

### 206. F. Willy Hinrichsen: Über die Bestimmung von Aluminium in Silicaten.

(Nach Versuchen von E. Kedesdy, V. Rodt und F. Thomas.)

[Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde.]

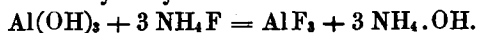
(Vorgetragen von Hrn. F. W. Hinrichsen in der Sitzung am 11. März; eingegangen am 25. März 1907.)

Zum Aufschluß von Silicaten wird häufig das Schwefelsäure-Flußsäure-Verfahren benutzt, bei welchem die Kieselsäure als Siliciumfluorid verflüchtigt wird. Diese Art des Aufschlusses muß angewandt werden, sobald es sich darum handelt, auch Alkalien in dem Mineral zu bestimmen, wenn also die Verwendung von Natrium-Kalium-Carbonat usw. unstatthaft ist. Gelegentlich der Ermittlung des Aluminiumgehalts in feuerfesten Steinen stellte sich nun heraus, daß bei der Fällung der Tonerde mit Ammoniak nach erfolgtem Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure stets kleinere Zahlen erhalten wurden als bei Verwendung von Natrium-Kalium-Carbonat, und zwar wichen die Werte für den Tonerdegehalt bei einem Gesamtgehalt von etwa 30 % bis zu etwa 10 % von einander ab. Der Verlust betrug demnach bis zu etwa 30 % des Wertes.

Zur Erklärung dieser Fehler lag die Annahme nahe, daß vielleicht das Aluminium durch die Flußsäure in Fluorid übergeführt würde und letzteres flüchtig sei, wenn auch bei der angewandten niedrigen Temperatur (Abrauchen der Schwefelsäure) nicht sehr große Verluste auf diesem Wege zu erwarten waren. In der Tat zeigte sich bei der Behandlung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd mit Flußsäure, Eindampfen und Glühen in bedecktem Tiegel zwar ein etwas kleinerer Wert, als der angewandten Menge Tonerde entsprach, jedoch betrug die Abweichungen von der Theorie im Höchsthalle noch nicht 4 % des Wertes, trotzdem der Tiegel auf dem Gebläse stark geglüht worden war. Die Wände des Tiegels wiesen nach dem Glühen einen weißen Beschlag auf, indem vermutlich znnächst etwas Aluminiumfluorid herausublimiert worden war, das in der Hitze durch den Sauerstoff der Luft in Oxyd übergeführt wurde.

Da die etwaigen Verluste an Aluminiumfluorid bei den beim Abrauchen der Schwefelsäure innegehaltenen Wärmegraden noch wesentlich kleiner sind, zumal wenn statt des gefällten Aluminiumhydroxyds geglühte Tonerde verwandt wird, welche nur zum geringen Teile sich mit Flußsäure umsetzt, muß noch eine andere, wesentlichere Fehlerquelle bei der Fällung der Tonerde nach dem Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure in Betracht kommen. Eine Andeutung hierfür lag in der Beobachtung vor, daß die letzten Reste der Flußsäure von der Schwefelsäure bei Gegenwart von Tonerde äußerst hartnäckig

zurückgehalten werden, selbst wenn reichliche Entwicklung von Schwefeltrioxyd stattfindet. Bringt man nämlich zu einer solchen bereits erhitzten Lösung etwas Wasser und erwärmt von neuem, so wird ein darüber gehaltenes Uhrglas stets noch angeätzt. Infolgedessen lag der Gedanke nahe, daß im weiteren Verlauf der Analyse beim Hinzufügen von Ammoniak zur Fällung der Tonerde etwas Fluorammonium sich bilden könnte. Dieses Salz könnte dann möglicherweise auf Aluminiumhydroxyd lösend wirken im Sinne der Gleichung:



Es müßte demnach im Falle der Abscheidung der Tonerde bei Gegenwart von Fluor ein ähnliches Gleichgewicht sich einstellen wie bei der Fällung des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorionen nach der Gleichung:



In der Tat zeigte sich, daß beim Versetzen einer mit Flußsäure angesäuerten Lösung von Aluminiumsulfat mit Ammoniak in der Hitze überhaupt kein Niederschlag entstand und erst beim Abkühlen eine krystallinische Fällung erhalten wurde. Die Krystalle bestanden nicht aus Hydroxyd, sondern, wie die Analyse ergab, aus einem Doppelsalz von Ammonium-Aluminium-Fluorid,  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$ , das mithin dem Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  entspricht.

Ber.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  26.1,  $\text{NH}_4$  27.7.

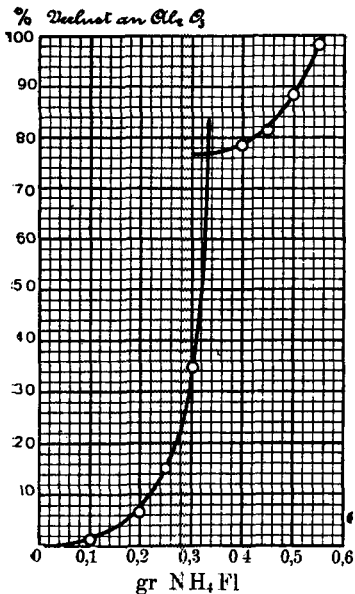
Gef. » 25.7, » 28.3.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist darauf zurückzuführen, daß das Doppelsalz durch Behandeln mit Alkohol gereinigt wurde und hierbei wohl nicht vollständig von einer geringen Menge Ammoniumfluorid befreit werden konnte. Nunmehr handelte es sich zunächst darum, die Beeinflussung der Tonerdefällung durch Fluorammonium näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine abgemessene Menge einer Aluminiumsulfatlösung von bekanntem Gehalte auf Zusatz wechselnder Mengen Fluorammonium mit soviel Ammoniak versetzt, daß gerade Rotfärbung der als Indicator zugesetzten Rosolsäure eintrat. Das gefällte Aluminiumhydroxyd wurde abfiltriert, geglüht und gewogen. Durch Subtraktion der gefundenen Tonerde von der angewandten Menge ergibt sich der »Verlust«, der dann noch auf Prozente der angewandten Substanz umgerechnet wurde. Es ergab sich ein Ansteigen des »Verlustes« mit zunehmendem Fluorammoniumgehalt derart, daß bei einer Menge von 0.6 g Fluorammonium aus einer Lösung von 0.1566 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gar keine Fällung mehr erhalten wurde. Die Genauigkeit der bei diesen ersten Versuchen gefundenen Werte ist nicht sehr groß, da zumal bei höheren Fluorammoniumzusätzen leicht beim Abkühlen der Lösung sich etwas von dem erwähnten Doppelsalze mit ausscheidet, das durch Auswaschen

nicht leicht vom Filter entfernt werden kann. Dieses Doppelsalz geht naturgemäß beim Glühen ebenfalls in Aluminiumoxyd über. Der Gehalt an Tonerde wird daher etwas größer, der »Verlust« also kleiner gefunden, als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Infolgedessen wurde zur genauen Feststellung der Abhängigkeit der Fällung des Aluminiums vom Fluorammoniumzusatz eine neue Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher besonderer Wert auf heißes Fällern und schnelles Filtrieren der Lösung gelegt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nummer des Versuchs	Angewandte Menge $\text{Al}_2\text{O}_3$ g	Zugesetzte Menge $\text{NH}_4\text{F}$ g	Gefundene Menge $\text{Al}_2\text{O}_3$ g	Verlust an $\text{Al}_2\text{O}_3$ g	Verlust in Prozenten angewandter Tonerde
1.	0.1398	0	0.1398	0	0
2.	0.1398	0.100	0.1378	0.0020	1.4
3.	0.1398	0.200	0.1312	0.0086	6.1
4.	0.1398	0.250	0.1179	0.0219	15.7
5.	0.1398	0.300	0.0910	0.0488	34.9
6.	0.1398	0.400	0.0302	0.1096	78.4
7.	0.1398	0.450	0.0256	0.1142	81.7
8.	0.1398	0.500	0.0167	0.1231	88.5
9.	0.1398	0.550	0.0024	0.1374	98.2
10.	0.1398	0.600	0	0.1398	100



Stellt man diese Zahlen in einem Schaubilde dar, indem man die Verluste an Tonerde als Ordinaten, die Fluorammoniumzusätze als Abszissen einträgt, so ergeben sich zwei einander schneidende Schaulinien. (Siehe die Abbildung.)

Das Auftreten von zwei verschiedenen Kurven dürfte darin seine Erklärung finden, daß bei niedrigen Gehalten an Fluorammonium als Umsetzungsprodukt Aluminiumfluorid, bei höheren das Doppelsalz erscheint. Hierfür spricht, daß der Schnittpunkt der beiden Schaulinien nach der Zeichnung bei etwa 0.33 g  $\text{NH}_4\text{F}$  liegt, während sich unter den gegebenen Bedingungen für das Verhältnis  $\text{AlF}_3 : 3 \text{NH}_4\text{F}$  0.31 g berechnet.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, daß tatsächlich die quantitative Fällung von Aluminiumhydroxyd durch die Gegenwart von Fluorammonium beeinträchtigt wird. Es erhebt sich nun die Frage, ob die von der Schwefelsäure beim Anschluß mit Flußsäure zurückgehaltenen Mengen Fluor in der Tat so groß sind, daß die erheblichen Fehler bei der anfänglich erwähnten Aluminiumbestimmung in feuerfesten Steinen in der Anwesenheit entsprechender Mengen von Fluorammonium ihre Erklärung finden können. Zur Entscheidung dieser Frage wurden abgemessene Mengen Schwefelsäure und Flußsäure in Gegenwart wechselnder Mengen Tonerde bis zum Entweichen von weißen Dämpfen erhitzt und in der zurückbleibenden Flüssigkeit der Fluorgehalt nach dem Verfahren bestimmt, das früher gelegentlich der Fluorbestimmung in Aachener Thermalwässern ausgearbeitet worden war und in diesen »Berichten« beschrieben<sup>1)</sup> wurde. Dieses Verfahren beruht auf der Verflüchtigung des Fluors mittels Kieselsäure als Siliciumfluorid und der Titration der beim Zersetzen des Siliciumfluorids mit Wasser entstehenden Kieselfluorwasserstoffsäure. Hierbei ergaben sich z. B. bei Verwendung von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Flußsäure (40-proz.) die folgenden Zahlen:

Angew.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1590 g, 0.3180 g. Gef. Fluor 0.074 g, 0.135 g.

Wie aus den zahlreich ausgeführten Versuchen hervorgeht, hängt die Menge des zurückgehaltenen Fluors in hohem Grade von der Art der Erhitzung ab. Bei starkem allseitigem Erhitzen, z. B. im Trockenturm, wodurch also auch die Wände des Tiegels andauernd heiß gehalten werden, wird nämlich zuerst sublimierendes Aluminiumfluorid durch den Sauerstoff der Luft in Oxyd verwandelt und kann daher beim späteren Versetzen der Lösung mit Ammoniak nicht mehr Ammoniumfluorid bilden. Daher wird der Verlust an Tonerde bei allseitigem Erhitzen während des Aufschlusses kleiner sein, als wenn die Erwärmung nur von unten erfolgt, so daß das an den Wänden befindliche Aluminiumfluorid nicht in Oxyd umgewandelt wird. Immerhin ergibt ein Vergleich der zurückgehaltenen Mengen Fluor (auf Fluorammonium umgerechnet) mit den Zahlen der vorher angeführten Tabelle, daß leicht recht erhebliche Fehler bei der Aluminiumbestimmung nach dem Anschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure vorkommen können. Dies gilt namentlich für Analysen von Mineralien, die neben viel Tonerde auch Alkalien enthalten. Daß bisher bei derartigen Mineralanalysen die besprochene Fehlerquelle noch nicht bemerkt worden ist, dürfte daher rühren, daß es im allgemeinen wohl nur darauf ankam, die Gesamtanalyse auszuführen. Ein Verlust an

---

<sup>1)</sup> N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen, diese Berichte **39**, 2609 [1906].

Aluminiumoxyd mußte dann aber als Mehrbetrag bei den Alkalien zum Vorschein kommen, so daß die Analyse trotz des Fehlers auf 100% stimmende Zahlen liefern konnte, zumal das Atomgewicht des Aluminiums sehr nahe bei denen des Natriums und Kaliums liegt.

Auf Grund der angeführten Versuche empfiehlt es sich, den Aufschluß mittels Schwefelsäure und Flußsäure bei der Untersuchung von Silicaten nach Möglichkeit zu vermeiden. Falls bei Anwesenheit von Alkalien seine Anwendung unerläßlich ist, muß jedenfalls die Schwefelsäure vollständig eingedampft und der Rückstand schwach geglüht werden, damit man vor der Fortführung der Analyse sicher alles Fluor entfernt hat.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse in dem System Aluminiumhydroxyd-Ammoniumfluorid wird von dem Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus fortgeführt, ebenso die Ermittlung der Bildungsverhältnisse des Doppelsalzes  $(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6$ .

Die ausführlichen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand werden demnächst in den »Mitteilungen des Königl. Materialprüfungsamtes zu Berlin« erscheinen.

Groß-Lichterfelde bei Berlin.

## 207. Emil Fischer: Vorkommen von *l*-Serin in der Seide.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Obschon das Serin aus den Proteinen bisher nur als Racemkörper isoliert werden konnte, durfte man nach Analogie mit den anderen Aminosäuren doch annehmen, daß es ursprünglich darin als optisch-aktive Form enthalten sei, und daß die Racemisierung erst bei der Hydrolyse und Isolierung stattfinde. Wie bei der Beschreibung der aktiven Serine<sup>1)</sup> schon kurz mitgeteilt wurde, ist es nun gelungen, aus den Spaltprodukten der Seide bei der Trennung mittels der Ester ein optisch-aktives Produkt zu isolieren, das die Zusammensetzung des Serinanhydrids hat und mit einem synthetisch gewonnenen *l*-Serinanhydrid identifiziert werden konnte. Dieser Körper entsteht zweifelsohne aus dem Ester des *l*-Serins, und damit ist für letzteres das Vorkommen in der Seide bewiesen. Daß man diese aktive Form bisher übersehen hat, erklärt sich durch ihre viel größere Löslichkeit in Wasser. Infolgedessen bleibt sie bei der Isolierung des racemi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2942 [1906].