

Betriebsmethode zur Oxydbestimmung in Hütten-, Umschmelz-Aluminium und Raffinal

Von P. URECH, R. SULZBERGER und E. SCHAAD

Zentrallaboratorium der Aluminium-Industrie AG.

Einleitung

Der Oxydgehalt des Aluminiums ist auch heute noch eine stark umstrittene Frage. Das Verlangen nach einer einfachen und zuverlässigen Betriebsmethode zur Bestimmung des Aluminiumoxyds blieb bis heute unerfüllt.

Die Ermittlung des Oxydgehaltes von Aluminium wird dadurch erschwert, daß es nicht gelingt, eine Methode unter Verwendung von Standardproben bzw. Leitproben mit bekanntem Gehalt an Al_2O_3 aufzubauen. Es gelingt nicht, auf synthetischem Wege eine Aluminiumprobe von genau dosiertem Sauerstoffgehalt herzustellen. Eine Kontrollmöglichkeit fanden wir bei der Bestimmung des Oxydgehaltes in zu Stangen verpreßtem Aluminiumpulver. Der Oxydgehalt solchen Materials ist außergewöhnlich hoch und kann, je nach dem Ausgangsmaterial (Aluminiumpulver) sehr stark variieren. In solchem Material wurde die Oxydbestimmung nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden durchgeführt:

1. **HCl-Gas-Methode.** Nach dieser weiter unten ausführlich beschriebenen Methode wurde das Material im HCl-H_2 -Gasstrom erhitzt, wobei das Metall als AlCl_3 wegsublimiert, während das Oxyd (mit geringfügigen Verunreinigungen) zurückbleibt und gewogen werden kann.

2. **Volumetrische H_2 -Meßmethode.** Diese Methode kann nur für die Bestimmung hoher Oxydgehalte angewandt werden, da sie den Metallgehalt anzeigt. Das Aluminiumoxyd wird dann aus der Differenz zu 100 berechnet. Die Probe wird in NaOH gelöst, der entwickelte Wasserstoff gemessen und auf Aluminium umgerechnet.

Versuche

Nach diesen zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

Bezeichnung der Probe		HCl-Gas-Methode		Volumetrische H_2 -Meßmethode	
SAP 1.	% Al_2O_3	14,85	15,06	15,1	15,2
SAP 2.	% Al_2O_3	7,76	7,70	8,0	8,2

Das von O. WERNER¹ empfohlene und von K. STEINHÄUSER² als zurzeit beste Methode bezeichnete Brom-Methanol-Verfahren ergibt nach unseren Erfahrungen zu hohe Werte, z. B. wurde erhalten:

¹ Z. anal. Chem. **121**, 385 (1941).

² Aluminium **24**, 176 (1942).

Bezeichnung der Probe		HCl-Gas-Methode		Brom-Methanol-Methode	
Hüttenaluminium					
99,5 Neuhausen	% Al_2O_3	0,004	0,004	0,024	0,024
Raffinal 99,99 . .	% Al_2O_3	0,003	0,003	0,016	0,015

Der Unterschied in den Resultaten des nassen Verfahrens (WERNERSche Brom-Methanol-Methode) und dem trockenen Verfahren (HCl-Gas-Methode) beträgt nahezu das Sechsfache.

Aus folgenden Gründen erachten wir die Resultate der HCl-Gas-Methode als die richtigen:

1. In stark oxydhaltigem Spezialmetall konnte nach der HCl-Gas-Methode und einer von dieser grundsätzlich verschiedenen Methode (volumetrische H_2 -Meßmethode) Übereinstimmung gefunden werden.
2. Oxydbestimmungen in Raffinal nach der HCl-Gas-Methode ergaben Werte von 0,003—0,005 %. Bestimmungen des Oxydgehaltes in Raffinal nach TREADWELL und OBRIST³ ergaben für den Oxydgehalt des Raffinals einen Durchschnittswert von 0,004 %.
3. Der von O. WERNER⁴ angegebene Oxydgehalt von Aluminiumpulver von 25 % ist außerordentlich hoch. Ein Aluminiumpulver mit so hohem Oxydgehalt konnte in unserer Praxis bis heute nicht festgestellt werden.

Arbeitsvorschrift für die HCl-Gas-Methode

Zur Durchführung der Al_2O_3 -Bestimmung nach der HCl-Gas-Methode ist eine Glasapparatur notwendig, die in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist.

Zunächst wird das Pyrexrohr mit den Proben beschickt. Wir verwenden am besten Spektralstäbchen (zylindrische Stäbchen von 4 mm $\varnothing$). Es werden etwa 2 g in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Es können sechs Proben auf einmal behandelt werden. Die Proben sollen ungefähr in der Mitte der Heizwicklung sitzen⁵.

Nun wird das Quarzrohr mit den platinieren Quarzstückchen auf Rotglut erhitzt. Durch diese Maßnahmen werden Spuren von Sauerstoff, die sich in dem Gasgemisch $\text{HCl} + \text{H}_2$ noch befinden sollten, zu H_2O verbrannt. Gleichzeitig wird die Heizung des Pyrexrohres eingeschaltet, anfänglich mit etwas Vorschaltwiderstand. Die Temperatur im Rohr steigt

³ Helv. Chim. Acta **26**, 1826 (1943).

⁴ Metall **4**, 9 (1950).

⁵ Nachdem man die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft hat, wird während 20 Min. Wasserstoff durchgeleitet, dann wird die Gasgeschwindigkeit auf 3 Blasen/Sek. reduziert.

dabei auf etwa 270 °C. Nach etwa 10 Min. wird der Dreiweghahn auf $H_2 + HCl$ gestellt und durch Einschalten des HCl -Gasentwicklers HCl -Gas zuge-mischt. Das Verhältnis von $H_2 : HCl$ soll etwa 1 : 10 betragen. Spuren von Feuchtigkeit und H_2O von ver-branntem Sauerstoff werden von der Kühlfalle zu-rückgehalten. Die Kältemischung der Kühlfalle be-steht aus festem $CO_2 + Aceton$. Die damit erreichte Temperatur beträgt etwa -85 °C. Der Salzsäure-gasstrom wird so reguliert, daß die Kühlfalle im-stande ist, alle Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der den Proben zugekehrte U-Schenkel soll stets klar sein und keinen Beschlag von H_2O aufweisen.

Ist die Reaktion zwischen HCl und dem Aluminium im Gang, so werden die Proben schwarz. Einschlüsse von weißem Oxyd (Oxydnester) — falls solche vor-handen sind — können gut beobachtet werden. Ist die Reaktion zu Ende, was am Aussehen des Rückstan-des leicht erkannt werden kann, so stellt man den HCl -Gasstrom ab und spült noch eine halbe Stunde mit Wasserstoff. Die Heizungen werden abgestellt und im H_2 -Gasstrom erkalten gelassen.

Spektralphotometrische (kolorimetrische) Bestimmung des Al_2O_3

Der im Porzellanschiffchen verbleibende Rück-stand wird mit destilliertem Wasser auf ein Blau-bandfilterchen gespült und gewaschen. Filter und Rückstand werden verascht und zwar in einem Platintiegel. Nun bringt man in den Tiegel 2 cm³ Soda-Borax-Lösung 10 % (Soda : Borax 3 : 1) und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein, er-hitzt vorsichtig mit der Gasflamme und schmilzt schließlich vor dem Gebläse, bis die Schmelze klar ist. Nach dem Erkalten füllt man den Tiegel mit Wasser, stellt ihn auf eine Heizplatte von 70 °C und läßt etwa eine Stunde stehen. Fe wird ausgeschieden, während Al in Lösung geht. Man filtriert direkt vom Tiegel durch ein kleines Weißbandfilterchen in ein Meßkölbchen von 100 cm³ und wäscht mit heißem Wasser nach. Nun tropft man 5prozentige HCl zu bis pH 2. Wenn dieser Punkt erreicht ist, werden noch 8 cm³ 5prozentige HCl zugesetzt und kurze Zeit erhitzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur (20 °C) und füllt zur Marke auf.

25 cm³ Lösung (enthaltend 2 cm³ HCl 5prozentig, bei kleineren Aliquoten muß die Säuremenge auf 2 cm³ ergänzt werden) versetzt man mit 5 cm³ Pufferlösung, verdünnt auf etwa 80 cm³, gibt 10 cm³ Eriochromcyaninlösung hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt und photometriert nach 5 Minuten. Licht-filter: Lumetron: Filter Nr. 610. Lange-Kolorimeter: Rot-Filter RG 2.

Reagenzien und Material

1. Pufferlösung: 80 g Natriumacetat zur Analyse und 2 cm³ Eisessig werden mit dest. Wasser auf 200 cm³ gebracht.

2. Eriochromcyanin 0,1 %: 2 g Eriochromcyanin (J. R. Geigy AG., Basel) werden mit 2 cm³ Eisessig auf 2000 cm³ mit dest. Wasser verdünnt.
3. Indikator: Tropäolin 00 und Bromthymolblau werden zu gleichen Teilen gemischt. Von dieser Mischung wird eine 0,01prozentige wäßrige Lösung hergestellt.
4. Al-Typ-Lösung zur Aufstellung der Eichkurve: 1 g Raf-final werden in der Platinschale mittels 2,5 g $NaOH +$ dest. Wasser gelöst und in einen Meßkolben von 1 Liter gespült, in welchem sich 25 cm³ konz. HCl befinden. Man erhitzt die Lösung, bis sie klar ist, kühlt auf 20 °C und füllt zur Marke auf.
1 cm³ Lösung = 1 mg Al.
Von dieser Lösung verdünnt man 10 cm³ auf 100 cm³.
1 cm³ Lösung = 0,01 mg Al.
5. Soda-Borax-Lösung 10 %: 20 g (3 : 1) lösen in etwa 150 cm³ H_2O . Über Nacht stellen lassen. Filtrieren durch Blaubandfilter, auf 200 cm³ bringen. (Man erhält durch die Lösung einen stabilen Blindwert.)
6. Der Heizdraht für Pyrexrohr: Der Heizdraht für das Pyrexrohr besteht aus 8 m Nichromdraht 0,5 mm. Innendurchmesser des Pyrexrohres = 40 mm. Länge = 750 mm. Bei einer Belastung dieser Heizwicklung mit 125 V Wechselstrom (ca. 300 Watt) kommt man auf eine maximale Temperatur im Rohr von 300 °C. Länge der Wicklung = 215 mm.

Der Oxydgehalt des Aluminiums ist keine kon-stante Größe. Er ist in starkem Maße abhängig von der Oberfläche der zu untersuchenden Probe. Als extremen Fall ist das Aluminiumpulver zu nennen, das einen Oxydgehalt von bis zu 20 % aufweisen kann. Je feiner das Metall zerteilt ist, desto größer ist die Oxydhaut. — Diese Beobachtungen können durch folgende Zahlen belegt werden:

Oxydbestimmungen nach der HCl -Gas-Methode in Aluminium, Raffinal usw.

Bezeichnung der Probe	Form der Probe	% Al_2O_3
Raffinal R 5/68	Spektralstäbchen: zylindrische Stäbchen von 4 mm $\varnothing$	0,005
	Drehspäne	0,011
	Bohrspäne	0,010
	Sägespäne	0,081
Aluminiumfolie Qualität 99,57 Dicke 7		0,051
Aluminium Hüttenmetall 99,8		
351 / 101	Spektralstäbchen . . .	0,006
102		0,005
103		0,007
104		0,005
105		0,005
106		0,005
107		0,005
352 / 108		0,004
109		0,005
110		0,004
111		0,005
112		0,005
113		0,005
Aluminium Hüttenmetall 99,5	Spektralstäbchen . . .	0,005
		0,006
		0,005

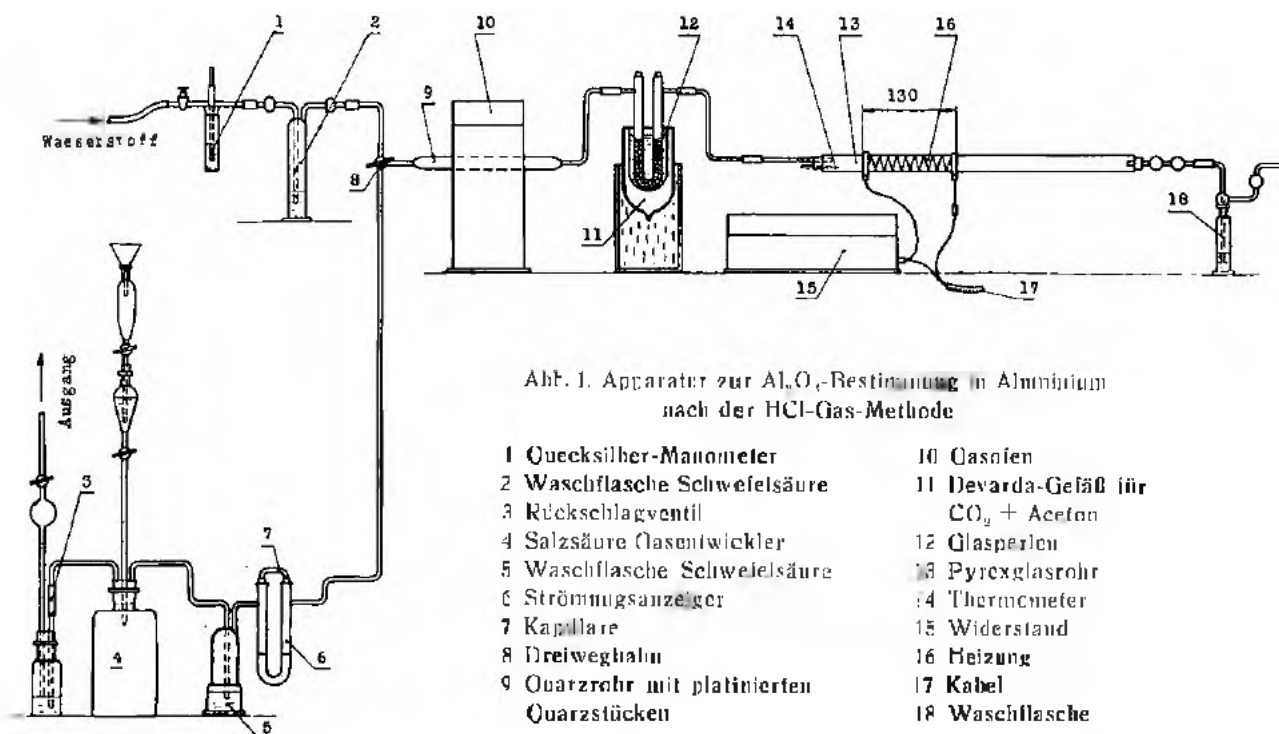


Abb. 1. Apparat zur Al₂O₃-Bestimmung in Aluminium nach der HCl-Gas-Methode

Zusammenfassung

1. Zur Oxydbestimmung in Aluminium und Raffinal wird ein «trockenes» Verfahren ausgearbeitet, das auf der Trennung des Metalls vom Oxyd durch Behandlung mit trockenem HCl-Gas bei 270–300 °C beruht.

2. Gegenüber der von O. WERNER empfohlenen Methode (Brom-Methanol-Verfahren) ergibt diese Methode wesentlich tiefere Werte.

3. Die Resultate der HCl-Gas-Methode werden verglichen mit den Werten einer grundsätzlich anderen Methode (volumetrische H₂-Meßmethode) sowie mit

Resultaten, die von TREADWELL und ORRIST^a nach einem andern Verfahren erhalten wurden, und Übereinstimmung gefunden.

4. Die Größe der Oberfläche des Prohematerials hat einen wesentlichen Einfluß auf den Oxydgehalt, worüber Analyseresultatenorientieren. Höchste Oxydgehalte wurden bei feinstem Aluminiumpulver gefunden.

5. Es wird eine Arbeitsvorschrift für die HCl-Gas-Methode mitgeteilt.

^a l. c.