

Die Arbeit, welche fortgesetzt wird, wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Ostwald, und besonders Hrn. Subdirector Dr. Luther für das Interesse, welches sie meiner Arbeit bewiesen haben, meinen wärmsten Dank hiermit auszusprechen.

Leipzig, 19. Juli 1903.

472. Carl Renz: Ueber die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Ammoniak und Aminbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

Mit der Bearbeitung des Indiums beschäftigt, haben die mancherlei Beziehungen desselben zum Aluminium mich veranlasst, die Oxydverbindungen dieses Elementes einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Die vorliegende Abhandlung behandelt die Löslichkeit der Hydroxyde des Aluminiums, Berylliums und Indiums in Ammoniak und den Aminbasen.

Aluminiumhydroxyd.

Im Allgemeinen findet man in den Lehrbüchern, dass aus den löslichen Aluminiumsalzen das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt wird, ohne dass von einer Löslichkeit des gefällten Hydroxyds in überschüssigem Ammoniak etwas gesagt wird.

In den Vorschriften zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums wird jedoch darauf hingewiesen, dass das Hydroxyd spurenweise in überschüssigem Ammoniak löslich sei, und dass Letzteres in Folge dessen vor dem Filtriren ausgetrieben werden müsse. Ausserdem soll, um die Löslichkeit zu vermindern, Chlorammonium zugesetzt werden.

Zur Nachprüfung wurde eine wässrige Lösung von Aluminiumnitrat durch Ammoniak gefällt, dann Letzteres im Ueberschuss zugesetzt und filtrirt. Im Filtrat konnte durch Ansäuern mit Salzsäure eine geringe Menge Aluminium nachgewiesen werden. Wird jedoch das ausgefällte und abfiltrirte Aluminiumhydroxyd ausgewaschen, so ist es in Ammoniak nicht mehr löslich. Eine ganz minimale Löslichkeit des aus löslichen Aluminiumsalzen ausgefällten Hydroxyds in überschüssigem Ammoniak ist also zweifellos vorhanden und kommt

auch für die quantitative Bestimmung in Betracht; eine reine ammoniakalische Lösung dieses Hydroxyds lässt sich aber nicht darstellen.

Aus den wässrigen Lösungen von Aluminaten wird durch Ammoniak (auch bei grossem Ueberschuss) kein Aluminiumhydroxyd ausgefällt, durch Chlorammonium jedoch, wie bekannt, alles Aluminiumhydroxyd ausgeschieden. Ein vorhergehender grosser Ammoniakzusatz ist der Fällung durch Chlorammonium hinderlich. Zersetzt man ferner eine Lösung von Kaliumaluminat mit der zur Ausfällung gerade erforderlichen Menge von Chlorammonium und fügt dann, ohne zu filtriren, rasch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu, so kann unter Umständen das ganze ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gebracht werden.

Dies Verhalten lässt sich nur durch das Vorhandensein einer ammoniaklöslichen Modification des Aluminiumhydroxyds erklären; ein Ammoniumaluminat wird wahrscheinlich nicht erhalten. Dagegen spricht das Verhalten einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Methylamin, wie ich später ausführen werde, und ausserdem lässt sich beim Zersetzen von Baryumaluminat durch die erforderliche Menge von Ammoniumsulfat das Auftreten von Ammoniak feststellen.

Die ammoniaklösliche Modification des Aluminiumhydroxyds ist, wie schon erwähnt, sehr labil und geht leicht, schon beim Filtriren und Auswaschen in die unlösliche Modification über, sodass nach Fällung des Hydroxyds aus Aluminaten mittels Chlorammonium, Abfiltriren und Auswaschen (was bekanntlich sehr lange Zeit in Anspruch nimmt) durch Zusatz von Ammoniak nur mehr eine kleine Menge oder nichts in Lösung gebracht werden kann.

Das Filtriren und Auswaschen muss daher vermieden werden, was zweckmässig auf folgende Weise geschieht:

Reines, frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd wird in heissem Barytwasser gelöst und dann noch ein Ueberschuss des Ersteren zugesetzt. Nach dem Filtriren wird zu der klaren Lösung von Baryumaluminat etwa das gleiche Volumen von ziemlich concentrirtem Ammoniak gefügt, wobei sich bisweilen nach längerem Stehen etwas Baryumaluminat abscheidet.

Man tröpfelt nun in die ammoniakalische Baryumaluminat-Lösung eine genau berechnete Menge von Ammoniumsulfat unter Umschütteln ein, um sämtliches Baryum als Sulfat auszufällen. Bisweilen wird hierbei, wohl bei zu starker Concentration, etwas Aluminiumhydroxyd mitgefällt.

Nach dem Filtriren erhält man eine vollkommen klare Lösung von Aluminiumhydroxyd in Ammoniak, aus der durch Säurezusatz beträchtliche Mengen von Hydroxyd gefällt werden können.

Im Durchschnitt lieferten 50 ccm der reinen Lösung, in der weder Schwefelsäure noch Baryum mehr nachweisbar waren, nach vorläufigen Bestimmungen 0.1 g Aluminiumoxyd.

Wird die Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale eingedampft, so bleibt das Hydroxyd als weisse, nicht hornartige Masse zurück.

Die weitere chemische, wie physikalische Untersuchung behalte ich mir vor, glaube aber jetzt schon gezeigt zu haben, dass sowohl eine ammoniaklösliche, wie eine ammoniakunlösliche Modification des Aluminiumhydroxyds existirt, wenngleich eine scharfe Grenze zwischen beiden nicht gezogen werden kann und die labile, ammoniaklösliche Form leicht in die stabilere, unlösliche übergeht.

Auch sonst zeigt sich das aus Aluminaten gefällte Hydroxyd von dem gewöhnlichen Hydroxyd verschieden. Es ist getrocknet nicht hornartig und löst sich in verdünnten Säuren schwerer als das gewöhnliche Hydroxyd.

In Methylamin, Aethylamin, Dimethylamin und Diäthylamin ist Aluminiumhydroxyd leicht löslich, selbst bei Gegenwart von etwas Chlorhydrat der Basen. Aus einer Lösung in Methylamin wird das Hydroxyd weder durch Ammoniak, noch durch Chlorammonium, jedoch auf Säurezusatz gefällt.

Es scheint hier keine dem hypothetischen Ammoniumaluminat entsprechende Verbindung vorzuliegen. Die elektrochemische Untersuchung wird diese Frage entscheiden.

Ganz verschieden von dem Aluminiumhydroxyd zeigt sich in seinem Verhalten gegen Aminbasen das

Berylliumhydroxyd,

welches sowohl in Ammoniak¹⁾, wie in Methylamin, Aethylamin, Dimethylamin und Diäthylamin unlöslich ist.

Dieses dem Aluminium entgegengesetzte Verhalten kann sowohl dazu benutzt werden, eine leichte und bequeme Trennung beider Metalle durchzuführen, als auch das Beryllium rein zu gewinnen. Bekanntlich ist die Trennung mit Hilfe von Ammoniumcarbonat recht umständlich und auch namentlich für die quantitative Analyse wenig geeignet.

¹⁾ Die Löslichkeit des Berylliums in Ammoniak wird noch besonders untersucht werden. Die Beryllate (die allerdings nur schwer rein erhalten werden) scheinen sich gegen Ammoniak und Chlorammonium wie die Aluminate zu verhalten.

Um die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Aminbasen eingehend zu untersuchen, habe ich Aethylamin verwandt, welches in grossem Ueberschuss mit Berylliumhydroxyd (das aus einem käuflichen Berylliumsalz gewonnen war) geschüttelt wurde. Nach dem Absitzen und Filtriren wurde das zurückgebliebene Hydroxyd von neuem mit Aethylamin geschüttelt und wieder filtrirt. Das erste Filtrat liess nach dem Eindampfen und Glühen einen geringen, weissen Rückstand zurück, der sich als Aluminiumoxyd erwies. Nach dem Eindampfen des zweiten Filtrats blieb kein Rückstand mehr.

Es wurde sodann noch eine quantitative Trennung beider Metalle ausgeführt:

0.5432 g Berylliumoxyd und 0.3416 g Aluminiumoxyd wurden gemeinsam in verdünnter Salpetersäure gelöst, stark concentrirt, in Wasser aufgenommen und mit einem grossen Ueberschuss von Aethylamin geschüttelt. Nach dem Filtriren und Auswaschen lieferte der Rückstand 0.5425 g Berylliumoxyd, während aus dem Filtrat 0.3410 g Aluminiumoxyd wiedergewonnen wurden.

Es ist dies demnach eine sehr einfache, bequeme und genaue Trennung beider Metalle.

Indiumhydroxyd.

Die Löslichkeit des Indiumhydroxyds in Aminbasen ist von der des Aluminiums verschieden und nähert sich der des Eisens. Meine Hoffnung, womöglich mit Hülfe der Aminbasen eine genaue Trennungsmethode des Indiums vom Eisen zu bekommen, erfüllte sich demnach nicht. Die Löslichkeit des Indiumhydroxyds in Dimethylamin und Aethylamin wurde eingehend untersucht. Wird frisch ausgewaschenes Indiumhydroxyd mit einem Ueberschuss einer 33-proc. Dimethylaminlösung geschüttelt, so erhält man nach dem Filtriren eine trübe Lösung, die auch trotz vielfachen Filtrirens, selbst nach vorhergehendem Erwärmen, nicht klar wird. Beim Eindampfen und nach dem Glühen bleibt eine geringe Menge von gelbem Indiumoxyd zurück. Bei Gegenwart des Chlorhydrats der Base filtrirt die Flüssigkeit klar und hinterlässt keinen Rückstand. Wie das Dimethylamin verhält sich auch das Aethylamin, während die Löslichkeit des Indiumhydroxyds bezw. einer Modification desselben in Ammoniak¹⁾ noch zweifelhaft ist.

Ich will jedoch hier nicht näher auf die Indiumverbindungen eingehen, da ich zur Zeit noch mit der Untersuchung dieses Elementes beschäftigt bin, so namentlich mit der Darstellung verschiedener, den Spinellen entsprechender, krystallisirter Indate²⁾, sondern behalte mir

¹⁾ Diese Berichte 36, 1847 [1903].

²⁾ Schon früher habe ich über ein durch Fällung des Indiumchlorids mit Magnesiumoxyd entstehendes Indat eine kurze Mittheilung machen können (diese Berichte 34, 2764 [1901]). Diese Verbindung wurde inzwischen ebenfalls eingehend untersucht.

vor, die Indiumoxydverbindungen demnächst im Zusammenhang abzuhandeln.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh.-Rath Ladenburg, für das grosse Interesse, mit dem er die Ausführung dieser Arbeit verfolgte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

473. R. Silberberger: Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1903.)

Bei der bisher üblichen Methode, welcher zufolge die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden wird, bilden die Löslichkeit des Sulfats in saurer wässriger Lösung, und der Einschluss von Baryumchlorid durch den Baryumsulfatniederschlag unvermeidliche Fehlerquellen¹⁾.

Diese Methode kann daher nur dann Anspruch auf Genauigkeit machen, wenn man nach der Fällung, Filtration und dem Auswaschen des Niederschlages die Filtrate auf ein kleines Volumen eindampft, längere Zeit stehen lässt und durch ein kleines Filter giesst, um das gelöst gebliebene Baryumsulfat zu sammeln. Die vereinigten Niederschläge müssen dann erst entsprechend der Vorschrift von Fresenius²⁾ oder Th. W. Richards³⁾ gereinigt werden.

Wenn man ohne Anwendung der oben angeführten Vorsichtsmaassregeln und Reinigungsverfahren trotzdem brauchbare Resultate erhält, so rührt dies von dem Umstande her, dass der von der Einschliessung durch Baryumchlorid herrührende Fehler manchmal den durch die Löslichkeit des Sulfats verursachten aufwiegt. Eine Methode aber, die durch Compensation vorhandener Fehler unter Umständen richtige Resultate liefert, kann wohl nicht als wissenschaftlich genaue Methode angesehen werden.

Weit complicirter gestalten sich die Verhältnisse bei der Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen⁴⁾. Das Ergebniss der Studien über die Verbindungen, welche bei dieser unregelmässig

¹⁾ Vergl. Th. W. Richards, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 413—423.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 22.

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 423.

⁴⁾ Vergl. P. Jannasch, Journ. f. prakt. Chem, 39, 321—334; Küster und Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 424—444.