

79. Alfred Stock: Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums¹⁾.

[Laboratoire des hautes études de M. Henri Moissan, Paris.]

(Eingegangen am 5. Februar).

Aus einem Gemenge von Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung wird durch Aluminiumsalzlösungen, wie schon früher gelegentlich beobachtet wurde²⁾, Jod frei gemacht; gleichzeitig fällt Aluminiumhydroxyd nach der Gleichung aus:



Die Reaction erfordert in der Kälte sehr lange Zeit, um einigermaßen vollständig zu sein; in der Wärme aber, und besonders wenn man das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat entfernt, vollzieht sie sich, selbst in verdünnten Lösungen, innerhalb einiger Minuten quantitativ, sodass sie mit Vortheil zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Aluminiums verwandt werden kann. Der erhaltene Niederschlag von Thonerdehydrat setzt sich in Folge seiner flockigen Beschaffenheit rasch ab und erlaubt schnelle Filtration und vollkommenes Auswaschen; die Fällung kann ausserdem, da man keine alkalische Flüssigkeit hat und auch nicht zum Kochen erhitzen braucht, in gewöhnlichen Glasgefässen vorgenommen werden.

Diese Punkte verleihen der neuen Methode zweifellosen Vorzug vor der heute fast ausschliesslich angewandten Fällung des Aluminiums mit Ammoniak, die — richtig ausgeführt — ja vorzügliche Resultate giebt, und deshalb zu den fest eingebürgerten Methoden der gewöhnlichen analytischen Chemie gehört. Trotzdem haben die bei der Ammoniakfällung durchaus nothwendige Peinlichkeit in der Innehaltung der vorgeschriebenen Bedingungen und die unangenehm schleimige Beschaffenheit des erhaltenen Niederschlages die Analytiker schon früher veranlasst, sich nach einem anderen Fällungsmittel für das Aluminium umzusehen; so entstand die — bei uns in Deutschland sehr wenig bekannte, in Frankreich häufiger angewandte — Fällung mit Natriumthiosulfat in siedender Lösung. Der hierbei erhaltene Niederschlag zeigt allerdings weit angenehmere Eigenschaften als der durch Ammoniak gefällte, ist aber stets mit unverhältnissmässig grossen Mengen Schwefel verunreinigt, sodass in Folge dieses Umstandes das Verfahren keine grosse Verbreitung gefunden hat.

Die im Folgenden ausführlich beschriebene neue Methode nun ist von diesen Fehlern gänzlich frei; sie führt zu einem Niederschlag, der

¹⁾ Der die gewichtsanalytische Bestimmung behandelnde Theil dieser Arbeit ist im Wesentlichen bereits Compt. rend. 130, 175 (v. 22. Jan. 1900) erschienen.

²⁾ z. B. von Christensen, Ztschr. f. anorgan. Chemie 14, (1897), 301.

reines Aluminiumhydroxyd in einer für die analytischen Operationen sehr brauchbaren Form darstellt.

Die Lösung, in der man das Aluminium bestimmen will, muss neutral oder sehr schwach sauer sein; enthält sie einen grösseren Ueberschuss von Säure, so neutralisirt man mit Natronlauge bis zur beginnenden Fällung und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Säure wieder auf. Alsdann fügt man einen Ueberschuss einer Mischung aus gleichen Theilen ca 25-proc. Kaliumjodid¹⁾ und gesättigter Kaliumjodat-Lösung²⁾ hinzu. Nach etwa fünf Minuten entfärbt man das reichlich ausgeschiedene Jod genau mit einer 20-proc. Natriumthiosulfatlösung und setzt noch eine kleine Menge der Jodid-Jodat-Mischung hinzu, um sich zu vergewissern, dass dieselbe nicht noch weitere augenblickliche Jodabscheidung bewirkt, dass man also genügend davon zugegeben hatte. Nun fügt man noch einen kleinen Ueberschuss von Thiosulfat (30 Tropfen der 20-proc. Lösung waren stets genügend) hinzu und erwärmt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Der rein weisse, flockige Niederschlag hat sich dann aus der klaren Flüssigkeit völlig abgesetzt und wird auf ein weitporiges Filter unter Anwendung eines Trichters mit verlängertem Fallrohr filtrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gegläht.

Die Resultate sind recht gute, wie die folgenden Bestimmungen zeigen. Es wurden je 20 ccm einer Alaunlösung, deren Gehalt durch mehrere, sorgfältig ausgeführte Fällungen mit Ammoniak bestimmt war, mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 14 ccm des Jodid-Jodat-Gemisches gefällt und wie oben angegeben behandelt. Filtriren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Jodreaction dauerte 25–30 Minuten, das Trocknen des Niederschlages bei 110° etwa zwei Stunden.

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.2078 g Al ₂ O ₃	0.2077 g Al ₂ O ₃	– 0.1 mg
II. »	0.2074 » »	– 0.4 »
III. »	0.2073 » »	– 0.5 »
IV. 0.2083 g »	0.2039 » »	+ 0.6 »
V. »	0.2036 » »	+ 0.3 »
VI. »	0.2039 » »	+ 0.6 »
VII. 0.0260 g »	0.0264 » »	+ 0.4 »
VIII. »	0.0264 » »	+ 0.4 »

Die Analysen VII und VIII, mit je 5 ccm der Alaunlösung, verdünnt mit 150 ccm Wasser, ausgeführt, zeigen, dass die Fällung auch in sehr verdünnter Lösung eine vollständige ist.

¹⁾ Gut verschlossen und in schwarzer Flasche, bleibt die Lösung lange brauchbar.

²⁾ Dieselbe enthält ca. 7 pCt. KJO₃.

Gegenwart von Borsäure beeinträchtigt die Fällung nicht: Analysen VI und VII sind nach Zusatz von 0.12 bzw. 0.06 g B_2O_3 gemacht worden. Bei Anwesenheit von Weinsäure und Oxalsäure dagegen giebt auch die Fällung mit Kaliumjodid-Jodat keine Resultate.

Die Fällung in phosphorsäurehaltiger Lösung verläuft verschieden, je nach dem Verhältniss der vorhandenen Phosphorsäure zur Thonerde. Befindet sich auf 2 Moleküle Al_2O_3 nur ein Molekül P_2O_5 oder weniger in der Lösung, so fällt die gesammte Phosphorsäure mit und man erhält nach dem Glühen eine Verbindung $2 Al_2O_3, P_2O_5$, bzw. ein Gemisch dieses Körpers mit Al_2O_3 . Ist dagegen der Phosphorsäuregehalt der Lösung ein grösserer, so enthält auch der Niederschlag anfangs grössere Mengen Phosphorsäure; giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und behandelt den phosphorsäurehaltigen Niederschlag mit kochendem Wasser oder besser dem Jodid-Jodat-Gemisch, so verliert er allmählich einen Theil seiner Phosphorsäure, bis seine Zusammensetzung gleichfalls merklich dem Verhältniss $2 Al_2O_3, P_2O_5$ entspricht. Diese langsame Abnahme an Phosphorsäure findet natürlich auch statt, wenn man, ohne zu decantiren, den Niederschlag unmittelbar filtrirt und auf dem Filter mit heissem Wasser wäscht. Bemerkt sei, dass alle diese phosphorsäurehaltigen Niederschläge sich sehr schlecht absetzen und filtriren.

Die Fällung des Aluminiums wird übrigens, wenngleich ein wenig langsamer, auch ohne den Zusatz von Natriumthiosulfat vollständig. Es ist zweckmässig, dann die doppelte Menge Kaliumjodid anzuwenden und die Erwärmung in einer Schale vorzunehmen, um die Abscheidung festen Jodes zu verhüten. Es wurde eine ganze Stunde auf dem Wasserbade erwärmt mit folgenden Resultaten:

Angewandt	Gefunden	Differenz
0.2033 g Al_2O_3	0.2033 g Al_2O_3	0
•	0.2034 » •	+ 0.1 mg.

Obwohl also die Resultate völlig genau sind, empfehle ich für die praktische Analyse doch, die Entfärbung mit Thiosulfat beizubehalten, schon weil man sich dann von der Hinlänglichkeit der zugesetzten Jodid-Jodat-Menge überzeugen kann. Ausserdem ist die Filtration der heissen Jodlösung keine angenehme Operation.

Was die Zusammensetzung des bei der vorgeschlagenen Fällung mit Kaliumjodid-Jodat erhaltenen Niederschlages anbelangt, so stellt derselbe, bei gewöhnlicher Temperatur und an freier Luft getrocknet, das normale Hydroxyd, $Al(OH)_3$, vor. Frisch gefällt, ausgewaschen, durch halbstündiges Verweilen auf Thon vom anhaftenden Wasser möglichst befreit, gab er nach dem Glühen nur etwa 10 pCt. Al_2O_3 ; die übrigen 90 pCt. waren Wasser. Die Hauptmenge dieses Wassers

geht bei mehrtägigem Liegen an der Luft fort, und der Niederschlag entspricht dann, wie bemerkt, der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Absolute Gewichtskonstanz tritt nicht ein, sondern das Gewicht verändert sich etwas mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; z. B. schwankte der Wassergehalt eines solchen Niederschlages während mehrerer Tage zwischen 33.94 pCt. und 34.45 pCt., für $\text{Al}(\text{OH})_3$ berechnen sich 34.62 pCt. H_2O .

Beim Liegen über Chlorcalcium tritt weiterer Wasserverlust ein, bis die Zusammensetzung der Formel $2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ scharf entspricht; bei 130° endlich entbindet auch dieser Körper noch Wasser und es hinterbleibt eine Verbindung $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$. Drei verschiedene bei 130° getrocknete Proben enthielten 22.92, 23.30, 23.18 pCt. H_2O ; $3\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ verlangen 22.73 pCt. H_2O . Diese complexen Hydrate beweisen die Condensation der einfachen Thonerdehydratmoleküle, die übrigens auch in der nach dem Erwärmen oder längeren Stehen immer geringer werdenden Löslichkeit in Säuren oder Alkalien zum Ausdruck kommt. Eine genauere Untersuchung all dieser verschiedenen Thonerdehydrate möchte ich mir für eine spätere Arbeit vorbehalten. Der bei 130° getrocknete Niederschlag zieht bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft wieder Wasser an, bis er von Neuem der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ entspricht.

Eine besondere Erwähnung verdient die Zusammensetzung des Niederschlages bei Gegenwart von Schwefelsäure und viel Kaliumsalzen. Unter diesen Umständen befinden sich bekanntlich stets mehr oder minder grosse Mengen dieser Körper in dem durch Ammoniak gefällten Aluminiumhydroxyd. Bei der Fällung mit dem Jodid-Jodat-Gemisch nan habe ich nachweisbare Mengen von Kaliumsalzen in der erhaltenen Thonerde trotz der Anwesenheit der grossen Quantitäten von Kaliumverbindungen in der Fällungsflüssigkeit nie feststellen können. Auch von Schwefelsäure waren die Niederschläge frei, so lange der Sulfatgehalt der gefällten Lösung gering blieb. Die in den oben wiedergegebenen Analysen aus einer Kaliumalaunlösung erhaltenen Niederschläge z. B. lösten sich, bei 110° getrocknet, völlig klar in erwärmter Salzsäure auf und gaben mit Baryumchlorid nicht die geringste Trübung. Als dagegen der Lösung vor der Fällung noch 1 g Kaliumsulfat hinzugefügt worden war, befanden sich auch im Niederschlag erhebliche Mengen Schwefelsäure. Ein derartiger, basisches Sulfat enthaltender Niederschlag wird, ein zweites Mal mit Kaliumjodid-Jodat erwärmt, völlig schwefelsäurefrei.

Dieses mögliche Mitfallen von Schwefelsäure gestattet es auch nicht, den Aluminiumgehalt einer sulfathaltigen Lösung titrimetrisch durch die Menge des abgeschiedenen Jodes ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu bestimmen.

Bei dieser Gelegenheit mögen folgende
Bemerkungen zur alkalimetrischen Bestimmung des
Aluminiums

hier ihren Platz finden.

Die titrimetrische Bestimmung des Aluminiums und in erster Linie des Alauns ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten¹⁾ vorgeschlagen worden und wegen ihrer Bequemlichkeit für die technische Alaunbestimmung von besonderem Interesse. Obwohl man nun nach den vorgeschlagenen Methoden gelegentlich ein befriedigendes Resultat erhalten kann, wenn man nämlich eine sehr verdünnte Lösung anwendet, mit einem nicht zu geringen Ueberschuss von Natronlauge anhaltend kocht und dann mit Säure zurücktitrirt, so verursacht doch nach meinen Beobachtungen in der Regel das Mitfallen basischer Sulfate, deren Schwefelsäure für die Titration verloren geht, Fehler, die sich in nicht sehr verdünnten Lösungen auf mehrere Procente der vorhandenen Thonerde belaufen.

Dagegen erhält man sehr befriedigende Resultate, wenn man die vorhandene Schwefelsäure vor der Titration mit Chlorbaryum fällt. Der entstehende Baryumsulfatniederschlag beschleunigt zudem noch das Absitzen des beim Titriren gefällten Thonerdehydrates und erleichtert damit die Erkennung der Rosafärbung des Phenolphthaleins in der Lösung.

Ich empfehle, überall da, wo eine grössere Anzahl Alaunbestimmungen zu machen sind, folgende Arbeitsweise:

Man bedient sich einer nach Cl. Winkler durch Zusatz von Baryumchlorid carbonatfrei gemachten, $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{5}$ -normalen Natronlauge und verwendet ausschliesslich durch Auskochen von Kohlensäure befreites Wasser zum Lösen des Alauns. Durch diese Maassregeln vermeidet man das zeitraubende, sonst bei Verwendung von Phenolphthalein unumgängliche längere Kochen der zu titirenden Flüssigkeit. Letztere, die auf 100 ccm nicht mehr als etwa $\frac{1}{2}$ g Kalialaun enthalten soll, wird mit überschüssiger Baryumchloridlösung versetzt (10 ccm 10-proc. BaCl_2 -Lösung auf 1 g Kalialaun), auf etwa 90° erbitzt und nach Zusatz des Phenolphthaleins mit der Natronlauge auf schwach rosa titrirt. Da der durch das Baryumsulfat beschwerte Niederschlag sich momentan absetzt, lässt sich die Rosafärbung durch einen einzigen überschüssigen Tropfen der $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge mit Leichtigkeit erkennen. Diese Rosafärbung verschwindet auch bei anhaltendem Kochen nicht wieder.

Die nachstehenden Resultate sind unter Befolgung der soeben gegebenen Vorschriften erhalten worden; verwandt wurden je 5 ccm

¹⁾ z. B. Ruoss (Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 143) oder Vitali (Bull. chim. Farm. 1896, 385).

einer Alaunlösung, deren Titer an Thonerde gewichtsanalytisch gestellt war.

Angewandt	Verbraucht	Gefunden
I. 0.0508 g Al_2O_3	17.9 ccm NaOH (0.1660 norm.)	0.0505 g Al_2O_3
II. »	» » »	» » »
III. »	» » »	» » »
IV. »	17.85 »	0.0504 »

Bei No. IV war 1 g Kaliumsulfat hinzugefügt worden und 20 ccm 10-proc. Baryumchloridlösung zugesetzt.

Die Erwärmung der Lösung auf 80–90° vor Beginn der Titration ist nothwendig, da bei niedrigerer Temperatur etwas basisches Chlorid ausfällt.

Zum Vergleich sei einer von den vielen entsprechenden Versuchen mitgetheilt, bei welchen wie oben verfahren, nur der Baryumchloridzusatz unterlassen wurde:

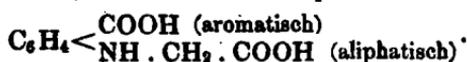
Bei 16.9 ccm verbrauchter Natronlauge erfolgte Rothfärbung des Phenolphthaleins; dieselbe verschwand beim Kochen der Flüssigkeit. Nach Verbrauch von 17.5 ccm war die Flüssigkeit wieder deutlich geröthet, und die Färbung veränderte sich nicht bei $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen über offener Flamme. Gefunden sind also ohne Zusatz von Baryumchlorid nur 0.0494 g Thonerde anstatt 0.0508 g.

Die im ersten Theile dieser Mittheilung für das Aluminium beschriebene Fällungsmethode mittels eines Gemenges von Kaliumjodid und Kaliumjodat lässt sich auch auf andere Metallsalzlösungen übertragen. Völlig analoge Resultate erhält man z. B. bei Eisenlösungen, deren Fällung sogar noch rascher quantitativ ist als bei der Thonerde. Ueber derartige weitere Anwendungen des Verfahrens zur quantitativen Metallbestimmung werde ich später berichten.

80. D. Vorländer und R. von Schilling: Isomere Estersäuren der Phenylglycin-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Von den zwei Carboxylen der Phenylglycincarbonsäure ist das eine ein aromatisches, das andere ein aliphatisches:



Beide unterscheiden sich durch ihre Reactionsfähigkeit bei der Zersetzung der Säure, bei der Esterificirung, bei der Verseifung der Ester, bei der Einwirkung von Ammoniak und Anilin etc.