend erläuterte Weise wird das gebildete Kohlendioxyd im Umlauf von 0,01 bis 0,001 n- CO_2 -freier Natronlauge aufgenommen. Mit der Wheatstoneschen Brückenschaltung wird der elektrische Widerstand des Elektrolyten bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,01^\circ$ auf $0,2\%$ genau gemessen. Die Bestimmung der Elektrolytkonzentration und daraus der Kohlenstoffgehalt erfolgt mittels den experimentell gefundenen Eichkurven und

⁶¹⁾ W. D. TREADWELL: Tab. z. quant. Analysen, Wien (1938), S. 248.

auf Grund der teilweisen direkten Proportionalität von Konzentration und Widerstand. Ein ähnliches Eichverfahren mit bekannten Natronlauge-Soda-Gemischen ist schon früher von W. D. TREADWELL und TH. ZÜRRER⁶²⁾ angewandt worden, jedoch mit anderer Auswertung und weniger empfindlichen Instrumenten. Unsere Verbrennungs- und Meßvorrichtung erlaubt eine laufende Registrierung und ist deshalb allgemein verwendbar. Eine Zusammenstellung der bisherigen Methoden zur konduktometrischen CO₂-Bestimmung ist von K. SANDERA, G. JANDER und O. PFUND⁶³⁾ gegeben worden.

2. Die Eichkurven.

a) Zur Theorie der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines verdünnten starken Elektrolyten können wir nach der klassischen Theorie durch das Produkt aus Wanderungsgeschwindigkeiten und Konzentration der vorhandenen Ionen ausdrücken:

$$\kappa_t = (\dot{l}_K + l_A)_t \cdot c \cdot 10^{-3} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}].$$

Darin bedeuten:

κ_t = spezifische Leitfähigkeit bei der Temperatur t ;

\dot{l}_K = Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bei der Konzentration c [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$] bei $t^\circ \text{C}$;

l_A = Wanderungsgeschwindigkeit des Anions;

$(\dot{l}_K + l_A)_t = \Lambda_t$ = Äquivalentleitfähigkeit bei $t^\circ \text{C}$;

c = Konzentration (Äquivalent im Liter).

Die Werte für die Ionenbeweglichkeit bzw. Wanderungsgeschwindigkeit lassen sich aus der Literatur entnehmen (z. B. aus den klassischen Tabellen von KOHLRAUSCH). Die Theorie von DEBYE und HÜCKEL⁶⁴⁾ gestattet die angenäherte Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit.

Messen wir in einer Zelle von bekannter Widerstandskapazität $\frac{1}{q}$ den Widerstand W eines Elektrolyten bei einer bestimmten Temperatur t , so finden wir die Leitfähigkeit durch den Ausdruck:

$$\kappa_t = \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{W} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}].$$

Wir nehmen an, daß NaOH und Na₂CO₃ als starke Elektrolyten bei den verwendeten Konzentrationen vollständig dissoziiert sind. Die Hydrolyse der Carbonationen ist schon so beträchtlich, daß sie

⁶²⁾ Helv. 17, 872 (1934).

⁶³⁾ W. BÖTTGER: Physikal. Methoden der analyt. Chemie, Leipzig, 3. Teil S. 407 (1939), 2. Teil S. 41 (1936).

⁶⁴⁾ Physik. Z. 23, 305 (1923).

sich in der Leitfähigkeit bemerkbar machen wird. Weil die Leitfähigkeit stark von der Temperatur abhängig ist, muß sie während den Versuchen konstant gehalten werden.

b) Die elektrolytische Leitfähigkeit der Natronlauge-Soda-Gemische. Um die bei der Absorption des Kohlendioxyds auftretende Abnahme der Leitfähigkeit als Maß für das gebundene Gas verwenden zu können, wird die Eichung mit bekannten Gemischen durchgeführt.

Wir benützen NaOH- und Na₂CO₃-Lösungen von genau demselben Titer. Gemessen wird in einem konstanten Volumen von 100 ccm, so daß die totale Alkalität stets dieselbe ist. Die Reihen enthalten Sodazusätze von 0 bis 100%, wobei dem Gebiete zwischen 0 und 30% besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Die Meßlösung: 4fach über KMnO₄ destilliertes Wasser wurde während zwei Stunden bei 40° von einem Stickstoffstrom durchspült (durch Auskochen der Kohlensäure würden Alkalien aus dem Glas gelöst) und lieferte so ein Leitfähigkeitswasser von der spezifischen Leitfähigkeit: $\kappa = 0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Darin wurde das metallische Natrium und die reine Soda unter CO₂-Abschluß aufgelöst und auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Die Faktorbestimmung wurde durch Titration mit Salzsäure auf Methylorange und zur Kontrolle auch konduktometrisch durchgeführt. Die Normallösungen sind in Stammflaschen durch Natronkalkrohre gegen die Luftkohlensäure geschützt und werden mit automatischen Mikrobüretten abgemessen.

Die Messung erfolgte anfänglich mit dem Philoskop, dem bekannten Leitfähigkeitsmesser von PHILIPS, unter Verwendung einer Meßzelle mit platinieren Platinelektroden von ungefähr je 1 qcm Oberfläche und 1 cm Abstand. Ihre Widerstandskapazität wurde mit 0,05 n-Kaliumchloridlösung geeicht. Durch Einstellen des magischen Auges an der Universalmeßbrücke wurde der Widerstand gemessen. Später wurden die Versuche mit einer empfindlicheren Brückenschaltung unter Verwendung des Kathodenstrahloszillographen als Nullinstrument und einem Niederfrequenzoszillator (Schwingungskreis) von zirka 1000 Hertz durchgeführt. Um die nötige Temperaturkonstanz zu erreichen, wurde das Meßgefäß in ein großes, abgeschirmtes Becherglas gestellt, das je nach Bedarf mit Eis- oder Leitungswasser gefüllt wurde. Durch Regulieren der Zuflußgeschwindigkeit in den mit Rührer versehenen Thermostaten konnte die Temperatur auf $\pm 0,3^\circ$ konstant gehalten werden. Unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von 2% pro Grad wurden alle Messungen auf eine Innentemperatur von 14,50° C umgerechnet, welche am einfachsten eingehalten werden konnte und deshalb als Versuchstemperatur gewählt wurde.

In die Meßflüssigkeit wurde ein langsamer Stickstoffstrom geleitet, der sie durchmischte, vor CO_2 schützte und die Temperatur ausglich, die mit dem Beckmann-Thermometer gemessen wurde. Wie Versuche zeigten, fand der zeitliche Ausgleich innerhalb von 6 Minuten statt.

Es wurden Meßreihen im Temperaturbereich von 0 bis 25° und Konzentrationen von 0,01 bis 0,001 n aufgenommen. In Fig. 2 ist eine erhaltene Kurve graphisch dargestellt und der geradlinige Teil vergrößert aufgetragen. Jeder Punkt wurde dreimal bestimmt.

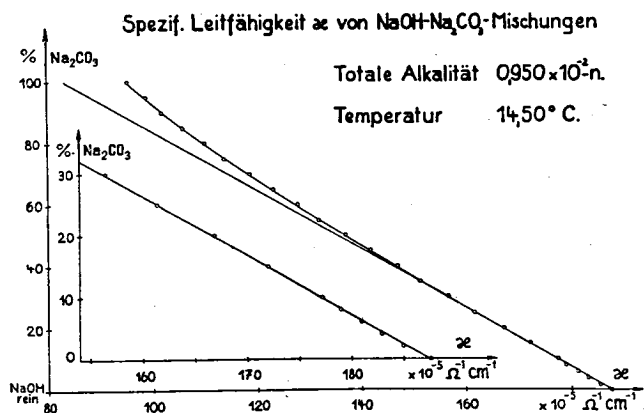
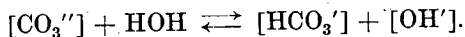


Fig. 2.

Die Messungen sind hier als Funktion des Sodagehaltes der Lauge dargestellt. Etwa bis zu 35%, und nicht wie W. D. TREADWELL und TH. ZÜRNER⁶²⁾ feststellten, auch noch oberhalb 70%, verläuft die Leitfähigkeitskurve nahezu geradlinig. Von der verlängerten Tangente neigt sich dann die Kurve infolge Hydrolyse des Gemisches zur Seite der besseren Leitfähigkeit. Für eine eben wahrnehmbare Abweichung von der Geraden im Bereich von 2 bis 7% Sodagehalt fehlt eine Erklärung.

e) Die Hydrolysenberechnung. Bei der Betrachtung des Hydrolysegleichgewichtes des Carbonats wird die Krümmung der Kurve im oberen Teil sofort erklärlich, weil die CO_3^{--} -Ionen zum Teil durch die besser leitenden OH' -Ionen und HCO_3' -Ionen ersetzt werden.



Daraus folgt in bekannter Weise:

$$K_{\text{Hydr.}} = \frac{[\text{HCO}_3'] \cdot [\text{OH}']}{[\text{CO}_3'']} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}}$$

und

$$[\text{OH}'] = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']}$$

Setzen wir für die Molarität von $\text{Na}_2\text{CO}_3 = a$, $\text{NaOH} = b$, so folgt*):

$$[\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] = a \text{ und } b = [\text{OH}']_{\text{gesamt}} - [\text{OH}']_{\text{Hydrolyse}} =$$

$$= [\text{OH}'] - [\text{HCO}_3'],$$

ferner:

$$[\text{Na}^+] = 2a + b = 2[\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] + [\text{OH}'].$$

Zusammengefaßt:

$$2[\text{CO}_3''] + [\text{HCO}_3'] + \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 2a + b;$$

$$2a - 2[\text{HCO}_3'] + [\text{HCO}_3'] + \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot \frac{a}{[\text{HCO}_3']} - \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} = 2a + b;$$

$$-[\text{HCO}_3'] + \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot \frac{a}{[\text{HCO}_3']} - \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} - b = 0;$$

$$[\text{HCO}_3']^2 + \left(\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} + b \right) \cdot [\text{HCO}_3'] - \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot a = 0.$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung führt uns zur Bicarbonatkonzentration:

$$[\text{HCO}_3'] = -\frac{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} + b}{2} + \sqrt{\left(\frac{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} + b}{2} \right)^2 + \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}_2}} \cdot a}.$$

Als Beispiel sei bei 25° C die $0,950 \cdot 10^{-2}$ n- Na_2CO_3 -Lösung erwähnt, wobei hier alle vorgelegte Lauge durch CO_2 aufgebraucht wäre. Zur Berechnung werden die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure $K_{\text{S}_2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$ und $K_{\text{W}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$ zugrundegelegt.⁶⁵⁾

$$a = 4,75 \cdot 10^{-3},$$

$$b = 0,$$

$$\% \text{ Hydrolyse} = \frac{[\text{HCO}_3'] \cdot 100}{a} = 17,6\%.$$

$$[\text{HCO}_3'] = 8,37 \cdot 10^{-4}.$$

Durch die Hydrolyse zerfällt mehr als $\frac{1}{6}$ des Carbonats, dessen Wert bei weiterer Verdünnung noch mehr anwächst. Setzen wir nun die Ionenbeweglichkeit prozentual nach dem Hydrolysegrad ein, so stimmt die errechnete Leitfähigkeit nur grob mit dem experimentellen Ergebnis überein.

*) Bemerkung: Die Hydrolyse der Bicarbonationen ist gegenüber den Carbonationen noch ganz zu vernachlässigen.

⁶⁵⁾ DOLE: The Glass Electrode, New York (1941), S. 314.

3. Die Berechnung des Kohlenstoffgehaltes.

Der Rückgang der Leitfähigkeit von Natronlaugen im Konzentrationsbereich 10^{-2} n bis 10^{-3} n in Abhängigkeit von der Kohlenstoffmenge wurde durch eine Schar von Eichkurven festgelegt. Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, wurde nur der geradlinige Teil der Leitfähigkeitskurven (Fig. 2) benützt, bei welchem bis zu 30% der NaOH in Carbonat umgewandelt sind. Die Steigung dieses Kurvenstückes bzw. dieser Tangente ist abhängig von Konzentration und Temperatur der Lösung. In Fig. 3 sind die bei $14,50^\circ\text{C}$ experimentell bestimmten Geraden für Konzentrationen von 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ n aufgetragen.

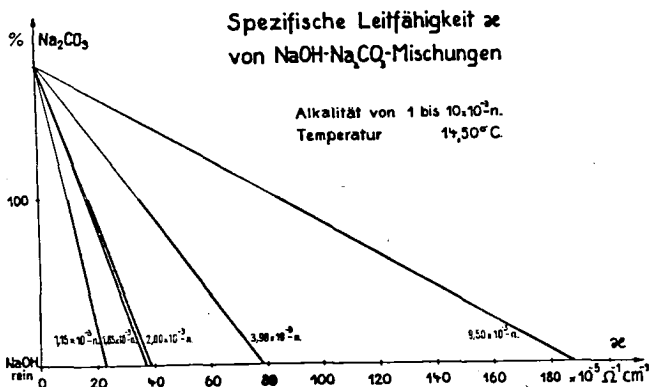


Fig. 3.

Man findet, daß sich alle diese Geraden in einem Punkt auf der Ordinate $\kappa = 0$ schneiden. Damit ist das Verhältnis $\frac{\%_{\text{reine Na}_2\text{CO}_3}}{\%_{\text{reine NaOH}}}$ für alle gemessenen Konzentrationen konstant und beträgt im Mittel $0,444 \pm 0,002$. Man ist dadurch in der Lage, für alle dazwischenliegenden Konzentrationen zu interpolieren.

Berechnet man die Leitfähigkeitskurven nach dem Ansatz $\kappa = (l_K + l_A) \cdot c \cdot 10^{-3}$ unter der Annahme, daß schon die $(l_K + l_A)$ -Werte für reine Natronlauge und reine Soda nahezu konstant sind, auf alle Fälle aber ihr Quotient $\frac{\%_{\text{reine Na}_2\text{CO}_3}}{\%_{\text{reine NaOH}}}$, so ergibt sich ein gemeinsamer Schnittpunkt für die Geraden bei verschiedenen Konzentrationen, wie auch experimentell gefunden wurde. Dieser Punkt liegt auf der Ordinate $\kappa = 0$ bei dem extrapolierten Wert von

$$\frac{(l_K + l_A)_{\text{NaOH}}}{(l_K + l_A)_{\text{NaOH}} - (l_K + l_A)_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} 100\% \text{ Na}_2\text{CO}_3.$$

Analysenbeispiel: 10 ccm einer $3,00 \cdot 10^{-3}$ n-NaOH-Lösung werden vorgelegt. Der Anfangswert $\kappa_{\text{reine NaOH}} = 59,50 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ wird mit dem Faktor 0,444 multipliziert und wir erhalten $\kappa_{100\% \text{ Na}_2\text{CO}_3} = 26,40 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nach der CO_2 -Absorption finden wir κ_{Ende} zu $54,00 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aus der Eichgeraden (Fig. 4) lesen wir ab, daß 16,5% von 10 ccm $3 \cdot 10^{-3}$ n-NaOH verbraucht sind, umgerechnet:

1 ccm $3 \cdot 10^{-3}$ n-NaOH, 18 γ C;

1,65 ccm $3 \cdot 10^{-3}$ n-NaOH, 29,7 γ C.

Einfacher wird die Kohlenstoffmenge durch Auftragen direkt auf der Ordinate abgelesen.

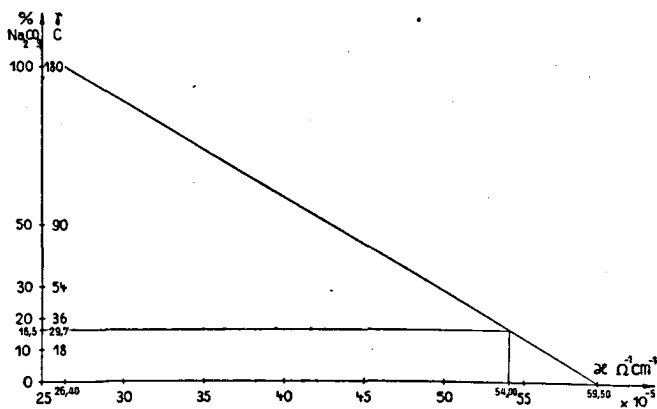


Fig. 4.

4. Apparatur, Reagenzien und Arbeitsweise.

In der ausführlich beschriebenen Zirkulationsapparatur wird lediglich der Absorber durch das selbstkonstruierte Leitfähigkeitsgefäß ersetzt. Es ist in Fig. 5 erläutert.

Das Gas durchperlt wiederum eine Flüssigkeitssäule von 3 bis 25 ccm Inhalt. Die Platinelektroden E sind im unteren Gefäßteil eingeschmolzen, weisen eine aktive Oberfläche von zirka $0,5 \text{ cm}^2$ auf und sind 10 mm voneinander entfernt. Quecksilber stellt den Kontakt zwischen Elektroden und Zuleitungsdraht her. Die drei automatischen, gegen CO_2 abgeschlossenen Mikrobüretten für Leitfähigkeitswasser, Natronlauge und Salzsäure führen durch den Gummistopfen, der zur absoluten Dichtung mit Glaskitt aus Wachs-Kolophonium bestrichen ist, in die Meßzelle. Dieser Verschuß hat sich bewährt und gibt zu keiner Störung Anlaß. Der einfache Thermostat

umgibt außer dem Absorber noch das Gasleitungsrohr, so daß die bewegte Flüssigkeit innerhalb von 4 Minuten die am Beckmann-Thermometer angezeigte Temperatur annimmt. Der kapillare Abfluß wird von der Strömung erfaßt und verursacht keinen Fehler. Mittels des Hahnes *a* kann der Kreislauf kurzgeschlossen und dann die Leitfähigkeit der ruhenden Lauge während der Verbrennung gemessen werden. Eine Ablesung benötigt 5 bis 10 Sekunden.

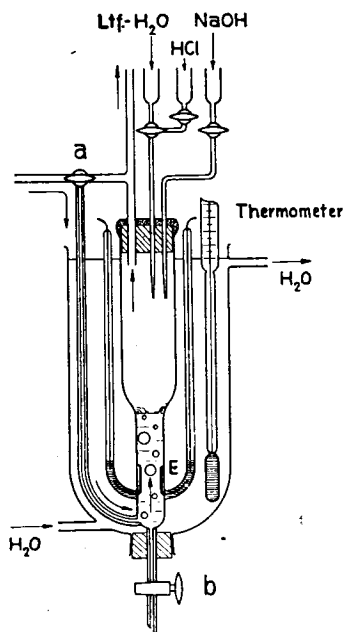


Fig. 5.

Die anfängliche Brückenschaltung des Philoskops wurde durch Widerstandsdekaden (1 bis 100.000 Ω , Tena Bern) mit dem trägheitslosen Philips Elektronenstrahloszillographen G. M. 3152 als Nullinstrument ersetzt.

Die Arbeitsweise mit der neuen Anordnung bleibt dieselbe. Der Faktor der frischbereiteten Lauge wird zuerst durch konduktometrische Titration mit genauer Salzsäure in der Zelle ermittelt. Nach der Gefäßspülung mit Leitfähigkeitswasser wird eine bestimmte Menge Lauge vorgelegt, κ_{Anfang} abgelesen und der Umlauf eingeschaltet. Zur Registrierung des Verbrennungsvorganges wird die spezifische Leitfähigkeit schon während dem Versuch und natürlich auch am Ende desselben festgestellt.

Die Reagenzien: Wie bei den Eichversuchen benützten wir Leitfähigkeitswasser von 0,5 bis $0,8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die Meßlauge und die Salzsäure wurden wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben hergestellt. Ebenso wurde die Widerstandskapazität der Zelle mit Kaliumchloridlösung bestimmt.

5. Ergebnisse.

a) Meßgenauigkeit. Durch Einstellen der Bildhöhe am Oszillographen auf 10 und der Zeitablenkung „Frequenz grob“ auf 7–95 kHz ist der Widerstand auf 0,2‰ genau ablesbar. Dies macht in unserem Beispiel 0,1 γ C.

Die maximale Temperaturschwankung von $0,02^\circ$ entspricht ebenfalls einer Streuung von $0,4‰ = 0,01 \gamma$ C.

Als drittes addiert sich die Bürettenablesung und der Tropfenfehler von 2‰; sie verursachen ein Mehr von 0,30 γ C.

Der Normalitätenfehler der Natronlauge bei der konduktometrischen Titration (Bsp. $3,00 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ n-NaOH) ruft noch eine Schwankung von rund 0,12 γ C hervor.

Somit kann eine Messung auf $\pm 0,5 \gamma$ C genau ermittelt werden, also 500 mg Einwaage auf $\pm 0,0001\%$. Diese Fehlergrenze bleibt bei einer Gesamtmenge von 0 bis 100 γ Kohlenstoff bestehen.

b) Blindfehler. Eine Reihe von Blindversuchen mit reinem Bombenwasserstoff ergab beim Verbrennen von 1000 ccm desselben (in 30 Minuten bei 750° C) sehr regelmäßig einen geringen Gehalt von $11 \pm 0,5 \gamma$ C, der wohl auf Spuren von vorhandenen Öldämpfen zurückzuführen ist. Bei den Kohlenstoffbestimmungen wurde jeweils eine dem verbrauchten Bombenwasserstoff entsprechende Korrektur angebracht.

c) Die Leistungsfähigkeit der Apparatur prüften wir mit Eichmischungen aus Aluminiumcarbid von bekanntem, gebundenem C-Gehalt und gepulvertem, ausgeglühtem Quarzsand; darin bestimmten wir den Kohlenstoff. Die abgewogene Mischung wurde durch Lauge zersetzt und mit dem regelmäßigen Wasserstoffstrom das Gas verbrannt. Die vorgelegten Mengen C (5 bis 50 γ) konnten auf $\pm 0,5 \gamma$ genau bestimmt werden.

d) Vergleich von kolorimetrischer und konduktometrischer Messung. In einer zweiten Apparatur zur kolorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl⁶⁶⁾ wurde 1 g der 1%igen Aluminiumcarbid-Quarzsand-Mischung im Sauerstoffstrom verbrannt und der Gesamt-C gefunden. Eine gleiche Probe wurde zur Ermittlung des gebundenen C in der oben beschriebenen Apparatur mit Lauge zersetzt. Der freie Kohlenstoff wurde nach der Auflösung in reduzierender Atmosphäre abfiltriert und wie Stahl analysiert. Die

⁶⁶⁾ Siehe auch ³⁴⁾, gemeinsam mit R. KNOEPFEL ausgeführt.

Zusammenstellung der Resultate zeigt die erreichte hohe Genauigkeit der beiden unabhängigen Methoden.

Tabelle 3.

Kohlenstoffart	Menge	Bestimmungsmethode
C_{total}	87	Verbrennung im O_2 -Kreislauf, Kolorimetrie
C_{frei}	35	Zersetzung, Rückstand verbrannt im O_2 -Kreislauf, Kolorimetrie
C_{gebunden}	53	Zersetzung, Methan verbrannt, Konduktometrie
$C_{\text{frei}} + C_{\text{gebunden}}$	88	algebraische Summe Differenz: $1 = 1,1\%$

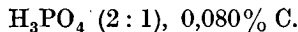
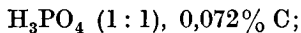
e) Aluminiumanalysen. Technisches Aluminium und verschiedene Normalmetallproben von Al-Legierungen (P. F. Dujardin u. Co., Düsseldorf) wurden auf den gebundenen Kohlenstoffgehalt untersucht. Einwaagen von 1 g ergaben folgende Werte:

Tabelle 4.

Al-Sorte	γC gefunden	% C gebunden
Technisches Al	0,9	< 0,0001
Nr. 11 Normalmetall	2,0	0,0002
Nr. 13 Normalmetall	1,6	0,0002
Nr. 14 Normalmetall	0,8	< 0,0001

Im technischen Aluminium fanden wir kolorimetrisch 0,027% freien Kohlenstoff. Der von J. A. KLJATSCHKO¹⁵⁾ ermittelte gebundene C-Wert 0,196% erscheint unwahrscheinlich hoch und rührt vermutlich von den sauren, nicht zurückgehaltenen Zersetzungsgasen her.

f) Kohlenstoffbestimmung in Stahl. Die Apparatur konnte auch zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes in Stahl herangezogen werden. Die Werkanalyse eines BBC-Stahls ergab den C-Gehalt zu 0,114%. Wir zersetzten die Probe mit Phosphorsäure, verbrannten die gesättigten flüchtigen Kohlenwasserstoffe im Sauerstoffkreislauf und fanden:



Bekanntlich hängt die Menge der entwickelten gesättigten KW^e von der Konzentration der Säure und der Zersetzungstemperatur ab.

Zur Auflösung darf neben Lauge und Phosphorsäure auch Salzsäure verwendet werden. Versuche zeigten, daß jede Spur derselben

in der Waschlauge und am Chromotrioxyd zurückgehalten wurde und nicht in den Umlauf gelangte, wo sie gestört hätte. Damit wird die Anwendbarkeit dieser Versuchsanordnung auf andere Probleme erweitert.

V. Bestimmung des freien Kohlenstoffes im zirkulierenden Gasstrom durch Leitfähigkeitsmessung.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß der freie Kohlenstoff bei der Verbrennung in der Zirkulationsapparatur mit photoelektrischer Endpunktsbestimmung der Titration [R. KNOEPFEL⁶⁶]] auf $\pm 4\gamma$ genau ermittelt werden konnte, soll nun im folgenden über die konduktometrische Methode berichtet werden, welche im deutlich alkalischen Gebiet eine mindestens ebenso genaue Endpunktsbestimmung erlaubt.

I. Apparatur.

Es wurde die sehr einfache, für mehrere Zwecke dienende Versuchsanordnung nach Fig. 6 gewählt.

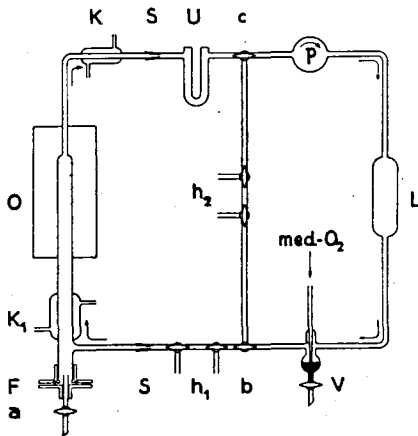


Fig. 6.

Auf das durchsichtige, 1,7 mm lichte Quarzverbrennungsrohr ist der Ardorheizdraht gewickelt. Der zur schnellen Abkühlung aufklappbare Tonmantel isoliert den Ofen O nach außen. Er wird mit 110 Volt Wechselfspannung gespeist und ist bis 1200°C geeicht, die er 12 Minuten nach dem Einschalten erreichen kann. Die angeschmolzenen Wasserkühlmäntel K halten die Quarz-Glas-Schliffe auf Zimmertemperatur. Diese sind mit dem Spezialvakuumfett eingestrichen und zudem von außen durch Wachs-Kolophoniumkitt ge-

dichtet. Durch den abgeschraubten Flanschenverschluß F wird die Probe in den Ofen eingeführt. Die anliegende Hülse sowie der Hahn a sind mit Picein luftdicht angekittet. Der eingelassene Gummiring wird von beiden Platten mit vier Schrauben gepreßt. Durch Öffnen von a wird der Ofen mit Sauerstoff gereinigt und der Überdruck beim Anheizen infolge der Gasausdehnung ausgeglichen.

Das mit Chromsäureanhydrid beschickte Rohr U hält wiederum die sauren Verbrennungsgase außer Kohlensäure und das von den Proben noch ausgetriebene Wasser zurück. Die Quecksilberpumpe P besorgt den Umlauf. Das Ventil V läßt den gereinigten Medizinal-sauerstoff im gewünschten Überdruck einströmen.

L stellt das Leitfähigkeitsgefäß mit Büretten von Fig. 5 dar, den Thermostaten und die Wheatstonesche Brückenschaltung mit dem Kathodenstrahloszillographen als Nullinstrument.

Durch passende Stellung der Hähne b und c ist der kleine oder große Kreis geschlossen. Die Apparatur ist auch für die Gasanalyse gebaut. Mit Hilfe des Systems von zwei Dreiweghähnen h_1 und h_2 kann ein Gasrezipient in beide Umläufe eingeschaltet werden.

Ausführung eines Versuches: Erst wird der große Kreis mit Sauerstoff gespült. Die Muffe wird abgenommen und die vorbereitete Probe im Porzellanschiffchen, das zur Verhinderung des Anschmelzens mit zwei Platindrähtchen umwickelt ist, mit einem Stahlstab in die Verbrennungszone eingeschoben. Der Ofen wird weiter gespült unter Öffnen von a. Dann werden die letzten CO_2 -Spuren mit 10 ccm Lauge während 5 Minuten durch Pumpen herausgeholt, die Zelle einmal mit Lauge nachgewaschen und die 10 ccm Meßflüssigkeit vorgelegt. Nun wird der betriebsbereite Ofen auf 1100°C angeheizt und die Analyse durchgeführt.

Die laufende Messung gibt uns folgendes Bild: Nach 6 Minuten beginnt der Kohlenstoff sich zu oxydieren, die Verbrennung steigt bis 15 Minuten weiter an und ist nach 20 bis 22 Minuten beendet, sowohl bei Aluminium wie bei Stahl. Anschließend wird der Ofen aufgeklappt, das Schiffchen bei K_1 gekühlt und nach einer Viertelstunde die neue Einwaage in das lauwarmer Rohr eingeführt.

2. Die Eichung.

Es wurde wiederum bei $14,50^\circ \text{C}$ gearbeitet, so daß nach der konduktometrischen Titration der Natronlauge die Eichgerade ohne weiteres mit Verwendung des Faktors 0,444 eingezeichnet werden konnte.

Weiter wurde ein Eichverfahren angewandt, wie es auch N. A. SPECTOR und B. F. DODGE⁶⁷⁾ empfehlen. Das durch Verdünnen hergestellte bekannte CO_2 - N_2 -Gasgemisch wurde im 100-ccm-Rezipien-

⁶⁷⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19, 55 (1947).

ten in den kleinen Kreislauf eingeschaltet. Bei abgestuften Ansätzen und nach dem Umrechnen auf Normalbedingungen fanden wir die Gerade, die sich genau mit der Leitfähigkeitstangente deckt.

Die Verbrennung des BBC-Stahls (Werkanalyse 0,114% C) lieferte bei abgestuften Mengen ebenfalls die Eichgerade, allerdings mit etwas größeren Schwankungen, die vom Abwägfehler herrühren. Größere Übereinstimmung zeigten $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-SiO}_2$ -Mischungen.

Die Apparatur war während 12 Stunden gegen einen Sauerstoffüberdruck von 50 mm Quecksilber dicht.

Die Empfindlichkeit betrug wieder $\pm 0,5 \gamma \text{ C}$, entsprechend $\pm 0,00094 \text{ ccm CO}_2$ bei 0° und 760 mm Hg. Den abzüglichen Blindfehler beim Zirkulieren im reinen Sauerstoff während 30 Minuten ermittelten wir im kleinen Kreislauf mit Rezipient zu $2 \gamma \text{ C}$ und im großen Umlauf bei 1100° mit Rezipient zu $5 \gamma \text{ C}$.

3. Resultate.

Erhebliche Schwierigkeiten bot die Vorbereitung und Präparation des Asbestfilters, weil sein Blindfehler nach dem Waschen mit Lauge größere Schwankungen aufwies. Es wurde ein Quarzröhrchen benutzt, in das 50 mg reinste Asbestfasern (in konz. HCl gekocht, gewaschen und 30 Minuten bei 1100° geglüht) eingefüllt waren. Die Vermutung lag nahe, daß das Filter während des Aufbewahrens CO_2 aus der Luft aufnahm. Es zeigte sich, daß das Quarzröhrchen sowie der Asbest am Fehler ungefähr gleich beteiligt sind. Jedes Filter darf erst unmittelbar vor dem Versuch vorbereitet werden, damit es nur kurze Zeit mit der Außenluft in Berührung ist.

Das Filter wurde daher in folgender Weise vorbereitet: 50 mg Asbest wurden im Quarzröhrchen angepreßt und 20 Minuten bei 1100° geglüht. Hierauf wurde der C-haltige Rückstand (in 15 ccm 4 n-NaOH) darin filtriert, zehnmal mit dreifach destilliertem Wasser (je 2 ccm) nachgespült und dann im Stickstoffstrom während 10 Minuten bei 100° getrocknet, worauf das Filter sofort in den Ofen eingeführt wurde.

Aus fünf Blindversuchen fand ich einen gleichbleibenden Filterfehler von $26,8 \pm 0,6 \gamma \text{ C}$, bedingt durch seinen Carbonatgehalt, der bei den folgenden Kohlenstoffbestimmungen im Al als Blindwert berücksichtigt wurde.

Tabelle 5.

Probe	Einwaage	C_{frei}	in %
Technisches Al	100 mg	27 γ	0,027
Nr. 11 Normalmetall	100 mg	66 γ	0,066
Nr. 12 Normalmetall	100 mg	52 γ	0,052

4. Anwendung der Methode in der Gasanalyse.

Es war zu erwarten, daß sich die Versuchsanordnung auch sehr gut zur genauen Kohlensäurebestimmung der Luft eignen wird. Es wurden daher einige Luftproben untersucht und durch Parallelproben die Genauigkeit der Methode geprüft. Dabei konnte auch die Frage, ob frisch fallender Schnee der Luft CO_2 entzieht, verfolgt werden.

Als Gasrezipient diente eine mit Karlsruher Hähnen ausgestattete Pipette von 57,30 ccm. Zur Füllung wurde sie mit der acht- bis zehnfachen Menge ihres Volumens an Analysengas ausgespült oder dasselbe durch das ausfließende Quecksilber nachgesogen. Nun wurde die Doppelhahnpipette bei h_2 in den CO_2 -freien, kleinen Kreislauf eingeschaltet und die Ansatzrohre noch kurze Zeit mit Sauerstoff gereinigt. Beim Zirkulieren perlte das Gas durch die Leitfähigkeitszelle, wo das Kohlendioxyd von der vorgelegten Natronlauge in 15 Minuten vollständig absorbiert und hierauf gemessen wurde.

Aus dem Rückgang der Leitfähigkeit konnte die aufgenommene Menge CO_2 direkt abgelesen werden. Nach Umrechnen auf die herrschende Temperatur und den herrschenden Druck ergaben sich folgende Gehalte der Luft in Vol.-%:

Tabelle 6.

Bedingungen	Vol.-% CO_2
Außenluft im Sommer (ETH. Zürich)	0,0390 0,0395
Außenluft bei Schneefall (ETH. Zürich)	0,0288 0,0291
Laboratoriumsluft (ETH. Zürich)	0,0848 0,0851

Bei diesen Versuchsbedingungen entsprach einer Zunahme des anfänglichen Widerstandes $R_a = 1641,4 \Omega$ um 1% (16,41 Ω) 0,0458 ccm CO_2 , wobei wir den Widerstand auf 0,2‰ ($\pm 0,4 \Omega$) genau ablesen konnten. Die Genauigkeit der Kohlensäure unter weiterer Berücksichtigung des Laugen- und Bürettenfehlers ist somit $\pm 0,001$ Vol.-%. Gegenüber den üblichen Verfahren ist die kleine Probenahme von Vorteil.

Ölbestimmung in Argon. Die Verbrennung im zirkulierenden Gasstrom schien auch sehr geeignet, um in Bombengasen Spuren von Öldämpfen zu bestimmen. Es wurde mit einem technischen Argon mit 12% Stickstoff ein solcher Versuch ausgeführt.

Die Pipette mit 100,0 ccm schließen wir in den Verbrennungskreis bei h_1 ein, reinigen das System und legen die Meßflüssigkeit vor. Jetzt strömt das mit Sauerstoff vermischte Argon durch den auf

1100° erhitzten Ofen, wobei die Ölsuren zu CO₂ verbrennen und diese in der Zelle den Widerstand der NaOH erhöhen.

Tabelle 7.

Versuchsart	Widerstands- änderung in Ω		γ C
Blind	39	37	5,0
	35		
	37		
Argon	40	38	5,3
	39		
	37		

Das Argon enthält somit keine merklichen Spuren von Öldämpfen, da ein Gehalt von 10⁻³ Vol.-% noch auf zirka 10% bestimmt werden kann. Der Partialdruck des Öldampfes lag also unter 10⁻³ mm Hg.

VI. Untersuchungen von Al-Fe-Si-C-Legierungen.

1. Die Legierungen.

Über den Gehalt des Aluminiums an Kohlenstoff sind in der Literatur so stark divergierende Angaben gemacht worden, daß sich die Frage ergab, ob die hohen C-Gehalte hierbei durch Legierungsmetalle bedingt sein könnten. Wir haben versucht, Legierungen von Aluminium mit Eisen, Silicium, deren Carbiden und Ferrosilicium unter Sättigung der Schmelze mit Kohlenstoff herzustellen, um möglichst hohe C-Gehalte zu erzielen. Die Analyse dieser Proben wurde in den oben beschriebenen Apparaturen durchgeführt. Zur Herstellung der Legierungen wurde „Raffinal“ mit gewissen Metallen bei reichlichem Kontakt mit Kohlenstoff eingeschmolzen.

a) Ausgangsmaterial und Apparatives. Die Basis der Legierungen bildete ein sehr reines Aluminium, sog. Raffinal der AIAG. Die 100 g schweren Barren wurden in Stücke von zirka 0,3 bis 0,5 g zerschnitten und davon jeweils 25 g zur Herstellung einer Probe verwendet.

Das Eisen wurde in Form von feinem Draht, Blumendraht genannt, zugegeben. In Pulverform (Ferrum reductum) wurde nur ein geringer Teil des Metalles legiert. Die Tatsache, daß es sich beim Draht nicht um völlig reines Eisen handelte, durfte vernachlässigt werden, da höchstens 1,5% zulegiert wurden. Das Silicium wurde als Pulver beigemischt, ebenso das Ferrosilicium (37% Si, 63% Fe). Das Eisencarbid wurde in einem Kohlegrießofen bei 1600° C aus elektrolytisch gefälltem Eisen und Tierkohle selbst hergestellt. Zur raschen Abkühlung wurde die Schmelze aus dem Graphittiegel in

eine Blechform gegossen und der metallisch glänzende Zementit (Fe_3C) vom Eisenkern abgetrennt. Mit verd. HCl wurde das noch anhaftende Eisen gelöst. Das Siliciumcarbid wurde vorerst im Stahlmörser pulverisiert und das Eisen mit dem Magneten daraus entfernt.

Zur völligen Sättigung der Schmelze mit Kohlenstoff wurden jeweils 5 g Graphitpulver beigemischt. Als Decksalz und Flußmittel dienten 10 g Mischung von wasserfreiem Natriumbromid-Kaliumchlorid (1 : 1).

Das Ausgangsmaterial gaben wir in einem Graphittiegel von 3 cm Innendurchmesser und 5 cm Höhe vor und dieser wurde im elektrischen Tiegelofen mit Deckel erhitzt.

b) Legierung und Guß. Das abgewogene Raffinal mit den entsprechenden Zusätzen (vgl. Tab. 8) wurde in den Graphittiegel eingefüllt, mit dem Decksalzmischung überschichtet und in den auf -850°C erhitzten Ofen gestellt. Jede Schmelze blieb während 80 Minuten auf dieser Temperatur und wurde von 5 zu 5 Minuten mit einem Graphitstab gründlich gerührt. Darauf wurde der Tiegel herausgenommen und sofort in die Form gegossen.

Als Gußform diente ein abgeschlossener Eisenwinkel von rechteckigem Profil. Dieser war auf einem Schamottestein gelagert und innen mit Kreide angestrichen, um ein Ankleben des gegossenen Blocks zu verhindern.

Beim Guß blieb in den meisten Fällen die gesamte, aus dem Decksalz und Graphit gebildete Schlacke an den Wänden des Tiegels kleben, nur das Metall lief in die Form, wo es fast augenblicklich erstarrte. Die erhaltenen dreikantigen Gußstücke zeigten auf dem Querschnitt bei der Ätzung mit Königswasser eine gleichmäßige, feinkörnige Struktur.

c) Probenahme. Die Gußstücke wurden zuerst von der Oxydschicht an ihrer Oberfläche und den daran haftenden Schlackenteilen befreit. Dann wurden sie auf der Drehbank rund gedreht und nur die feinen Drehspäne vom Blockinnern für die Analyse verwendet, wobei diese zuvor mit Äther gereinigt wurden.

2. Analyse.

a) Kolorimetrische Eisenbestimmung mit Thioglykolsäure. Nach den Angaben von E. LYONS⁶⁸) wird Eisen(III) durch Thioglykolsäure unter Bildung von Dithioglykolsäure reduziert. Eisen(II) reagierte mit überschüssiger Thioglykolsäure zu Ferrothioglykolat, welches in alkalischer Lösung einen tiefroten Komplex liefert. Naturgemäß stören Oxydationsmittel. Auch starke Basen

⁶⁸) Am. Soc. 49, 1916 (1927).

zerstören die Färbung, welche jedoch in ammoniakalischer Lösung recht beständig ist.

Zur Abtrennung des Aluminiums vom Eisen wurden 120 mg Späne mit 10 ccm 4 n-Natronlauge zersetzt und nach Verdünnen vom Rückstand (Eisen und Eisenhydroxyd) abfiltriert. Nach gründlichem Waschen wurde das Filter mit dem Rückstand in 6 ccm konz. HCl aufgelöst, in einen 50-ccm-Meßkolben filtriert und nachgewaschen. Hierauf gaben wir 10 Tropfen Thioglykolsäure zu, behandelten mit konz. Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung und füllten mit Wasser bis zur Marke auf.

Kolorimetriert wurde mit dem Stufenkolorimeter von Zeiß in 5 ccm Küvetten und Gelbfilter L₂. Als Vergleichslösung diente dest. Wasser. Der Eisengehalt in γ konnte auf der von Y. SCHAEPPI⁶⁹) aufgestellten Eichkurve nach Berechnung der Extinktion abgelesen werden. Der durch das aufgelöste Filter sowie die verwendeten Reagenzien bedingte Eisengehalt wurde in Blindversuchen ermittelt und von den Resultaten in Abzug gebracht.

b) Kolorimetrische Bestimmung von Silicium als Silicomolybdänsäure. Die Heteropolysäure ist ein gelber Komplex. Sie bildet sich, wenn man eine Natriumsilikatlösung mit frischer wäßriger Ammonmolybdatlösung versetzt und ansäuert. Die gelbe $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird leicht zu Molybdänblau reduziert, weshalb Reduktionsmittel stören. Die Farbe ist am intensivsten im pH -Bereich von 1 bis 1,2 und braucht etwa 10 Minuten, bis sie völlig entwickelt ist. Das im Aluminium legierte Silicium muß deshalb zuerst in lösliches Natriumsilikat übergeführt werden.

Der Aufschluß des Metalls wurde mit einer 15%igen Natriumperoxydlösung durchgeführt, die unter Kühlung aus 15 g Na_2O_2 und 100 ccm H_2O hergestellt wurde und zur Klärung 12 Stunden stehenblieb. 120 mg Späne wurden nun im Nickeltiegel mit 4 ccm dieser Lösung unter Erhitzen zersetzt. Nach abermaligem Zusatz von 2 ccm wurde vorsichtig zur Trockene eingedampft, um alles Silicium zu oxydieren und das überschüssige H_2O_2 zu vertreiben. Es wurde in 10 ccm Wasser aufgenommen und vom Eisenhydroxyd in einen 50-ccm-Meßkolben abfiltriert. Dem Filtrat wurden 1 ccm konz. HCl und 5 ccm 10%iger Ammonmolybdatlösung zugefügt und hierauf durch weiteren Zusatz von 5 ccm HCl angesäuert, wobei teilweise ausgeschiedenes $\text{Al}(\text{OH})_3$ wieder in Lösung ging und der gelbe Komplex der Silicomolybdänsäure gebildet wurde.

Die Messungen führten wir in 3-ccm-Küvetten gegen dest. Wasser mit dem Filter Hg 436 aus. Mit Hilfe der Eichkurve von Y. SCHAEPPI⁶⁹) wurde der SiO_2 -Gehalt der Lösung gefunden und mit dem Faktor

⁶⁹) Diss. ETH. Zürich (1945), S. 20, 50.

0,466 die Menge an Si in γ erhalten. Der Blindfehler wurde berücksichtigt.

c) Der Kohlenstoffgehalt der sämtlichen Legierungen wurde nach der in Kapitel IV und V entwickelten Methode bestimmt.

3. Ergebnisse.

Legende zu Tabelle 8. Im ersten Teil der Tabelle sind die Bedingungen bei der Synthese der Legierungen aufgeführt. In den Kolonnen „Einwaagen“ sind die bei den Schmelzversuchen dem Raffinal beigesetzten Mengen Zusätze eingetragen. Das + -Zeichen in der ersten Kolonne besagt, daß die Probe unter einer Schicht von geschmolzenem Natriumbromid-Kaliumchlorid bei 850° zusammengeschmolzen wurde.

Der zweite Teil enthält die Resultate der Analysen. Die Eisen- und Siliciumbestimmungen wurden mindestens zweimal ausgeführt und die Mittelwerte in die Tabelle aufgenommen. Unter C_{frei} ist der im Rückstand nach der Zersetzung der Proben mit Lauge verbliebene Kohlenstoff bezeichnet, welcher nach der Verbrennung im Sauerstoff erhalten worden war. Versuch I bis IV stellen die Ergebnisse von Einzelbestimmungen dar.

Die letzten drei Zeilen enthalten die mit technischem Aluminium und den Normalmetallen Nr. 11 und Nr. 13 gewonnenen Resultate.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß vom Fe-Zusatz nur etwa neun Zehntel sich mit dem Aluminium legiert haben. Beim Silicium ist der Anteil noch etwas geringer. Die Untersuchung der Schlacke zeigte dafür stets hohe Si-Werte.

Aus den Schmelzdiagrammen von Aluminium-Eisen und Aluminium-Silicium nach M. HANSEN⁷⁰⁾ und V. FUSS⁷¹⁾ ist ersichtlich, daß die Fe-Legierung mit 1,32% ziemlich nahe an das eutektische Gemisch Al-Al₃Fe (1,7% Fe, Schmp. 655° C) herankam, während bei den Al-Si-Legierungen mit maximal 1,54% noch ein großer Abstand zum Eutektikum (11,6% Si, Schmp. 577° C) bestand.

Der Gehalt an freiem Kohlenstoff der hergestellten Legierungen läßt keine funktionelle Abhängigkeit von den Legierungsbestandteilen erkennen. Durch Eisen und Silicium können somit keine größeren Mengen von Kohlenstoff in das Aluminium eingeführt werden. Auch der zugefügte Graphit scheint sich bei der gewählten Temperatur noch nicht in größeren Mengen im Aluminium zu lösen. Die vorkommende Streuung der Resultate deutet auf die ungleiche Verteilung des Kohlenstoffes in den angewandten Proben hin und scheint die Auffassung zu stützen, daß der Kohlenstoff bei der gewählten Darstellung der Legierungen nicht in Form von Lösung,

⁷⁰⁾ Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin (1936), S. 109, 149.

⁷¹⁾ Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, Berlin (1936), S. 43, 64.

sondern als sehr fein verteilte, mechanische Einschlüsse im Aluminium verblieben ist.

Carbidkohlenstoff war nur in zwei Aluminiumproben (Normalmetall) zu finden, und zwar in Spuren von 0,0002%. Die hergestellten Legierungen enthielten keine nachweisbaren Mengen. Ein Hinweis dafür, daß Aluminiumcarbid sich erst bei höheren Temperaturen als 850° C bildet, denen wir unsere Schmelze nicht ausgesetzt hatten.

Erwähnenswert ist der feststellbare Gehalt an freiem Kohlenstoff im Raffinal (0,003 bis 0,008%), das als weitere Verunreinigung noch Si (0,0047%), Fe (0,0017%) und Cu (0,0034%) enthält.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Übersicht über die bisherigen Kenntnisse des Kohlenstoffes in Aluminium gegeben.

2. An Hand von Literaturangaben wurden die bekannten Methoden zur Kohlenstoffbestimmung in Aluminium mitgeteilt und weitere Möglichkeiten zur Kohlendioxydbestimmung besprochen.

3. Es wurde eine Aluminiumzersetzungsapparatur in Verbindung mit einer Sauerstoffzirkulation zur Verbrennung der vom Aluminiumcarbid herrührenden Methanspuren entwickelt und die Kohlensäure mit Bariumhydroxyd absorbiert und titriert.

4. Mit derselben Versuchsanordnung wurde ein Verfahren zur konduktometrischen Kohlensäurebestimmung in Natronlauge ausgearbeitet. An Hand einer Eichkurvenschar von NaOH-Na₂CO₃-Gemischen im Konzentrationsbereich von 10⁻² n bis 10⁻³ n wurde die Proportionalität von spezifischer Leitfähigkeit κ und NaOH-Verbrauch durch CO₂ bis 30% festgestellt, wobei ein gemeinsamer Schnittpunkt aller dieser Geraden auf der Ordinate bei $\kappa = 0$ festgestellt wurde. Damit konnte die Neigung der Eichgeraden einer Natronlauge bekannter Konzentration gezeichnet und der Kohlenstoff auf $\pm 0,5 \gamma$ genau ermittelt werden.

5. Es wurde eine weitere Sauerstoffzirkulationsapparatur zur konduktometrischen Bestimmung des Kohlenstoffes aufgebaut und damit folgende Untersuchungen durchgeführt:

a) Bestimmung des freien Kohlenstoffes in Aluminium durch Trennen vom Metall und Verbrennen im Asbestfilter.

b) Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl.

c) Bestimmung von Luftkohlensäure und Bestimmung von Öldampf in Argon.

6. Es wurden Legierungen von Aluminium mit Eisen, Silicium, deren Carbiden und Ferrosilicium unter Sättigung der Schmelze mit Kohlenstoff bei 850° C hergestellt und analysiert. Durch die Zusatz-

komponenten konnte bei dieser Temperatur keine Regelmäßigkeit der Aufnahme von freiem Kohlenstoff gefunden werden, der sich nur unregelmäßig einlagerte. Aluminiumcarbid wurde keines gefunden.

Dem Aluminiumfonds sei an dieser Stelle für seine finanzielle Unterstützung gedankt, mit deren Hilfe ein Teil der verwendeten Apparaturen angeschafft werden konnte.

Lebenslauf.

Ich wurde am 10. Mai 1920 in Aarau geboren. Dasselbst besuchte ich die Primar- und Bezirksschule und bestand an der Kantonschule im Herbst 1939 die Matura. Daran schloß sich ein von häufigem Militärdienst unterbrochenes Studium an der naturwissenschaftlichen Abteilung der Eidg. Technischen Hochschule, wo ich im Sommer 1945 das Diplom als Naturwissenschaftler erwarb. Anschließend führte ich die vorliegende Promotionsarbeit als Assistent am analytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL aus.

Zürich, im Dezember 1947.
